{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1880 . Juli-Dez..

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 2

1880

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France



PAUL MENDELSSOHN BARTHOLDY.

geb. am 18 Januar 1841.

gest. am 17 Februar 1880.

CPmg

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

DREIZEHNTER JAHRGANG.

JULI-DECEMBER.

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.

Ausgeschieden
Hessische Landes- und
Hochschulbibliothek
Darmstadt

Sitzung vom 12. Juli 1880.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst Hrn. Professor E. Schöne aus Moskau als auswärtiges Mitglied.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

E. Fleitmann, Iserlohn;
Karl Buch, Dr. Albert Weller, } Heidelberg;
Dr. G. Daumelandt, Stettin;
Dr. Alexander Martinoff, Y. B. Drewsen, } München;
N. Wolf, Genf;
Arthur Weinberg, Leo Hoffmann, } München;
Carl Schoeller, Düren;
Dr. H. Kemperdick, K. Elbs, L. Stüsser, A. Becker, M. Albersheim, Ch. Bottler, } Freiburg i./B.;
Dr. J. Munier, Amsterdam;
Oscar Schulz, Berlin;
Dr. H. Meyer, Strassburg i./E.;
Richard Röschlau, Mannheim;
Dr. Ernst Zickendraht, Moskau;
Dr. C. Virchow, Berlin, Blumenthalstrasse 16.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Aristides Březina, Privat-Docent, Custos am k. k. Hof-Mineralien-Cabinet, Wien VII, Siebensternstrasse 25 (durch L. v. Barth und H. Weidel);

Karl Poznanski, Zürich, Oberstrass 91 (durch G. Lunge und K. Heumann);

Charles A. Mohr, Assistent Professor of Chemistry in the Medical College, Alabama, U. S. A. (durch L. Dudley und W. Clarke);

Felix Binder, École de Chimie, Mülhausen i./E.
Edouard Vicari, Agno Tessin (Schweiz)
Hans Hüssy, Safenwyl bei Aarau (Schweiz)
Henri Schulz, p. Adr.: Julius Schulz, Moscau
Hugo Rave, Münster i./W., Gasstrasse 7
Pietro Venzaghi, Butto Arsizio [Lombardei]
(durch E. Nölting und G. v. Bechi);

Wilhelm Petri, Bonn, Bonner Thalweg (durch R. Anschütz und L. Claisen);

Dr. Hugo Schulz, Privat-Docent der Pharmakologie, Bonn (durch dieselben);

Dr. jur. Joh. Hundhausen, München, Laborat. der Akademie der Wissenschaften
Alfred Gros, Bruchsal in Baden,
Joseph Müller, Aschaffenburg in Bayern
(durch O. Fischer und F. Tiemann);

Frdr. H. Hans Müller, Sebastianstrasse 23 III.,
Siegfried Ruhemann, Koppenplatz 8 II.,
Berlin (durch F. Tiemann und P. Koppe).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

360. Auerbach, G. Das Anthracen und seine Derivate. 2. Auflage. Braunschweig 1880. (Verf.)
861. Ross, W. A. Alphabetical manual of blowpipe analysis. London 1880. (Verf.)
862. v. Richter, V. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 4. Auflage. St. Petersburg 1880. (Verf.) — In russischer Sprache.
1037. Campani, G. e D. Bizzarri. Sugli ippurati di isobutile e di butile normale. Sep.-Abdr. (Verf.)
1088. Bodenbender, H. und E. Ihlée. Studien über die Formen des in der Melasse wie den Produkten der Elution und im Rübensaft enthaltenen Stickstoffs nebst Analysen des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Zuckerkalks. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Mittheilungen.

337. S. Tanatar: Trioxymaleïnsäure.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In No. XII, 2293 dieser Berichte habe ich die durch Oxydation der Fumarsäure entstehende Bioxyfumarsäure und ihre Derivate beschrieben. Die Oxydation der Maleïnsäure und die dabei entstehende, drei Atome Sauerstoff mehr enthaltende Säure, $C_4H_4O_7$, die ich „Trioxymaleïnsäure“ nenne, wird der Gegenstand dieser Mittheilung sein.

Rohe Maleïnsäure wurde durch rasche Destillation der Aepfelsäure in kleinen Retorten dargestellt. Zur Reinigung wurde die rohe, trockene Säure noch einmal destillirt. Es geht mit Maleïnsäureanhydrid immer eine kleine Menge Fumarsäure über, die durch wiederholtes Lösen der Säuren in kaltem Wasser und Abdampfen beseitigt werden kann.

Die Oxydation der Maleïnsäure bewirkte ich mit demselben Reagens und ebenso, wie die Oxydation der Fumarsäure; es wurde nämlich zur abgekühlten, verdünnten Lösung des maleïnsauren Kalis allmälig in kleinen Portionen übermangansaures Kali in verdünnter, wässriger Lösung zugegossen. Es ist ausdrücklich zu bemerken, dass übermangansaures Kali auf Maleïnsäure heftiger einwirkt, als auf Fumarsäure. Daher ist es nicht möglich, bei der Oxydation der Maleïnsäure in der Kälte gesättigte Lösungen des Oxydationsmittels zu gebrauchen, sondern man muss solche Lösungen noch mit 2—3 Volumina Wasser verdünnen, sonst entsteht fast nur Oxalsäure. Ebenso muss man für gute Abkühlung und sorgfältiges Umrühren Sorge tragen. Auf ein Theil Maleïnsäure gebraucht man 2—2½ Theile übermangansaures Kali.

Nachdem die Oxydation beendigt ist, erwärmt man die Mischung auf dem Wasserbade, damit das gebildete Manganhyperoxyd sich besser absetzt, filtrirt die alkalische Lösung und säuert dann mit Essigsäure an. Es ist rathsam die Hälfte des Wassers abzudampfen, um die Lösung concentrirter zu bekommen. Wenn man jetzt zur heissen Lösung essigsauren Kalk zusetzt und nach kurzer Zeit kochend heiss filtrirt, so scheidet sich nach dem Abkühlen des Filtrates das Kalksalz der Trioxymaleïnsäure in deutlich krystallinischer Form aus. Man muss bis zur vollständigen Abscheidung einige Tage warten. Auf dem Filter bleibt oxalsaurer Kalk nebst einer je nach Umständen wechselnden Menge trioxymaleïnsauren Kalkes. Falls die Menge des letzteren beträchtlich sein sollte, was schon eine Calciumbestimmung zeigt, so

kocht man das Gemisch der Calciumsalze noch einmal mit dem Filtrate ab, das trioxymaleïnsauren Kalk abgeschieden hat.

Es gelingt die Trennung der beiden Säuren auch, wenn man zur kalten Lösung der Kaliumsalze essigsauren Kalk zusetzt und nach einer halben Stunde filtrirt. Es wird nämlich das Kalksalz der Tryoxymaleïnsäure in der Kälte nicht gleich gefällt, sondern erst nach einigen Stunden oder nach dem Erwärmen und Erkaltenlassen. Jedenfalls lässt sich das Calciumsalz dieser Säure durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser sehr rein bekommen.

Zuerst schlug ich noch einen anderen Weg zur Abscheidung der Trioxymaleïnsäure ein, der aber nicht so sicher ist. Wenn man nach dem Absetzen des oxalsauren Kalkes in der Kälte zum Filtrate essigsaures Blei zusetzt, so fallen gleich die Bleisalze der Trioxymaleïnsäure und Maleïnsäure nieder. Aus den Bleisalzen werden durch Schwefelwasserstoff die freien Säuren abgeschieden, fast bis zur Trockne abgedampft, und die Maleïnsäure mit Aether ausgezogen.

Das Kalksalz kann auch durch Kochen mit Pottasche leicht in Kalisalz, dann in Bleisalz übergeführt und daraus die reine, freie Säure abgeschieden werden.

Die Trioxymaleïnsäure bleibt beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen auf dem Wasserbade als eine farblose, dickflüssige, sehr saure Flüssigkeit, die unter dem Exsiccator nach einigen Tagen theilweise erstarrt, aber nicht vollständig fest wird. Beim Trocknen im Luftbade bei 110° C. schmilzt sie zuerst zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, nachher verliert sie Wasser, bläht sich auf und stellt endlich eine weiche, teigartige, blasige Masse dar, die nach dem Erkalten fest, amorph, glasartig spröde ist und sich leicht pulvern lässt.

Bei 110° C. schmilzt dies Pulver wieder zu einer halbflüssigen Masse zusammen, bläht sich aber nicht mehr und verliert kein Wasser. Bei 180° C. fängt die Masse wieder an sich zu blähen und zersetzt sich.

Die bei 110° C. getrocknete Säure löst sich ausnehmend leicht in Wasser, schwer in heissem Alkohol und kaum in Aether. Sie bildet nicht ein in kaltem Wasser schwer lösliches, saures Kalisalz; die Lösung des neutralen Kalisalzes giebt Niederschläge nach einiger Zeit mit salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Zink und schwefelsaurem Cadmium. In ziemlich concentrirten Lösungen des trioxymaleïnsauren Kaliums bewirkt Chlorbaryum einen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist. Durch Chlorstrontium und Chlorbaryum werden die entsprechenden Salze der Trioxymaleïnsäure in der Kälte nur nach einigen Tagen oder aus concentrirten Lösungen gleich gefällt. Im letzteren Falle lösen sich die frischen Niederschläge in mehr Wasser. Beim Erwärmen fallen die Calcium- und Strontiumsalze gleich nieder und lösen sich dann theilweise (oder vollständig,

wenn man hinreichend verdünnte Flüssigkeiten anwendet) beim Kochen. Die Zusammensetzung und das Aussehen des aus heisser Lösung gefällten und aus concentrirter, kalter Lösung gefällten Kalksalzes sind dieselben. Vielleicht unterscheiden sie sich durch den Gehalt von Krystallwasser bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° C. aber enthalten beide gleichviel Krystallwasser.

Das saure, sowie das neutrale Kalisalz der Trioxymaleïnsäure ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt nicht, sondern bleibt beim Abdampfen seiner Lösung als gummöse Masse zurück.

Das Baryumsalz ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 110° C. kein Krystallwasser enthalten.

1) 0.559 g des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben 0.439 g $BaSO_4$ = 46.15 pCt. Ba.

2) 1.741 g desselben Salzes hinterliessen beim Verbrennen 1.154 g $BaCO_3$ = 66.28 pCt.

3) 0.685 g desselben Salzes hinterliessen 0.453 g $BaCO_3$ = 66.13 pCt.

Trioxymaleïnsaurer Baryt von der Formel $C_4H_2BaO_7$ muss 45.81 pCt. Ba enthalten und 65.88 pCt. $BaCO_3$ hinterlassen.

Das Calciumsalz krystallisirt auch in rhombischen Prismen, enthält aber bei 100° C. zwei Aequivalente Wasser, die erst bei 170° C. fortgehen.

1) 0.3309 g bei 170° C. getrockneten Salzes hinterliessen beim Verbrennen 0.091 g CaO = 27.50 pCt.

2) 0.843 g desselben Salzes hinterliessen 0.234 g CaO = 27.59 pCt.

3) 0.216 g desselben Salzes hinterliessen 0.0605 g CaO = 28.0 pCt.

4) 0.541 g desselben Salzes hinterliessen 0.152 g CaO = 28.09 pCt.

Trioxymaleïnsaurer Kalz ($C_4H_2CaO_7$) muss theoretisch 27.72 pCt. Calciumoxyd hinterlassen. Die ersten zwei Bestimmungen sind mit dem in der Kälte gefällten Salze, die letzten zwei mit dem aus heisser Lösung gefällten ausgeführt.

Die Verbrennung desselben Salzes mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali gab folgende Resultate:

1) 0.2396 g Substanz gaben 0.21 g CO_2 = 0.05727 g C = 23.90 pCt. und 0.0308 g H_2O = 0.003422 g H = 1.42 pCt.

2) 0.4616 g Substanz gaben 0.401 g CO_2 = 0.1093636 g C = 23.09 pCt. und 0.057 g H_2O = 0.0063333 g H = 1.37 pCt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet ($C_4H_2CaO_7$)
C	23.90 pCt.	23.69 pCt.	23.76 pCt.
H	1.42 -	1.37 -	0.99 -

Das Zinksalz der Trioxymaleïnsäure ist sehr wenig in Wasser löslich und bildet durchsichtige, glänzende, gut ausgebildete, rhombische

Prismen. Bei 100° C. enthält das Salz noch zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 165° C. fortgehen.

1) 0.519 g dieses bei 100° C. getrockneten Salzes verloren bei 165° C. 0.0719 g Wasser = 13.85 pCt.; das Salz von der Zusammensetzung $C_4H_2ZnO_7 + 2H_2O$ muss 13.68 pCt. Wasser enthalten.

2) 0.4471 g entwässerten (bei 165° C. getrockneten) Salzes ergaben 0.159 g Zinkoxyd = 35.56 pCt.; die Theorie erfordert 35.68 pCt. ZnO.

3) 0.463 g desselben, kein Krystallwasser mehr enthaltenden Salzes gaben nach der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.356 g CO_2 = 0.0970909 g C = 20.97 pCt. und 0.047 g H_2O = 0.005222 g H = 1.12 pCt.

	Gefunden	Berechnet
C	20.97 pCt.	21.14 pCt.
H	1.12 -	0.88 -

Das Silbersalz der Trioxymaleïnsäure bildet einen weissen, scheinbar amorphen Niederschlag, der beträchtlich in Wasser löslich ist und am Lichte sich bald schwärzt. Bei vorsichtigem Erhitzen zersetzt er sich, ohne zu verpuffen.

1) 0.341 g bei 100° C. getrockneten Silbersales ergaben beim Verbrennen 0.1955 g reines Silber = 57.33 pCt.

2) 0.207 g desselben Salzes ergaben 0.158 g AgCl, was dem Gehalte von 57.43 pCt. Silber entspricht.

3) 0.57 g desselben Salzes gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd 0.253 g CO_2 = 0.069 g C = 12.1 pCt. und 0.059 g H_2O = 0.006555 g H = 1.15 pCt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Ag	57.33 pCt.	57.43 pCt.	— pCt.	57.14 pCt.
C	—	—	12.1 -	12.69 -
H	—	—	1.15 -	0.52 -

Das Cadmiumsalz der Trioxymaleïnsäure krystallisirt aus heissem Wasser auch in rhombischen Prismen. Schwefelwasserstoffgas scheidet daraus die freie Säure ab.

1) 0.742 g bei 120° C. getrockneten Salzes ergaben 0.345 g CdO = 46.48 pCt., die Theorie erfordert für das wasserfreie Salz 46.71 pCt. CdO.

Den Aethyläther der Trioxymaleïnsäure habe ich, ebenso wie den Aether der Bioxyfumarsäure, durch Einwirken von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure dargestellt. Er stellt eine sehr dickflüssige (von Consistenz des Honigs), farblose, angenehm, aber schwach riechende Flüssigkeit dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0.653 g Aether gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd 1.039 g CO_2 = 0.2833636 g C = 43.39 pCt. und 0.352 g H_2O = 0.0391111 g H = 5.98 pCt. H.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2(C_2H_5)_2O_7$
C	43.39 pCt.	43.63 pCt.
H	5.98 -	5.45 -

Durch Einwirkung von Chloracetyl auf diesen Diäthyläther wurde der Diacetyläther der Trioxymaleïnsäure dargestellt. Nach der zwei Stunden dauernden Einwirkung (zuletzt unter Erhitzen in zugeschmolzener Röhre) wurde der Ueberschuss von Chloracetyl abgedampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das Diacetylderivat des Aethers der Trioxymaleïnsäure bleibt als eine sehr dickflüssige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück, die nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrt. Die Krystallisation beginnt aus einem Punkte und verbreitet sich dann rasch über die ganze Masse. Es besteht dann die Masse aus langen, biegsamen, seideglänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt des festen Diacetyläthers liegt bei 48° C. Nach dem Schmelzen erstarrt er nicht bald wieder. Obgleich ich den Siedepunkt dieses schönen Körpers nicht bestimmt habe, kann ich doch nach einigen Versuchen mit kleinen Quantitäten aussagen, dass er unzersetzt flüchtig ist.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Resultate:

1) 0.473 g Substanz gaben nach dem Verbrennen mit chromsaurem Blei 0.821 g CO_2 = 0.223909 g C = 47.33 pCt. und 0.227 g H_2O = 0.0252222 g H = 5.33 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O)_2O_7$
C	47.33 pCt.	47.36 pCt.
H	5.33 -	5.26 -

Dass dieser Körper zweimal die Gruppe Acetyl enthält, wurde durch einen quantitativen Versuch ermittelt.

2.95 g Substanz wurden durch Kalilauge zersetzt, dann mit Salzsäure im Ueberschusse angesäuert und bis zur Trockne destillirt. Das Destillat wurde mit Silberoxyd gesättigt, kochend heiss filtrirt und so lange mit kochendem Wasser gewaschen, bis es kein Silbersalz mehr löste. Nach dem Abdampfen des Filtrats blieben 3.05 g eines Silbersalzes zurück, das sich als essigsaures Silber erwies. Eine Silberbestimmung in diesem Salze bestätigte es ebenfalls.

0.580 g Salz ergaben 0.376 g Silber = 64.82 pCt.; essigsaures Silber enthält theoretisch 64.67 pCt. Ag.

2.95 g Diacetyläther der Trioxymaleïnsäure müssen theoretisch 3.208 g essigsaures Silber ergeben, es sind also 95.07 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Trioxymaleïnsäure enthält also zwei Hydroxylgruppen. Dass unter gleichen Umständen Fumarsäure zwei Atome Sauerstoff, Maleïnsäure dagegen drei Atome Sauerstoff fixirt, scheint dafür zu sprechen, dass Maleïnsäure, wie Hr. Fittig annimmt, ein Atom Kohlenstoff mit zwei

freien Affinitäten enthält. Das Verhalten dieser Säuren bei der Oxydation spricht entschieden gegen die Vermuthung des Hrn. Anschütz, dass die Lagerungsformeln des Hrn. Fittig für diese Säuren umgetauscht werden sollen.

Wenn wir die von Fittig angenommenen Lagerungsformeln gebrauchen, so wird die Constitution der Bioxyfumarsäure und Trioxymaleïnsäure durch folgende Formeln ausgedrückt:

$COOH\cdots CH=CH\cdots COOH$	$COOH\cdots CH_2\cdots \overset{II}{C}\cdots COOH$
Fumarsäure	Maleïnsäure
$COOH\cdots COH=COH\cdots COOH$	$COOH\cdots C(OH)_2\cdots CO\cdots COOH$
Bioxyfumarsäure	Trioxymaleïnsäure.

Es stellt also die Trioxymaleïnsäure ein Beispiel der Bindung von zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom dar.

Gegen die Formeln des Hrn. Fittig spricht aber die Entstehung der Maleïnsäure aus α-Bromacrylsäure (wie ich diese Berichte XII, 1563 beschrieben habe) und überdies der Umstand, dass die Vermuthung des Hrn. Fittig, die aus Tribrombernsteinsäure von Hrn. Bourgoin erhaltene Bioxymaleïnsäure sei Bioxyfumarsäure, sich nicht bewährt hat.

Odessa, $\frac{15.}{27.}$ Juni. Universitätslaboratorium.

---

338. Julius Thomsen: Ueber Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Isomerie in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe kann nach der üblichen Theorie derselben aus zwei Ursachen entspringen, erstens aus einer verschiedenen Gruppirung der Kohlenstoffatome, zweitens aus einer ungleichen Bindung derselben.

In der Gruppe der Paraffine ist nur die erste Art von Isomerie möglich, indem alle Kohlenstoffatome sich gegenseitig nur mit einer Valenz binden, und Isomerien entstehen nur dann, wenn Kohlenstoffatome von mehr als zwei anderen derartigen Atomen gebunden werden; die Anzahl der einfach gebundenen Kohlenstoffpaare, oder der einfachen Valenzen in den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ ist demnach stets $n-1$.

In der Gruppe der Olefine kann aber bekanntlich auch die zweite Art von Isomerie eintreten, indem der Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n}$ entweder n-einfache Bindungen oder $n-2$-einfache und eine doppelte Bindung enthalten kann (wir werden nämlich hier stets die Kohlenwasserstoffe als gesättigte Verbindungen ansehen); in dem

ersten Falle bilden die Kohlenstoffatome eine offene, im zweiten Falle eine geschlossene Kette, z. B. — c = c — c und — c — c — c —.

Wie die Olefine, verhalten sich bekanntlich alle wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe, die Homologen des Acetylens, das Benzol u. s. w.

Wir werden nun untersuchen, in wiefern die von mir in einer vorhergehenden Mittheilung entwickelte Theorie der Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus ihren Elementen zur Feststellung der Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe beitragen kann.

Nach der entwickelten Theorie wird die Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2m} aus Kohlenstoff und gasförmigen Wasserstoff bei constantem Volumen durch die Formel:

$$(C_n, H_{2m}) = -nd + 2mq + xv_1 + yv_2 + zv_3$$

ausgedrückt, indem d die Dissociationswärme des Kohlenstoffs bezeichnet, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 12 Gewichtseinheiten (1 Atom) Kohlenstoff in den gasförmigen, dissociirten Zustand zu versetzen; 2q bezeichnet die Wärmemenge bei der Verbindung von einem Molekül Wasserstoff mit einem gasförmigen Kohlenstoffatom, x, y und z die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen. Die in der genannten Mittheilung besprochenen Versuche haben folgende Werthe gegeben:

$$\begin{aligned} d &= 39200^c + \alpha \\ q &= 14687^c + \tfrac{1}{4}\alpha \\ v_1 &= 14805^c + \tfrac{1}{2}\alpha \\ v_2 &= 15033^c + \alpha \\ v_3 &= 688^c + \tfrac{3}{2}\alpha. \end{aligned}$$

α ist eine constante Grösse, deren Coëfficienten sich gegenseitig aufheben und desshalb aus der Hauptformel verschwinden. Da q, v_1 und v_2 fast denselben Werth haben, und da v_3 verschwindend klein ist, kann man approximativ die numerischen Werthe für q, v_1 und v_2 gleich gross setzen und zugleich v_3 als Null annehmen; man erhält dann nur 2 Constanten, nämlich:

$$\begin{aligned} d &= 38900^c \\ r = q = v_1 = v_2 &= 14570^c \\ v_3 &= 0, \end{aligned}$$

indem r den gemeinschaftlichen Werth von q, v_1 und v_2 bezeichnet. Es wird alsdann:

$$(C_n, H_{2m}) = -n \cdot 38900 + (2m + x + y)\ 14570^c.$$

Für die Paraffine wird alsdann die Bildungswärme

$$(C_n, H_{2n+2}) = n \cdot 4810^c + 14570^c,$$

d. h. für CH_4	19380^c,	gefunden	19570^c
C_2H_6	24190^c	-	24510^c
C_3H_8	29000^c	-	29950^c.

In den Olefinen können die Kohlenstoffatome in verschiedener Art gebunden sein; denn für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} kann man entweder n-einfache, oder n — 1-einfache und eine doppelte Bindung haben; dieses giebt für die beiden Gruppen von isomeren Körpern die Bildungswärme:

$$(C_n, H_{2n}) = \begin{cases} -nd + 2nr + nv_1 & = n.4810^c \\ -nd + 2nr + (n-2)\,v_1 + v_2 & = n.4810 - 14570^c, \end{cases}$$

d. h. um 14570° verschieden. Für Propylen wird die Bildungswärme, indem n = 3 ist,

entweder + 14430°
oder — 150°.

Nun giebt nach meinen besprochenen Versuchen das aus Isopropyljodid mittelst alkoholischer Kalilösung dargestellte Propylen eine Bildungswärme von

$$(C_3, H_6) = -400^c;$$

die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs ist demnach wie gewöhnlich angenommen

— c ⁝⁝ c — c und nicht — c — c — c —;

denn der letzten Formel würde + 14430° entsprechen.

Für die Acetylene tritt eben derselbe Unterschied zwischen den isomeren Verbindungen hervor, wenn diese verschiedenartige Bindungen enthalten. Drei Fälle sind möglich, nämlich:

$$(C_n, H_{2n-2}) = \begin{cases} -nd + (2n-2)\,r + (n-1)\,v_1 + v_2 \\ -nd + (2n-2)\,r + (n-3)\,v_1 + 2v_2 \\ -nd + (2n-2)\,r + (n-2)\,v_1 + v_3, \end{cases}$$

je nachdem die Bindung ist, z. B. für n = 3, in folgender Art:

— c ⁝⁝ c — c — oder c ⁝⁝ c = c oder c ≡ c — c

geschieht. Für die drei isomeren Kohlenwasserstoffe C_3H_4 wäre demnach die Bildungswärme

$$(C_3, H_4) = \begin{cases} 3.4810^c - 29140^c \\ 3.4810^c - 43710^c \\ 3.4810^c - 58280^c, \end{cases}$$

d. h. entweder — 14710° oder — 29283° oder — 43856°. Die Unterschiede in der Bildungswärme der isomeren Körper sind demnach hinlänglich gross zur Entscheidung der Frage über die Constitution. Ich habe das Allylen noch nicht untersucht; Hrn. Berthelot's Versuch giebt für die eine Modification — 38320°; falls der Versuch hinlänglich genau gewesen ist, hat Hr. Berthelot mit der dritten Modification gearbeitet; ich werde die Sache später untersuchen.

Die Isomeren des Benzols lassen sich in neun Hauptgruppen einordnen, je nach der Anzahl der ein-, zwei- und dreifachen Bindungen. Die Bildungswärme dieser Verbindungen enthält erstens den gemeinschaftlichen Theil — 6d + 6r, zweitens die Wärmetönung

der Bindung, nämlich (x + y)r, indem x und y die Anzahl der einfachen und doppelten Bindungen bezeichnet; der dreifachen Bindung entspricht nämlich die Wärmetönung Null.

In der folgenden Tafel sind diese 9 Gruppen durch ihre Bindungen angegeben, indem z die Anzahl der dreifachen Bindungen bezeichnet, und die Wärmetönung der Bindung der Kohlenstoffatome ist jeder Gruppe beigefügt.

x+y+z	x	y	z	(x+y)r
5	1	4	—	5r
5	2	2	1	4r
5	3	—	2	3r
6	3	3	—	6r
6	4	1	1	5r
7	5	2	—	7r
7	6	—	1	6r
8	7	1	-	8r
9	9	—	—	9r

Die 3 ersten Gruppen enthalten offene Ketten, indem die Anzahl der Bindungen nur 5 beträgt, die 7 letzten enthalten geschlossene Ketten. Unter allen 10 Gruppen kann für das Benzol nur die vierte und die zehnte Gruppirung gültig sein, wenn nur die bekannten 3 Isomerien $C_6 H_4 xy$ möglich sind, d. h. entweder 3 einfache und 3 zweifache, oder 9 einfache Bindungen. Die Bildungswärme dieser beiden Gruppen differirt um 3r, d. h. um 43710^c, und die Bildungswärme des Benzols würde sein

bei 3 ein- und 3 zweifachen Bindungen — 58560^c

„ 9 einfachen Bindungen dagegen — 14850^c.

Der Unterschied ist sehr gross und lässt sich leicht beobachten; die bisherigen Untersuchungen scheinen für die letztere Annahme, 9 einfache Bindungen der 6 Kohlenstoffatome, zu sprechen; ich werde die Frage bald näher untersuchen.

Aus dem Entwickelten geht hervor, dass, insofern die von mir entwickelte Theorie in ihren Resultaten mit den Thatsachen in Einklang sein möchte, es möglich sein wird auf thermochemischem Wege einen wesentlichen Beitrag zur Frage über die Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe in allen denjenigen Fällen zu geben, wo die Isomerie aus einer ungleich grossen Anzahl von Bindungen entspringt, d. h. das Molekül z. B. eine dreifache, oder eine zweifache und eine einfache, oder drei einfache Bindungen enthält.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1880.

339. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über Cyan und Cyanwasserstoff.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Versuche zur Messung der Verbrennungswärme des Cyans sind ganz in derselben Weise durchgeführt, wie diejenige mit den Kohlenwasserstoffen. Das Gewicht der gebildeten Kohlensäure wurde bestimmt; es betrug in den vier Versuchen von 1.6784 bis 2.7284 g; eine kleine, sich stets bildende Menge Stickstoffdioxyd war vorher mittelst einer Chromsäurelösung entfernt. Die Specialresultate der vier Versuche waren für 1 Molekül Cyan:

261230^c
261720^c
261340^c
260850^c

und der mittlere Werth giebt für die Verbrennungswärme des Cyans

$$(C_2N_2, O_4) = 261290^c.$$

Die von Hrn. Berthelot vor Kurzem gemachte Messung gab den Werth 262500^c, stimmt demnach bis auf 1210^c mit meiner Messung überein.

Da die Verbrennungswärme der amorphen Kohlenstoffe nach Favre und Silbermann zu 96960^c angenommen wird, wird die Wärmetönung bei der Bildung von gasförmigen Cyan aus amorphem Kohlenstoff

$$(C_2, N_2) = -67370^c$$

sowohl für constanten Druck, als für constantes Volumen.

Die Verbrennungswärme des gasförmigen Cyanwasserstoffs wurde ganz, wie diejenige des Cyans, gemessen. Condensirte, wasserfreie Cyanwasserstoffsäure wurde mittelst einer geringen Menge Stickstoff in den dampfförmigen Zustand versetzt, im Quecksilbergasometer aufgefangen und im Calorimeter mittelst Sauerstoff verbrannt. Vier Versuche, in welchen das Gewicht der gebildeten Kohlensäure von 1,0618 bis 1,7049 g betrug, gaben folgende Specialresultate für ein Molekül Cyanwasserstoffgas

158980^c
159560^c
159690^c
159780^c.

Die Verbrennungswärme des Cyanwasserstoffgases ist demnach

$$(CNH, O^4) = 159500^c;$$

sie war bis jetzt nicht direkt gemessen worden.

Die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs resultirt aus der folgenden Gleichung:

$$(C, O_2) + \tfrac{1}{2}(H_2, O) - (CNH, O^{\frac{1}{2}}) = (C, N, H)$$

und nach meinem Werth für $(H_2, O) = 68360^c$, wird dieselbe

$$(C, N, H) = -28360^c,$$

sowohl bei constantem Druck, als bei constantem Volumen.

Die Bildung von 1 Molekül gasförmigen Cyanwasserstoffs aus amorphem Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff ist demnach mit einer Wärmeabsorption von 28360° verbunden.

Hr. Berthelot hat die Wärmetönung bei der Zersetzung von Cyanwasserstoffsäure mittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure gemessen, wonach die Bildungswärme des gasförmigen Cyanwasserstoffs — 9740° sein sollte, während ich — 28360°, d. h. den dreifachen Werth gefunden habe. Da kein Zweifel bezüglich der Zuverlässigkeit der von mir aus der Verbrennungswärme des Cyanwasserstoffs abgeleiteten Bildungswärme desselben stattfinden kann, muss ich den von Hrn. Berthelot auf nassem Wege gemessenen Werth für die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs als völlig unbrauchbar erklären.

Da die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs um etwa 17600° geringer ist, als Hr. Berthelot angenommen hat, müssen auch die Folgerungen, welche der genannte Forscher aus seiner unrichtigen Zahl gezogen hat, eine bedeutende Aenderung erleiden. Es wird z. B. die Wärmetönung bei der Bildung von Cyanwasserstoff aus Cyan und Wasserstoff:

$$2(C, N, H) - (C_2, N_2) = 10650^c,$$

und nicht 48400°, welchen Werth Hr. Berthelot als Grundlage verschiedener Untersuchungen benutzt.

Die Bildung des Cyans und des Cyanwasserstoffs ist von einer starken Wärmeabsorption begleitet; unzweifelhaft stammt diese hauptsächlich aus der Dissociationswärme des Kohlenstoffs; setzen wir diese, wie vorher, zu 38900° für jedes Kohlenstoffatom, so würde die Bildungswärme den folgenden Werth erhalten:

für C_2N_2 10430°
- CNH 10540°.

Eine Zusammenstellung dieser Werthe mit den Bildungswerthen des Stickoxyds und des Ammoniaks ist in der folgenden Tafel enthalten, indem die Werthe für constantes Volumen und für alle Körper im gasförmigen Zustande gültig sind.

(N, H_3)	=	11340°	
(N, O)	=	−2.10787°	
$(N_2 C_2, H_2)$	=	10650°	
(N, C, H)	=	10540°	für gasförmigen Kohlenstoff.
(C_2, N_2)	=	10430°	

Ob diese Uebereinstimmung mehr als ein Zufall ist, werde ich später besprechen, wenn ich, nach Publication meiner Untersuchung über die Amine, die Constitution des Cyans und des Cyanwasserstoffs nach den entwickelten Principien discutiren werde; vorläufig begnüge ich mich damit, die Verbrennungs- und Bildungswärme des Cyans und des Cyanwasserstoffs festgestellt zu haben, nämlich:

	Verbrennungswärme	Bildungswärme
C_2N_2	261290^c	— 67370^c
CNH	159500^c	— 28360^c

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1880.

---

340. Gustav Andreoni: Ueber die Citronensäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Bull. d. soc. chim. (XXIII, 12, p. 546) befindet sich eine kurze Andeutung von Grimaux u. Adam über eine Synthese der Citronensäure aus symmetrischem Bichloraceton; da ich seit einiger Zeit gleichfalls mit dahin zielenden Arbeiten beschäftigt bin, so sehe ich mich dadurch genöthigt in Kürze über die vorläufigen Resultate meiner Versuche zu berichten, indem ich mir vorbehalte dieselben fortzusetzen, da der von mir eingeschlagene Weg ein von dem der Herren Grimaux u. Adam total verschiedener ist.

Ich ging nämlich von der Ansicht aus, eine Citronen- oder Isocitronensäure durch Einwirkung des Monobromessigsäureesters nach der folgenden Gleichung zu erhalten:

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{Br}\\ \\ \mathrm{Na}\end{array}\right| \begin{array}{l}\mathrm{CH_2.COOH} +\\ \\ \mathrm{CH.COOH}\\ \mathrm{C_2H_5OCH.COOH}\end{array}$$

Aus dem Aepfelsäurediäthylester, welcher bei einem Drucke einer Quecksilbersäule von 15 mm bei 128—131° siedet, wurde nach der Methode von Cohnen (diese Berichte XII, 653) der Triäthylester dargestellt. Dieser ist eine in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 118—120° bei einem Drucke von 15 mm siedet. Sie wurde, vollkommen trocken, in ätherischer Lösung mit der genau berechneten Menge (1 Mol.) Natrium behandelt. Dasselbe löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung auf, ein Beweis, dass die Reaktion nicht in

dem Sinne verläuft, wie bei der Darstellung des Acetessigäthers von Wislicenus.

Das anfangs gelbliche Reaktionsprodukt wird nach Verdunstung des Aethers als rothbraune Masse erhalten, welche der Einwirkung des Bromessigsäureäthers ausgesetzt wurde. Sie erhitzt sich dabei stark und verwandelt sich in eine halbflüssige Masse, welche der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen wurde. Das wasserhelle, flüssige Destillat wurde hierauf sogleich mit alkoholischer Kalilauge verseift, wobei sich jedoch keine Spur von Citronensäure bildete. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Fällung der Glycolsäure, welche sich nebenbei gebildet hatte, mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung wurde durch Behandlung mit Aether eine unkrystallisirbare, etwas fettartig riechende, saure Flüssigkeit erhalten, welche gleichfalls syrupartige, in Wasser ungemein leicht lösliche Baryt- und Bleisalze lieferte, mit deren Studium ich eben beschäftigt bin. Ich habe allen Grund zu vermuthen, dass diese Säure die Aethylcitronensäure ist, welche durch Kalilauge nicht vollständig verseifbar ist, wie diess ja auch bei der Aethylglycolsäure der Fall ist.

Rom, Istituto chimico deli Università.

---

341. Karl Zulkowsky: Verhalten der Stärke gegen Glycerin.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Ich habe vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass Stärke von heissem Glycerin mit Leichtigkeit gelöst und hierbei in die lösliche Modifikation übergeführt wird und auf dieses Verhalten eine Methode der Darstellung von löslicher Stärke gegründet, welche mit Angabe mehrerer Eigenschaften des Umwandlungsproduktes publicirt wurde [1]).

Vor Kurzem wurde von Horace Th. Brown und John Heron eine Monographie über Stärke in den Ann. Chem. Pharm. (199, 165) veröffentlicht, ohne dass dieser merkwürdigen Eigenschaft Erwähnung geschieht.

Die Kenntniss derselben scheint demnach nur geringe Verbreitung gefunden zu haben, und da ich seither über denselben Gegenstand neue Beobachtungen gemacht habe, so erlaube ich mir meine hierüber gesammelten Erfahrungen im folgenden Berichte bekannt zu geben.

Wenn man in 1 k concentrirten Glycerins circa 60 g zerriebener Stärke einrührt und das Ganze in einer Porzellanschale unter fort-

[1]) Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch. LXXII. Bd. 1875.

währendem Umrühren erhitzt, so findet zunächst ein starkes Aufquellen der Stärkekörnchen statt.

Aus der Mischung entweicht einige Zeit hindurch Wasserdampf, und ist die Temperatur auf circa 130° C. gestiegen, so nimmt die Consistenz so bedeutend zu, dass das Rühren nur mit Mühe fortgesetzt werden kann. Die Stärkekörnchen sind in diesem Augenblicke in eine formlose Masse übergegangen; das Ganze stellt einen zähen, durchscheinenden Kleister dar.

Wird die Temperatur weiter gesteigert, so nimmt die Consistenz wieder ab und bei etwa 170° C., wo die Masse ganz dünnflüssig erscheint, ist die Stärke gänzlich gelöst, so dass man durch die klar gewordene Flüssigkeit den Boden der Schale genau sehen kann. Wird endlich die Temperatur auf 190° C. gesteigert, bis das Glycerin in dichten Dämpfen aufzutreten beginnt, so ist die Stärke, mehr oder weniger vollständig, in die lösliche Modifikation übergegangen.

Zur Beurtheilung, ob diese Umwandlung in hinreichendem Maasse stattgefunden hat, dienen einige Tropfen der heissen Lösung, die man in Wasser fallen lässt. Bei stattfindender Trübung lässt sich aus deren Intensität ein Schluss ziehen, wie weit dieser Process seinem Ende nahegekommen ist, und bei vollständigem Klarbleiben ist die Umsetzung als eine vollständige anzusehen.

Lässt man die Glycerinlösung erkalten, so bleibt die Stärke gelöst; doch wird die Flüssigkeit bedeutend consistenter.

Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich die etwa unverändert gebliebene Stärke als Kleister aus und aus dem Filtrat lässt sich die löslich gewordene Stärke durch starken Weingeist ausfällen. Daraus geht hervor, dass beide Modifikationen der Stärke in Glycerin löslich sind.

Ich habe meine ersten Versuche mit Weizenstärke angestellt und seither Reisstärke und Kartoffelstärke diesem Process unterzogen. Es hat sich die interessante Thatsache ergeben, dass diese Stärkesorten ein ungleiches Verhalten zeigen.

Alle drei werden wohl vom Glycerin unter denselben Erscheinungen gelöst, aber die Umwandlung in die lösliche Modifikation erfolgt in verschiedenem Maasse. Kartoffelstärke geht ganz glatt und leicht in die lösliche Modifikation über, die Weizenstärke bedarf schon eines einstündigen Erhitzens bis 180—190° C., ohne dass damit das Ende der Reaktion völlig zu erreichen wäre, bei der Reisstärke endlich ist die Menge der unveränderten Stärke selbst bei einstündigem Erhitzen noch immer ziemlich beträchtlich. Deshalb ist für die Darstellung dieses Stärkepräparates die Kartoffelstärke unbedingt vorzuziehen.

Was nun die Abscheidung und Reindarstellung der löslichen Stärke anbelangt, so habe ich das von mir früher befolgte Verfahren ver-

einfacht. Die Glycerinstärkelösung lässt man sicherheitshalber ½ Stunde lang der Temperatur von 190° C. ausgesetzt, damit die Umwandlung ihr Ende erreiche, und, nachdem die Flüssigkeit auf 120° C. erkaltet ist, wird sie in einem dünnen Strahle in eine zwei- bis dreifache Menge starken Weingeistes gegossen.

Nach dem vollständigen Absitzen des hierbei entstehenden Niederschlages wird die Flüssigkeit abgehoben und eine neue Menge von Weingeist zugesetzt, wodurch der Niederschlag dichter wird. Nach dem Abheben des zweiten Aufgusses wird die Stärke in nicht zu grossen Portionen durch ein Kattunfilter mit Hilfe einer Wasserluftpumpe abfiltrirt und so lange mit Weingeist gewaschen, bis das Filtrat kein Glycerin enthält [1]); eine Operation, die wohl etwas Geduld erfordert, aber anstandslos zu Ende geführt werden kann [2]). Will man das gewaschene Produkt einer Reinigung unterziehen, dasselbe von den in der Kartoffelstärke vorkommenden, festen Verunreinigungen, wie Sand und dergleichen, befreien, so wird das erhaltene Präparat sofort in warmem Wasser gelöst, filtrirt und die klare Lösung während des Filtrirens in eine angemessene Menge starken Weingeistes gegossen. Der Niederschlag wird, wie ehedem, auf dem Filter gesammelt, jedoch mit starkem Weingeist nur so lange gewaschen, bis Wasser durch denselben verdrängt ist. An diesem Präparate wurden folgende Eigenschaften beobachtet:

1) Es löst sich im Wasser und selbst im verdünnten Weingeist sehr leicht auf. Diese Lösungen hinterlassen beim Eindampfen einen farblosen, durchsichtigen, harten und spröden, glasartigen Rückstand, welcher in Wasser unlöslich ist.

2) Concentrirte, wässerige Lösungen desselben gestehen nach einiger Zeit zu einer trüben Gallerte (Kleister); offenbar unter Rückbildung von unlöslicher Stärke.

3) Beim Trocknen schrumpft es zu harten, warzigen, kreideweissen Körnern zusammen und büsst hierbei seine Löslichkeit ein.

Deshalb muss das Präparat gleich nach dem Auswaschen in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

4) Die wässerige Lösung wird mit Jod prachtvoll blau gefärbt.

5) Kalk- und Barytwasser fällen diese Stärke aus der wässerigen Lösung.

---

[1]) Diese Prüfung besteht darin, dass man in ein Proberöhrchen das Filtrat mit einigen Tropfen Kupfervitriol versetzt und etwas Kalilauge zufügt. Erscheint die über dem Kupferhydroxyd stehende Flüssigkeit bläulich, dann ist Glycerin zugegen.

[2]) Der glycerinhaltige Weingeist lässt sich am besten in der Weise verwenden, dass man denselben einer Destillation unterzieht. Das rückständige Glycerin lässt sich für eine zweite Stärkeportion benutzen und der abdestillirte Weingeist zum Füllen der gebildeten, löslichen Stärke.

6) Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene stark nach rechts. Vergleicht man die von mir gemachten Wahrnehmungen mit denen früherer Beobachter, so ergiebt sich, dass dieses Präparat ebenso wie Maschke's lösliche Stärke seine Löslichkeit beim Trocknen einbüsst; es scheinen demnach Beide identisch zu sein [1]).

Béchamp, der auf mehrfache Weise lösliche Stärke erhielt, erwähnt dieser Eigenschaft nicht, es scheint daher sein Präparat von dem, welches Maschke und ich erhalten haben, verschieden zu sein [2]). Ich habe das Molekularrotationsvermögen des nach meiner Methode dargestellten und gereinigten Präparates in der Weise bestimmt, dass ich eine verdünnte Lösung [3]), deren Concentration durch eine Abdampfprobe festgestellt wurde, mit einem Wild'schen Apparate prüfte.

Eine solche Lösung enthielt in 100 ccm 2.5332 g und ergab eine Drehung von 9.54° Wild = 10.48 Biot. Daraus berechnet sich für diese Concentration

$$\alpha\,(j) = + 206.8°.$$

Béchamp fand für sein Präparat eine Zahl, die von obiger sehr wenig abweicht, nämlich:

$$\alpha\,(j) = + 211°.$$

Die oben geschilderte Darstellungsweise ist besonders für die Bereitung grösserer Mengen von reiner, löslicher Stärke geeignet. Da sich dieses Präparat in verschlossenen Gefässen beliebig lange unverändert aufbewahren lässt, so ist dasselbe bei der Ausführung von jodometrischen Arbeiten ein sehr geeignetes Material.

Aber auch für das Studium der Zersetzungen, welche die Stärke durch Diastase und Säuren erfährt, scheinen mir Stärkelösungen geeigneter zu sein, als gewöhnliche Stärke oder Stärkekleister; ich habe die Absicht das Verhalten dieses Präparates gegen Diastase und Schwefelsäure einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Chemisch-technologisches Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Brünn.

---

[1]) Gmelin-Kraut 4. Bd., 1. Abth., p. 540.
[2]) Gmelin-Kraut 4. Bd., 1. Abth., p. 557.
[3]) Concentrirte Lösungen sind wegen Rückbildung von unlöslicher Stärke nicht geeignet.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

342. A. Ziegler und W. Kelbe: Ueber die Synthese des Metaisopropyltoluols vermittelst der Chloraluminiumreaktion.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

In diesen Berichten XIII, 1157 hat der Eine von uns vorläufig mitgetheilt, dass im Harzöl ein Cymol in ziemlich bedeutender Menge vorkommt und dass dasselbe vorläufig als Metaisopropyltoluol aufzufassen sei. Es sprach für diese Auffassung ausser der Oxydation dieses Cymols zu Isophtalsäure auch der Umstand, dass alle von demselben dargestellten Verbindungen von den bis dahin beschriebenen verschieden waren.

Es war nun von Interesse, dasselbe Cymol auch auf synthetischem Wege zu erhalten. Der zunächstliegende Weg, vermittelst der Fittig'schen Reaktion dahin zu gelangen, war uns durch die neuesten Arbeiten von Ad. Claus (diese Berichte XIII, 896) abgeschnitten; wir waren also genöthigt, uns nach einem andern umzusehen, und haben einen solchen in der Chloraluminiumreaktion in der That gefunden.

Gustavson hat vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 1251) nachgewiesen, dass man bei der Darstellung von Propylbenzol aus Benzol und Propylbromür bei Gegenwart von Aluminiumbromid, gleichgültig welches Propylbromür man anwendet, immer nur ein und dasselbe Propylbenzol, das Isopropylbenzol, erhält. Später (diese Berichte XII, 2279) zeigten dann auch Kekulé und Schrötter, dass das normale Propylbromür beim Erhitzen mit Aluminiumbromid in Isopropylbromür übergeht.

Wir waren danach zu der Annahme berechtigt, dass, wenn wir Isopropyljodür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Toluol einwirken liessen, wir ein Isopropyltoluol erhalten würden. Der Versuch hat nun auch diese Annahme vollständig bestätigt.

Behufs Darstellung des Propyltoluols haben wir, um die Bildung mehrfach substituirter Toluole möglichst zu vermeiden, einen grossen Ueberschuss von Toluol angewandt. Die Operation war folgende:

500 g Toluol wurden mit 100 g Isopropyljodür gemischt und mit 20 g Aluminiumchlorid bis zum Aufhören der Jodwasserstoffentwicklung am Rückflusskühler gekocht. Dann wurden nochmals 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und, als sich wieder Jodwasserstoffentwicklung zeigte, wieder bis zur Beendigung derselben gekocht. Diese Operation wurde endlich mit ferneren 10 g Aluminiumchlorid wiederholt, und die Reaktion war nun zu Ende.

Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem auf dem Boden befindlichen Theer abgegossen, mit etwas verdünnter Natron-

lauge gewaschen und fraktionirt. Sie begann sofort nur wenige Grade unterhalb des Siedepunktes des Toluols zu sieden, das Isopropyljodür war also vollständig verbraucht.

Nachdem das unverändert gebliebene Toluol abdestillirt war, stieg das Thermometer rasch auf 160° C. Aus den höher siedenden Theilen erhielten wir schliesslich etwa 30 g einer constant von 171—175° C. siedenden Flüssigkeit, welche den Geruch des gewöhnlichen Cymols zeigte. Trotz des angewandten grossen Ueberschusses von Toluol hatte sich doch etwa die gleiche Menge noch höher siedender Kohlenwasserstoffe gebildet, die wir aber noch nicht weiter untersucht haben.

Das gebildete Cymol löste sich leicht und vollständig in concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung wurde zunächst mit nur wenig Wasser vermischt, um die grösste Menge der überschüssigen Schwefelsäure zu beseitigen, die abgeschiedene, concentrirte Lösung der entstandenen Sulfosäure mit viel Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Erkalten der kochend filtrirten Lösung schied sich das

α-cymolsulfosaure Baryum in Gestalt schöner, glänzender Blättchen ab, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und, abgepresst, eine perlmutterglänzende, blättrige Masse bildeten. Sie lösten sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und sind unlöslich in Alkohol.

Die Analyse derselben führte zu folgenden Werthen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{13}\cdot SO_3)_2Ba + H_2O$
Ba	= 23.44 pCt.	23.58 pCt.
C	= 41.20 -	41.30 -
H	= 4.80 -	4.80 -
H_2O	= 2.75 -	3.10 - .

Das aus diesem α-cymolsulfosauren Baryum durch successive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Ammoniak erhaltene

α-Cymolsulfamid krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 73° C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet
N	= 6.40 pCt.	6.54 pCt.

Beim Eindampfen der vom α-cymolsulfosauren Baryum abfiltrirten Lösung erhielten wir noch ein zweites, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches

β-cymolsulfosaures Baryum. Dasselbe krystallisirt in kleinen Blättchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die Menge desselben war indess nicht ausreichend, um das demselben entsprechende β-Cymolsulfamid darzustellen. Wir haben uns darauf beschränkt, den Baryum- und Krystallwassergehalt desselben zu bestimmen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$
H_2O =	2.99 pCt.	3.10 pCt.
Ba =	23.21 -	23.58 -

Um nun festzustellen, in welche Stellung zum Methyl die Propylgruppe in dem neugebildeten Cymol getreten war, haben wir einen Theil davon oxydirt.

Dasselbe wird ziemlich schwer von Chromsäuremischung angegriffen. Wir haben etwa 10 g 8—10 Tage lang am Rückflusskühler kochen müssen, bis dieselben vollständig oxydirt waren.

Nach Beendigung der Reaktion, d. h. als der obenauf schwimmende Kohlenwasserstoff verschwunden war, fand sich, dass der in der Flüssigkeit befindliche Platindraht [1]) von einer fingerdicken Kruste nur wenig gefärbter, glänzender Krystalle umgeben war, welche durch Waschen mit Wasser völlig farblos wurden. Im Probirröhrchen erhitzt, schmolzen sie zu einer gelblichen Flüssigkeit und sublimirten unter Zurücklassung eines nur sehr geringen Rückstandes. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen im Schmelzpunktbestimmungsapparat waren sie bei 300° C. noch nicht geschmolzen, bei weiterem vorsichtigem Erhitzen über einer sehr kleinen Flamme schmolzen sie indess leicht zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit. Sie lösten sich unter Kohlensäureentwicklung in erwärmter Natriumcarbonatlösung. Auf Zusatz von Säuren erschien in dieser Lösung ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen ziemlich schwer löste und sich beim Erkalten deutlich krystallinisch wieder abschied.

Die Krystalle lösten sich leicht in Barytwasser unter Bildung eines leicht löslichen Baryumsalzes, welches beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in kurzen, dicken Nadeln krystallisirte.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das erhaltene Cymol zu Isophtalsäure oxydirt war.

Denn die Bildung von Phtalsäure war durch die Anwendung von Chromsäure ausgeschlossen. Die Terephtalsäure ferner schmilzt gar nicht, liefert ausserdem ein sehr schwer lösliches Baryumsalz und ist in Wasser ganz unlöslich.

Wenn man nun die angeführten Thatsachen mit den von dem Einen von uns (diese Berichte XIII, 1157) gemachten Angaben über das Cymol des Harzöls vergleicht, so wird man finden, dass dieselben untereinander völlig übereinstimmen, dass das Cymol des Harzöls und das durch Einwirkung von Isopropyljodür auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende identisch sind.

---

[1]) Ich benutze, um das „Stossen" siedender Flüssigkeiten zu verhindern, ein Stückchen mit Platindraht beschwerten Bimstein. Das Mittel ist fast unfehlbar. K.

Da man nun endlich nach den bisherigen Erfahrungen nicht wohl annehmen kann, dass die Isopropylgruppe in die normale übergegangen ist, so wäre hiermit nachgewiesen, dass das Cymol, welches aus Isopropyljodür und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht, und das ihm gleiche Cymol des Harzöls Metaisopropyltoluol sind.

Karlsruhe, Juli 1880.

343. Robert Schiff: Ueber Bromnitro-, Nitro- und Amidocampher.

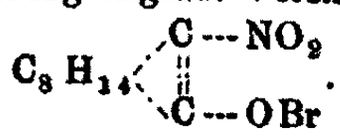
Vorläufige Mittheilung [1]).

(Eingegangen am 13. Juli.)

Erhitzt man Bromcampher während mehrerer Stunden auf dem Sandbade mit etwa 4 Theilen Salpetersäure, so entweicht viel Brom und Stickgas, während sich neben Camphersäure ein schön krystallisirter Körper bildet, welcher in kaltem Alkohol fast unlöslich ist [2]). Derselbe schmilzt bei 104—105° C. und entspricht der Formel des Bromnitrocamphers $C_{10} H_{14} Br NO_3$.

		Gefunden		Berechnet
C	43.54	43.63	43.53 pCt.	43.48 pCt.
H	5.26	5.21	— -	5.07 -
Br	29.34	29.31	— -	29.98 -
N	5.10	5.19	— -	5.07 -

Der Körper ist durchaus neutral. Er löst sich weder in Säuren, noch in Laugen; beim Erhitzen für sich, oder mit Schwefelsäure zersetzt er sich unter Entwicklung von Brom und Stickoxyden. Ich gebe seiner Struktur vorläufig folgende Versinnlichung:



In der gegenwärtigen und den hier folgenden Mittheilungen findet sich die Begründung dieser Formel.

Bromnitrocampher und alkoholisches Kali.

Beim Vermischen mit alkoholischer Kalilauge löst sich der Bromnitrocampher unter Erhitzung, während sich ein Salz abscheidet,

---

[1]) Die ausführliche Abhandlung wird nächstens in den Ann. Chem. Pharm. erscheinen.

[2]) Als die vorliegende Arbeit schon fast vollendet war, fand ich in der Londoner Correspondenz eine Notiz von Herrn E. Armstrong, welche lautet: beim Erhitzen von Bromcampher mit Salpetersäure erhält man neben Camphersäure einen nitrirten Körper. (Diese Berichte XII, 1358.)

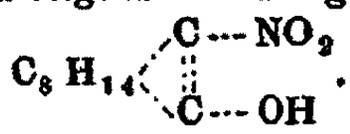
welches sich wie ein Gemisch von Kaliumbromid und Kaliumbromat verhält. Nach Entfernung des Alkohols und Lösung in Wasser, wobei nichts zurückbleibt, scheidet verdünnte Schwefelsäure ein dickes, gelbes, langsam erstarrendes Oel aus. Nach Lösung desselben in verdünntem Ammoniak und Reinigung der Lösung mit Thierkohle, erhält man auf Zusatz von Säure eine schwach gelbliche, bröcklige Substanz, welche bei 83° C. ohne Zersetzung schmilzt und stark ausgesprochene Phenoleigenschaften besitzt. Dieselbe löst sich mit Leichtigkeit in alkalischen Flüssigkeiten; die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid granatroth gefärbt; mit Kaliumnitrit giebt sie, wie alle Phenole, ein wohlkrystallisirtes Nitrosoderivat. Der neue Körper entspricht der Formel $C_{10}H_{15}NO_3$ und ist offenbar der schon so lange gesuchte Nitrocampher. Die Analyse ergab:

		Gefunden		Berechnet
C	60.68	60.71	61.13 pCt.	60.91 pCt.
H	7.71	7.61	7.73 -	7.61 -
N	7.37	—	— -	7.10 -

Derselbe Nitrocampher entsteht auch bei Reduktion des Bromnitrocamphers in ätherischer Lösung, wenn man diese über verdünnte Schwefelsäure schichtet und von Zeit zu Zeit Zink zusetzt. Der auf diese Weise erzielte Nitrocampher ergab bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
C	60.66 pCt.	60.91 pCt.
H	7.63 -	7.61 -

Ich glaube demselben folgende Formel geben zu müssen:



Erhitzt man den Nitrocampher mit Salpetersäure, so entsteht Camphersäure — bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure entsteht Camphersäureanhydrid, Schmelzpunkt 216°. Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	66.16 pCt.	65.93 pCt.
H	7.66 -	7.69 -

Beim Erhitzen des Nitrocamphers im Wasserdampfstrome auf dem Sandbade[1]) erzielt man eine fast völlige Umwandlung in Camphersäure, Camphersäureanhydrid und Ammoniak[2]).

Das Hauptprodukt ist das Anhydrid; dasselbe wurde analysirt:

	Gefunden	Berechnet
C	65.75 pCt.	65.93 pCt.
H	7.82 -	7.69 -

[1]) Bei völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft.
[2]) Es bildet sich keine Spur von Oxyden des Stickstoffs.

Reduktion des Nitrocamphers.

Löst man Nitrocampher in starker Kalilauge und fügt 5 pCt. Natriumamalgam hinzu, so scheidet sich allmälig ein dickes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Dasselbe besitzt einen durchdringend basischen Geruch und hat überhaupt alle Eigenschaften einer starken Base. Es destillirt unzersetzt bei 246.4° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse. Es ist dies Amidocampher; die erste vom Campher sich direkt ableitende Base[1]). Die Analyse der freien Base ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$
C	71.83 pCt.	71.85 pCt.
H	10.09 -	10.17 -
N	8.29 -	8.38 -

Das aus der ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure gefällte, salzsaure Salz bildet schöne, weisse Nadeln von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_{14}\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\ HCl.$$

	Gefunden	Berechnet
C	58.72 pCt.	58.96 pCt.
H	9.07 -	8.84 -
N	7.20 -	6.88 -
Cl	17.46 -	17.44 -

Das Platindoppelsalz bildet schöne, in heissem Alkohol leicht lösliche Krystalle, deren Gehalt an Platin folgender ist:

	Gefunden			Ber. f. $(C_{10}H_{17}NO\,HCl)_2\,PtCl_4$
Pt	26.33	26.38	26.19 pCt.	26.40 pCt.

Der Amidocampher ist eine starke, primäre Base. Ihre Lösungen bläuen Lakmus, mit Chloroform und alkoholischem Kali entwickelt sich der Geruch von Carbylaminen; sie reducirt auch in den kleinsten Mengen warme Fehling'sche Lösung auf's entschiedenste, reducirt Silber- und Quecksilbersalze und hat überhaupt alle Reaktionen des Hydroxylamins, so dass ich, ehe ich sie zu isoliren gelernt hatte, eine Lösung jener Base in Händen zu haben glaubte.

Mit salpetriger Säure in wässriger Lösung behandelt, erhält man einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, wohl krystallisirten Oxycampher. Schmelzpunkt 154—155°. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$
C	71.32	— pCt. [2])	71.42 pCt.
H	9.68	9.54 -	9.52 -

[1]) Die Base $C_{14}H_{21}N_2O$ Wallach's (diese Berichte XIII, 520) steht dem Campher wohl bedeutend ferner.

[2]) Die Kohlenstoffbestimmung ging durch einen Unfall verloren, und besass ich leider kein Material mehr zu ihrer Wiederholung.

Derselbe löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgeschieden. Es sind bis jetzt, wie es scheint, weitere 3 Oxycampher bekannt. 1) der von Wheeler, Schmelzpunkt 137°, 2) von Kachler u. Spitzer, Ann. Chem. Pharm. 200, 358, Schmelzpunkt 59—61° C.; 3) das Camphol von Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chem. III, 422, dessen Eigenschaften ich nicht kenne, da mir jene Zeitschrift z. Z. unzugänglich ist.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung des Amidocamphers wird höchst wahrscheinlich Campher gebildet. Ich erhielt ein Oel von durchdringendem Camphergeruch, jedoch gelang es mir nicht den gebildeten Campher von dem beigemengten Oel hinreichend zu trennen, um eine Analyse zu ermöglichen.

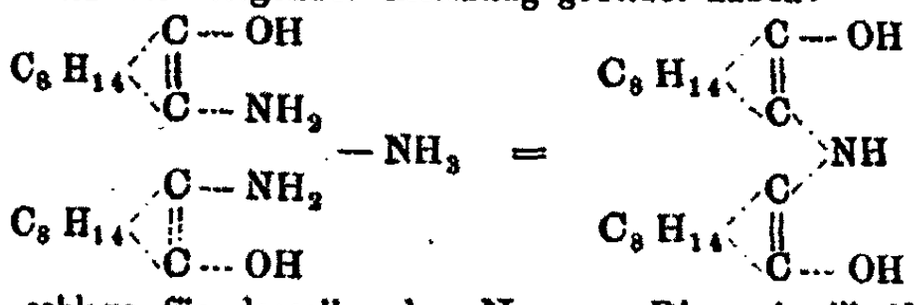
Neben Oxycampher bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocampher in wässriger Lösung eine bedeutende Menge Camphersäure (Schmelzpunkt 178° C., gef. C 60,02 pCt., H 8,00 pCt., berechnet C 60,00 pCt., H 8,00 pCt.), durch weitergehende, oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure entstanden.

Vom Amidocampher sich ableitende, stickstoffhaltige Verbindungen.

Wird freier Amidocampher sich selbst überlassen, so entwickelt er langsam Ammoniak, verliert fast völlig seinen Geruch und verwandelt sich in ein Gemenge von zwei Verbindungen, einer Base und eines neutralen Körpers. Am besten jedoch erhält man diese durch Destillation einer salzsauren Lösung des Amidocamphers mit Wasserdämpfen. Es destillirt mit den Wasserdämpfen ein gelbes, in langen Nadeln krystallisirendes Produkt, unlöslich in Säuren und bei 160° C. schmelzend. Dasselbe entspricht der Formel $C_{20} H_{31} NO_2$:

	Gefunden		Berechnet
C	75.97	75.84 pCt.	75.71 pCt.
H	9.88	9.75 -	9.77 -
N	4.45	— -	4.41 -

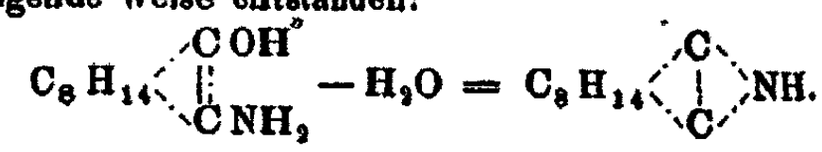
und muss sich nach folgender Gleichung gebildet haben:



Ich schlage für dasselbe den Namen „Dicamphorilimid“ vor. Bemerkenswerth scheint es mir, dass dieser Körper keine Base mehr ist, und es ist wahrscheinlich, dass die gewöhnlich geringeren basischen Eigenschaften der Imidgruppe von der Phenolnatur der Verbindung gänzlich erstickt werden.

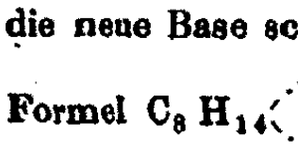
Wie gesagt, erhält man dieses Dicamphorillimid am besten durch Destillation einer salzsauren Lösung von Amidocampher. Wenn die sich condensirenden Wasserdämpfe keine gelben Krystalle mehr absetzen, so lässt man erkalten und kann aus der rückständigen, salzsauren Lösung durch Zusatz von Kalilauge ein bald erstarrendes Oel von coniinähnlichem Geruch niederschlagen. Es ist dies eine neue Base. Da ich indessen nur geringe Mengen davon besass und die Eigenschaften der Verbindung solche sind, dass die Reinigung einige Schwierigkeiten bietet, so zog ich vor sie in Form ihres Platindoppelsalzes zu analysiren.

Den Analysen zufolge entspricht sie der Formel $C_{10}H_{15}N$ und ist auf folgende Weise entstanden:



	Gefunden			Ber. f. $(C_{10}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$
C	34.01	—	pCt.	33.82 pCt.
H	4.78	—	-	4.50 -
N	3.97	—	-	3.94 -
Pt	27.50	27.40	-	27.74 -
Cl	30.01	—	-	30.00 -

Für die neue Base schlage ich den Namen „Camphimid“ vor.

Die Formel  für den Campher, welche ich hier benutzt habe und für die wahrscheinlichste halte, ist der von V. Meyer vorgeschlagenen sehr ähnlich und liegt der Unterschied nur in der Vertheilung der Valenzen.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen werden allseitig fortgesetzt und ausgearbeitet werden, wesshalb ich die Fachgenossen um gütige Ueberlassung dieses Feldes bitte.

Modena, Juli 1880.

---

344. Robert Schiff: Stellung des Broms im Bromcampher.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Betrachtet man die Reaktionen des Bromcamphers, welche in der vorstehenden Mittheilung beschrieben sind, und diejenigen, welche Montgolfier festgestellt hat, so kommt man zur Ueberzeugung, dass die Stellung des Bromatoms im Moleküle ganz besonderer Art sein müsse. Wenn man bedenkt, dass man bei dem Bromcampher und seinen Derivaten stets dieselben Produkte erhält, sei es, dass man nascirenden Wasserstoff, oder alkoholische Kalilauge auf dieselbe wirken

lässt, so muss man die Gruppe ≡≡C—Br als unmöglich verwerfen und statt dessen ≡≡C—OBr adoptiren.

1) Bromcampher mit nasc. Wasserstoff gibt Campher,

2) Bromcampher mit alkohol. Kali gibt ebenfalls viel Campher,

3) Bromnitrocampher mit nasc. Wasserstoff gibt Nitrocampher,

4) Bromnitrocampher mit alkohol. Kali gibt ebenfalls Nitrocampher.

Folgende Reaktion gibt eine weitere Stütze zur Annahme der Gruppe ≡≡COBr.

Behandelt man eine Lösung von Bromcampher in trocknem Toluol mit metallischem Natrium, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag und das von diesem getrennte Toluol hält fast garnichts mehr in Lösung. Der Niederschlag besteht aus Bromnatrium und Natriumcampher. Behandelt man denselben mit Wasser und extrahirt mit Aether, so erhält man vollkommen reinen, bei 176° schmelzenden und bei 204° siedenden Campher. Der einfachste Ausdruck für diese Reaktion ist:

$$C_{10}H_{15}\cdots OBr + Na_2 = NaBr + C_{10}H_{15}-ONa.$$
$$C_{10}H_{15}ONa + HOH = NaOH + C_{10}H_{15}OH.$$

Modena, Juli 1880.

---

345. Robert Schiff: Einwirkung von Chlorzink auf Bromcampher.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Erhitzt man ein Gemisch von Chlorzink [1]) und Bromcampher im Oelbade bei circa 150—160° C., so entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Nach Beendigung der Reaktion destillirt man über freiem Feuer und erhält so eine Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus zwei Substanzen, einem Kohlenwasserstoff und einem Phenol, besteht. Dieselben lassen sich leicht durch Schütteln mit Kalilösung trennen.

Natur des Kohlenwasserstoffs.

Derselbe siedet bei 137.6° C. (corr.) und besitzt bei +4° C. das specifische Gewicht 0.7956, bezogen auf Wasser bei 4° C. Die Analyse zeigt, dass derselbe ein Hexahydroxylol C_8H_{16} ist.

	Gefunden		Berechnet
C	85.64	85.61 pCt.	85.71 pCt.
H	14.46	14.15 -	14.28 -

Die Dampfdichte nach V. Meyer im Anilindampf ergab:

	Gefunden	Berechnet
D	4.01 pCt.	3.87 pCt.

[1]) Aluminiumchlorid gibt dieselben Produkte, jedoch ist die Reaktion weniger glatt, als mit Chlorzink.

Dieses Hexahydroxylol ist durchaus verschieden von Wreden's[1]) Hexahydroxylol aus Xylol und aus Camphersäure. Letzteres siedet bei 115—120° C. und hat bei 0° C. das specifische Gewicht 0.784. Wreden's Produkt gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 176° schmelzendes Trinitrometaxylol; es ist also Hexahydrometaxylol. Das meinige hingegen liefert mit Salpeterschwefelsäure bei 127° C. schmelzendes Trinitroparaxylol; es ist also Hexahydroparaxylol.

Die Stickstoffbestimmung meines Paratrinitroxylols ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	17.56 pCt.	17.43 pCt.

Natur des Phenols.

Das, wie oben angegeben ist, erhaltene Phenol stellt ein farbloses, dickflüssiges Liquidum dar. Es siedet bei 231—233° (corr.) und hat bei + 4° C. das specifische Gewicht 1.0101. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{14}O$.

	Gefunden	Berechnet
C	79.79 pCt.	80.00 pCt.
H	9.20 -	9.30 -

Bei Bestimmung der Dampfdichte fand ich:

	Experiment	Berechnet
D	5.14 pCt.	5.19 pCt.

Es scheint dies somit dasselbe, flüssige Thymol zu sein, welches A. Kekulé[2]) bei Einwirkung von Jod auf Campher erhielt. Die von mir beobachtete Reaktion lässt sich schematisch auf folgende, einfache Weise ausdrücken:

$$\underset{\text{Bromcampher}}{C_{10}H_{15}BrO} - HBr = \underset{\text{Thymol.}}{C_{10}H_{14}O}$$

An einem anderen Orte werde ich ausführlicher über das hier Angedeutete berichten.

Modena, Juli 1880.

346. S. Gabriel und A. K. Dambergis: Ueber Nitroderivate der Diphenylmono- und -disulfosäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIV.]
(Eingegangen am 13. Juli.)

Durch A. W. Hofmann's neuerliche Untersuchungen der durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Phenylsenföl[3]) entstehenden Verbindungen haben die aromatischen Amidomercaptane ein erhöhtes Interesse gewonnen und zwar hauptsächlich für den Fall, dass die am Phenylrest haftenden Gruppen (SH) und (NH_2) die Orthostellung zu

[1]) Wreden, diese Berichte VI, 1379. Ann. Chem. Pharm. 187, 168.
[2]) Kekulé u. Fleischer, diese Berichte VI, 934.
[3]) A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 1126, 2859; XIII, 8, 1228.

einander einnehmen, weil unter diesen Umständen eine Verkettung der Gruppen durch gewisse Atomcomplexe erzielt werden kann.

Die nachfolgenden Versuche sind in der Absicht unternommen worden, dergleichen Amidomercaptane des Diphenyls kennen zu lernen, nachdem das Mono- und Dimercaptan des Diphenyls selber bereits vor einiger Zeit von Einem von uns in Gemeinschaft mit Hrn. A. Deutsch[1]) hergestellt worden sind. Soweit unsere Beobachtungen reichen, scheint indess keines der beiden nunmehr zu beschreibenden Amidomercaptane des Diphenyls die gewünschte Lagerung der substituirenden Gruppen am Benzolkern aufzuweisen.

Um zunächst eine Nitrodiphenylsulfonsäure zu gewinnen, wurde Paranitrodiphenyl nach Osten's Vorschrift[2]) bereitet, in dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, die Masse in Wasser gegossen und zur Lösung Kupfervitriollösung gefügt, wodurch, ähnlich der Monosulfonsäure des Diphenyls, die Nitrosulfonsäure als schwerlösliches Kupfersalz ausfällt; es wird nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, oder auch bequemer direkt durch Kochen mit Sodalösung in das ziemlich schwerlösliche Natriumsalz übergeführt, welches beim Erkalten der Lösung in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen sich abscheidet und zwar wasserfrei, wie ein Blick auf nachstehende Analyse der lufttrockenen Substanz erkennen lässt:

	Berechnet für $C_{12}H_8(NO_2).SO_3Na$	Gefunden
Na	7.64 pCt.	7.58 pCt.

Das Kupfersalz bildet kleine, wohlausgebildete, rhomboëderartige Krystalle von blauer Farbe, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten:

	Berechnet für $(C_{12}H_8(NO_2)SO_3)_2Cu + 4H_2O$	Gefunden
Wasser	10.41 pCt.	10.31 pCt.
Kupfer	9.18 -	9.10 - .

Das Bariumsalz tritt in feinen, weissen, glänzenden Nadeln auf, welche ebenfalls 4 Moleküle Krystallwasser aufweisen:

	Berechnet für $(C_{12}H_8.(NO_2).SO_3)_2Ba + 4H_2O$	Gefunden	
Wasser	9.41 pCt.	9.18	9.18 pCt.
Barium[3])	19.78 -	19.40	19.36 - .

Auch mit Magnesium bildet die Nitrodiphenylsulfonsäure ein schwerlösliches Salz, welches nicht weiter untersucht wurde. —

Aus dem Natriumsalz wurde in der üblichen Weise durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid Nitrodiphenylsulfonchlorid,

---

[1]) S. Gabriel und A. Deutsch, diese Berichte XIII, 386.
[2]) Osten, diese Berichte VII, 170.
[3]) Auf wasserfreies Salz berechnet.

$C_{12}H_8.(NO_2).SO_2Cl$, erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bei 178° schmelzende Nadeln darstellt. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	10.75 pCt.	10.95 pCt.

Nitrodiphenylsulfamid, $C_{12}H_8.(NO_2).SO_2.NH_2$ entsteht durch zweistündige Digestion des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak und schmilzt bei 228°.

	Berechnet	Gefunden
S	11.59 pCt.	11.74 pCt.

Eine mit dem beschriebenen Nitrodiphenylsulfonchlorid identische Verbindung liess sich in bequemerer Weise durch Auflösen von Diphenylmonosulfonchlorid [1]), Schmp. 115°, in rauchender Salpetersäure, Ausgiessen der Lösung in Wasser und Umkrystallisiren der Fällung aus Eisessig erhalten; die Uebereinstimmung wurde durch Aussehen, Schmelzpunkt, sowie durch die Coincidenz des daraus erhaltenen Amides — es schmilzt bei 227—228° — constatirt, dessen Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	11.59 pCt.	11.47 pCt.

Die Bildung derselben Diphenylnitrosulfonsäure (resp. ihres Chlorides) sowohl aus Paranitrodiphenyl, wie aus dem Diphenylparasulfonsäurechlorid [2]) ergiebt, dass ein Diparaverbindung vorliegt, deren Constitution somit nachstehend ausgedrückt ist:

= Paranitrodiphenylparasulfosäure.

Eine ätherische Lösung des Nitrosulfonchlorids gab in Berührung mit Natriumamalgam gewisse Mengen eines bei 168—169° schmelzenden Körpers, der nach seiner Uebereinstimmung mit einer aus nitrodiphenylsulfosaurem Silber und Jodmethyl hergestellten Verbindung zu schliessen als Nitrodiphenylsulfonsäureäthyläther [3]) anzusprechen ist.

Amidodiphenylmercaptan (= Paramidodiphenylparasulfhydrat), $NH_2.C_6H_4---C_6H_4.SH$, lässt sich aus dem Nitrosulfochlorid durch Kochen mit Zinn und Salzsäure gewinnen, wobei eine Lösung entsteht, die auf Wasserzusatz eine gelbliche Fällung giebt; letztere wird in Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren der Fällung aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man das Chlorhydrat des Amidodiphenylmercaptans in

---

[1]) Diese Berichte XIII, 386.

[2]) G. Schultz, diese Berichte VII, 58.

[3]) Ueber die analoge Bildung des Diphenylmonosulfonsäureäthers, vgl. diese Berichte, XIII 388.

kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen von folgender Zusammensetzung:

	Berechnet für $HS.C_{12}H_8.NH_2.HCl$	Gefunden
S	13.47 pCt.	13.35 pCt.
Cl	14.95 -	14.74 - .

Das Chlorhydrat wird durch Behandlung mit Wasser unter Abscheidung einer amorphen, bald gelb werdenden Masse zersetzt, die wahrscheinlich freies Mercaptan, resp. dessen Oxydationsprodukt darstellt. Auch die Lösung des Chlorhydrats in Alkali bleibt nur kurze Zeit klar; wird sie mit chloressigsaurem Alkali versetzt, so scheidet sich ein Salz der Amidodiphenylsulfacetsäure, $NH_2.C_{12}H_8.S.CH_2.COOH$, ab, welche körnige, schwach krystallinische Massen, resp. Blättchen bildet, über 200° schmilzt, in heissem Wasser schwerlöslich ist und deren Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	12.36 pCt.	12.29 pCt.

Aus dem bei 203° schmelzenden Diphenyldisulfonchlorid [1]) liessen sich durch Nitriren je nach der Temperatur des Reaktionsgemisches ein Mono- oder ein Dinitrosubstitut herstellen; man löst 1 Theil Dinitrosulfochlorid in dem zehnfachen Gewichte rother, rauchender Salpetersäure unter gelindem Erwärmen auf; setzt man nun der Lösung 10 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzu und sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, so ist Mononitrodiphenyldisulfonchlorid, $C_{12}H_7(NO_2).(SO_2Cl)_2$, in Lösung; erwärmt man dagegen kurze Zeit auf 90—95°, so hat sich Dinitrodiphenyldisulfonchlorid, $C_{12}H_6(NO_2)_2.(SO_2Cl)_2$, gebildet: in jedem Falle giesst man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, wodurch pulverige oder schleimige Massen niederfallen, welche, nach dem Trocknen aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt, schwach gelbe, kurze, dicke, stark glänzende Krystalle geben. Das Mononitroderivat schmilzt bei 130° bis 131° und ergab bei der Schwefelbestimmung die folgenden Werthe:

	Berechnet	Gefunden
S	16.16 pCt.	16.40 pCt.

Das Dinitrodiphenyldisulfonchlorid schmilzt bei 166°; seine Zusammensetzung erhellt aus der folgenden Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
S	14.51 pCt.	14.48 pCt.

Wird Mononitrodiphenyldisulfonchlorid in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, so löst es sich erst nach sehr langem Kochen auf; die abgegossene Lösung giebt beim Erkalten lange, seidenglänzende Nadeln, welche sich mit salzsäurehaltigem Wasser ohne Veränderung auswaschen lassen, während sie mit reinem Wasser, ihre

[1]) Diese Berichte XIII, 390.

krystallinische Struktur verlierend, gelb werden; sie sind stark zinnhaltig und stellen offenbar ein Zinndoppelsalz dar; mit Wasser gekocht geben sie, während ein Theil des Zinns in Lösung geht, eine gelbe, krümliche Masse, welche man mit kochendem Alkohol auszieht; die Extrakte lassen auf Zusatz von Wasser lange Nadeln vom Schmelzpunkt 153° fallen, welche vollkommen chlor- und aschefrei bei der Analyse die Zahlen

	Berechnet	Gefunden
S	27.47 pCt.	27.99 pCt.

ergaben; dem berechneten Werthe liegt die Formel eines Amidodiphenyldisulfhydrates, $HS.C_6H_4.C_6H_3.SH.NH_2$, zu Grunde.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Amidogruppe des vorstehend beschriebenen Mercaptans die Orthostellung zu der einen an demselben Phenylkern befindlichen (SH)-Gruppen einnehme, wurde die kleine zur Verfügung stehende Menge mit Essigsäureanhydrid gekocht, wobei eine Aethenylbase der Formel

$$HS.C_6H_4.C_6H_3\begin{Bmatrix}S\\N\end{Bmatrix}C_2H_3$$

entstehen sollte; wir erhielten indessen nur harzige Produkte und in so geringer Menge, dass wir von der weiteren Untersuchung derselben abstehen zu müssen glaubten.

Bei der Reduktion des Dinitrodiphenyldisulfochlorids mittelst Zinn und Salzsäure konnten wir trotz mannigfaltig abgeänderter Versuchsbedingungen zu einem zinnfreien Reduktionsprodukt nicht gelangen.

Auch ein höher (zweifach?) nitrirtes, öliges, amorph erstarrendes Produkt des Diphenylmonosulfonchlorides hat uns bei der Reduktion keine fassbaren Verbindungen geliefert.

---

347. J. Kachler und F. V. Spitzer: Notiz über Campherkohlensäure.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Bekanntlich erhält man bei der Darstellung des Borneols aus Campher nach der Methode von Baubigny Campherkohlensäure, welcher die Formel $C_{11}H_{16}O_3$ zugeschrieben wird. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht durch geeignete Reaktionen die chemischen Eigenschaften dieser interessanten, bis jetzt nur wenig bekannten Verbindung festzustellen.

Die bereits unter 100° C. leicht zersetzliche Substanz lässt sich aus Wasser, dessen Temperatur 80° C. nicht überschreiten darf, umkrystallisiren; man erhält dann farblose, lange Nadeln, die bei 123° bis 124° C. (uncorr.) schmelzen.

In einer Lösung von absolutem Aether mit metallischem Natrium behandelt, entsteht eine blendend weisse, nicht hygroskopische Natriumverbindung, der die Formel $C_{22}H_{31}NaO_6$ zukommt. Mit Aetzbaryt in wässeriger Lösung abgesättigt, bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung $C_{22}H_{30}BaO_6$.

Phosphorpentachlorid wirkt auf die Campherkohlensäure unter Abspaltung von Salzsäure ein, wobei man ein in schönen, farblosen Säulen krystallisirendes Chlorid erhält, welches bei ungefähr 44° C. schmilzt und dessen Zusammensetzung nicht auf eine einfach constituirte Säureformel schliessen lässt.

In einer Chloroformlösung mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, liefert die Campherkohlensäure einen schwer löslichen, aus Alkohol in feinen, weissen Nädelchen krystallisirenden Körper von sehr hohem Schmelzpunkt.

Durch diese vorläufigen Angaben möchten wir uns das Studium der Campherkohlensäure vorbehalten wissen.

Wien, im Juli 1880. Laboratorium des Prof. A. Lieben.

---

348. F. Krafft: Ueber Gewinnung von Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$, Myristinaldehyd $C_{14}H_{28}O$, Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$, Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$.

(Eingegangen am 14. Juli.)

I. Untersuchungen über Aldehyde.

Bekanntlich gestaltet sich in homologen Reihen das Gesammtverhalten der höheren Repräsentanten zugleich mit dem stets grösser werdenden Kohlenwasserstoffrest und der dadurch abnehmenden Wirksamkeit einzelner, besonders aktiver Elementarbestandtheile des Moleküls zu einem mehr und mehr indifferenten, oder paraffinähnlichen — obwohl die sämmtlichen, typischen Umwandlungen der Anfangsglieder bis weit hinauf immer noch ausgeführt werden können. Da nun die Darstellung und Reinigung von minder veränderlichen Substanzen in der Regel auf verhältnissmässig geringe Schwierigkeiten stösst, so wachsen die Hindernisse bei Bearbeitung einer solchen Reihe nach oben hin nicht entfernt in dem Maasse, wie man dies bisher allgemein angenommen hat. Allerdings verlangt die allmählich zunehmende Empfindlichkeit complicirter Moleküle gegen hohe Temperaturen bei derartigen Untersuchungen Berücksichtigung; aber auch dieser Bedingung eines sichern Erfolgs wird durch consequente Anwendung eines hinlänglich luftverdünnten Arbeitsraumes in bequemster Weise Genüge geleistet.

Die beispielsweise unschwer anzustellende Beobachtung, dass in einem mit der Quecksilberpumpe nur mässig evacuirten Raume Pal-

mitinsäure und Stearinsäure — die unter gewöhnlichem Luftdruck bei ca. 339° resp. 358° nicht ohne Zersetzung sieden und bei einem Druck von 100 mm bei 268.5° resp. 287° sich verflüchtigen — schon bei den gewöhnlichen Kochpunkten von Buttersäure und Baldriansäure mit Leichtigkeit destilliren, stellt für die weitere Fortsetzbarkeit der kürzlich von mir vervolltständigten Ameisenstearinsäurereihe das günstigste Prognostikon. Auf derartige Versuche wird indessen in der vorliegenden Notiz noch nicht näher eingegangen; auch eine Anzahl gelegentlicher Beobachtungen über das starke Herabsinken der Kochpunkte im Vacuum verspare ich auf eine weitere Mittheilung. Dagegen soll diesmal über die höheren Homologen der gesättigten Aldehydreihe berichtet werden, welche bisher thatsächlich vom Oenanthol, $C_7H_{14}O$, an fehlten. Einstweilen sind vier hochmolekulare Aldehyde ohne nennenswerthe Mühe erhalten worden und danach ist die Erlangung der noch fehlenden Glieder nur eine Frage der Zeit.

Zur Gewinnung des Laurinaldehyds wird ein Gemenge von laurinsaurem mit — zur Vermeidung von Laurinonbildung — überschüssigem, ameisensauren Baryt- oder Kalksalz, etwa im Gewichtsverhältniss von 2 : 3, anhaltend zusammengerieben, zweckmässig — um das vollständige Zusammenschmelzen zu verhindern — mit wenig Calciumcarbonat oder Aehnlichem verdünnt und in nicht zu grossen Quantitäten der trockenen Destillation bei nur langsam gesteigerter Erhitzung unterworfen. Der kleine Kunstgriff, welcher schon die Darstellung des Oenanthols so wesentlich erleichterte, rettet auch hier das Reaktionsprodukt vor der sonst unvermeidlichen Zerstörung. Zu dem Ende steht nämlich die ganze Vorrichtung mit einer aus weiten Gasleitungsröhren leicht zu construirenden, starken Wasserluftpumpe in Verbindung. Eine solche ist im Stande die grössten Apparate in wenigen Minuten bis auf 15—25 mm (je nach der Tension des Wasserdampfes) auszupumpen; eine weniger schöpfende Pumpe vermag bei der obigen Darstellung nicht die unaufhörlich entweichenden, gasförmigen Zersetzungsprodukte des überschüssigen Formiates u. s. w. alsbald zu entfernen und so die Pression in der Retorte fortwährend bei dem genannten niedrigen Stande zu halten.

Das Destillat ist ein anfangs wasserhelles, in der Vorlage, wenn diese abgekühlt wird, rasch erstarrendes Oel und bräunt sich erst im Verlauf der Operation, die man überhaupt besser abbricht, ohne die Salzmasse bis zur Abgabe des letzten Oeltropfens, der begreiflicherweise kein Aldehyd mehr ist, auszuglühen. Bereits die erste Rektifikation, welche man durch ein andauerndes, vorsichtiges Erwärmen zur möglichsten Beseitigung flüchtigerer, öliger Beimengungen einleitet, liefert nahezu die Hälfte vom Gewicht der verarbeiteten Laurinsäure als ein zwischen 4—5 Graden siedendes Produkt. Einhaltung niedriger

Temperaturen erleichtert die Reindarstellung des Körpers wesentlich, da sie das sonst erforderliche, wiederholte, verlustbringe Rektificiren überflüssig macht. In der Kälte braucht man das Rohprodukt nur durch Absaugenlassen auf porösen Thonplatten vom anhaftenden Oel zu befreien, noch einmal zu rektificiren und darauf das nach einigem Stehenlassen fast völlig erstarrte Destillat mit Aether unter starker Abkühlung oberflächlich abzuwaschen, oder einmal umzukrystallisiren.

So gewonnen, bildet der Laurinaldehyd eine blendend weisse, fast geruchlose, leicht zerreibliche, krystallinische Masse, oder glänzende Krystallblättchen, deren Analyse 78.06 pCt. Kohlenstoff und 13.15 pCt. Wasserstoff nachwies, während die Formel $C_{12}H_{24}O$ 78.26 pCt. Kohlensäure und 13.04 pCt. Wasserstoff verlangt. Der Schmelzpunkt lag bei 44.5° und der Siedepunkt unter einem Druck von ca. 22 *mm* bei 142—143° (uncorr.). Die Schmelztemperatur stimmt also annähernd mit derjenigen der Laurinsäure (43.6°) überein. Ein beträchtlicheres Intervall trennt dagegen die Siedepunkte beider Körper, da in demselben Apparat und am gleichen Thermometer bei 100 mm Druck die als Ausgangsmaterial benutzte Laurinsäure bei 225°, der Laurinaldehyd schon bei 184—185° vollständig überging. (Wo die Flüchtigkeit der Körper dies noch gestattet, ist die Beobachtung des Kochpunktes unter 100 mm derjenigen im Vacuum für manche Zwecke vorzuziehen, da bei 100 mm das Thermometer noch nicht merklich den geringsten Schwankungen des Manometers folgt.)

Die Myristinsäure kann, wie schon die Larinsäure, nach der von mir früher angegebenen Methode ganz mühelos kiloweise und in fast völliger Reinheit gewonnen werden. Somit sind auch zur Darstellung des Myristinaldehyds als Ausgangsmaterial zu weiteren Studien alle nur wünschenswerthen Bedingungen gegeben. Dieser Aldehyd lässt sich ganz in der vorstehend beschriebenen Weise erhalten — wegen des höheren Schmelzpunktes und der schwereren Löslichkeit in Aether u. s. w. ist die Reindarstellung mit möglichst geringem Verlust schon weniger an tiefe Temperaturen gebunden, als beim Laurinaldehyd und gestaltet sich daher fast noch einfacher. Andererseits nimmt freilich die Ausbeute schon etwas ab, da man durchschnittlich hier nicht mehr als 35—40 pCt. nahezu richtig siedenden Rohaldehyds vom Gewicht der Ausgangssäure erhielt. Der Myristinaldehyd ist ein wenigstens auf den ersten Blick ziemlich indifferenter Körper; atmosphärischen Einflüssen z. B. gegenüber sind diese festen, krystallisirten Aldehyde, soweit die bisherigen kurzen Erfahrungen reichen, sehr beständig. Der vorliegende schmilzt bei 52.5° und siedet unter dem Druck von ca. 22 mm bei 168—169° (uncorr.). Während der Siedepunkt der Myristinsäure (Schmelzpunkt 53.8°) unter einem Drucke von 100 mm gegen 248° liegt, destillirt, wie vergleichshalber constatirt wurde, ihr Aldehyd unter gleichen Um-

ständen bei 214—215°. Die Verbrennung des letzteren ergab 78.98 pCt. Kohlenstoff und 13.5 pCt. Wasserstoff gegenüber der Formel $C_{14}H_{28}O$ mit 79.24 pCt. Kohlenstoff und 13.2 pCt. Wasserstoff.

Ein näheres Eingehen auf die Umwandlungsprodukte des Laurinaldehyds und Myristinaldehyds, welche nicht minder zahlreich und wohlcharakterisirt, als diejenigen des Acetaldehyds oder Oenanthols sind, wird Sache späterer Mittheilungen sein.

Im Anschluss an die vorstehenden Präparate habe ich mit Hrn. Albert Fèvre den Palmitinaldehyd in etwas grösserer Menge dargestellt. Das wieder unter den alten Vorsichtsmaassregeln gewonnene Produkt der trockenen Destillation von Palmitat und Formiat liefert bei der Rektification, sobald die geringen flüchtigeren, öligen Beimengungen beseitigt sind, von dem innerhalb naher Grenzen übergehenden Rohaldehyd fast ein Drittheil des verarbeiteten Palmitinsäuregewichts. Nach dem Absaugen auf porösen Platten und nochmaliger Rektification resultirt die reine Substanz sehr leicht durch Abwaschen und Umkrystallisiren mit Aether, worin sie in der Kälte nur wenig löslich ist. Der Palmitinaldehyd schiesst daraus in perlmutterglänzenden Blättern an, die bei 58.5° schmelzen und unter einem Drucke von ca. 22 mm bei 192—193° (uncorr.) sieden. Die Analyse führte mit 79.82 pCt. Kohlenstoff und 13.57 pCt. Wasserstoff zur Formel $C_{16}H_{32}O$ mit 80.00 pCt. Kohlenstoff und 13.33 pCt. Wasserstoff. Während Palmitinsäure unter einem Druck von 100 mm bei 268.5° destillirt, geht ihr Aldehyd unter gleichen Bedingungen bei 239—240° über.

Von den vielen, vermeintlichen Homologen des Oenanthols hat die neuere Litteratur nur noch den „Cetylaldehyd“ beibehalten, welcher Angesichts der Ueberführung des Cetylalkohols in Palmitinsäure mit dem Palmitinaldehyd identisch sein sollte. Der Wortlaut der Beschreibung des „Cetylaldehyds“ führt nun zur Ansicht, dass lediglich die kleine Menge Cetylalkohol beschrieben wurde, welche der Oxydation durch die verdünnte Chrommischung in irgend einer Weise entgangen war. Im Palmitinaldehyd, wie er aus der Palmitinsäure gewonnen und in diese durch Oxydation auch wieder zurückverwandelt werden kann, sind nämlich die zahlreichen, charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde noch keineswegs verschwunden, wie dies für den „Cetylaldehyd“ von verschiedenen Autoren (Ann. Chem. Pharm. 83, 23; 94, 246; 131, 283) übereinstimmend angegeben wird. So lassen sich die verschiedenen Additionsprodukte mit Alkalibisulfiten u. s. w. auch mit dem Palmitinaldehyd leicht gewinnen und besitzen ganz scharf ausgeprägte Eigenschaften. Selbst das Silbersalz wird noch durch den Aldehyd mit 16 Kohlenstoffatomen unter passenden Bedingungen leicht reducirt, während mit dem „Cetylaldehyd“ dieselbe Reaktion versagt. Beim Studium des Aethals, das bereits in Angriff

genommen wurde, kann die Frage nach der bisherigen Existenz eines Aldehyds $C_{16}H_{32}O$ übrigens definitiv entschieden werden.

Bei Bereitung des Stearinaldehyds, welche sich den Grenzen des auf trockenem Wege Möglichen begreiflicherweise schon nähert, bin ich von Hrn. Emil Falkner in dankenswerther Weise unterstützt worden. Etwas Neues ist hierbei kaum zu bemerken, und auch die Ausbeute wird sich erst nach Wiederverwerthung der gewonnenen Erfahrungen beurtheilen lassen. Der Aldehyd der Stearinsäure ist nach der Formel $C_{18}H_{36}O$ zusammengesetzt: gefunden 80.42 pCt. C und 13.72 pCt. H statt der theoretischen 80.59 pCt. C und 13.43 pCt. H. Aus Aether, in welchem er sich auch in der Wärme nicht leicht löst, krystallisirt er in bläulich schillernden, prächtigen Krystallblättern, die bei 63.5° schmelzen. Die Schmelzpunkte der Aldehyde, wenigstens in den obigen Modificationen, nehmen, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, in stärkerem Verhältniss ab, als diejenigen der zugehörigen Säuren. Beim geringen Wärmeleitungsvermögen der Fettkörper werden sie leicht ca. 0.5° höher beobachtet, als oben angegeben ist. Eine kleine Schwierigkeit im entgegengesetzten Sinne erwächst ferner aus dem Umstand, dass nach dem Schmelzen und Wiedererstarren die Verflüssigung allemal etwas leichter stattfindet, wovon der Grund noch zu ermitteln ist. Unter einem Druck von ca. 22 mm destillirt der Stearinaldehyd bei etwa 212—213° (uncorr.), unter einem solchen von 100 mm bei 259—261° (Therm. i. D. bis ca. 160°). Entsprechend früheren Angaben destillirt die Stearinsäure bei 100 mm gegen 287°. Der Unterschied beider Kochpunkte beträgt also kaum über 26°, während die entsprechende, schon für die Laurin- und Myristinderivate auf ca. 29° resp. 33° steigende Siedepunktsdifferenz zwischen der Laurinsäure und ihrem Aldehyd sich auf ca. 40° beläuft. — Normalbestimmungen vorbehalten. Hält man daneben, dass zwischen den bei gewöhnlichem Druck beobachteten Siedepunkten der Heptylsäure und des Oenanthols schon ca. 70° liegen und die Essigsäure von ihrem Aldehyd durch 100° getrennt wird, so hat man Zahlen, welche die im Anfang dieser Mittheilung hervorgehobene Abnahme in den Unterschieden heterologer Verbindungen beim Vorrücken in der gesammten homologen Reihe auch für die physikalischen Eigenschaften aufs deutlichste veranschaulichen und die allgemeine Richtung aller übrigen Daten voraussehen lassen. Nebenher zu laufen scheint die bisher besonders in den Schmelzpunkten von anderen Chemikern und mir veranschaulichte Periodicität der Erscheinungen. Beide Gesichtspunkte kommen bekanntlich auch im natürlichen System der Elemente zur Geltung. — Von Reagentien, wie Chromsäuremischung und Phosphorpentachlorid, wird der Stearinaldehyd leicht umgewandelt; ebenso wenig fehlen auch hier sogenannte additionelle Verbindungen.

Ein besonderes Interesse wird die Verwendung der beschriebenen Aldehyde zur Darstellung der höheren Alkohole bieten: auch die Blausäurereaktion dürfte zu vermuthlich kennenswerthen Oxysäuren führen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1880.

---

349. Ad. Claus u. K. Elbs: Zur Kenntniss des Amarins.

[Mittheilung aus dem Freiburger Laboratorium von Ad. Claus.]
(Eingegangen am 14. Juli.)

Während bei der Einwirkung von Alkylhalogenüren auf Amarin in kochender, alkoholischer Lösung allgemein — genau so, wie es von Borodine für Jodäthyl angegeben ist — Alkylamarinalkylhalogenüre entstehen, also zweimal der Alkylrest aufgenommen wird unter gleichzeitiger Bildung von halogenwasserstoffsaurem Amarin, gelingt es auch die einfachen Additionsprodukte — allerdings immer mit den oben genannten Verbindungen mehr oder weniger gemengt — zu erhalten, wenn man die beiden Körper, nach molekularem Verhältniss gemengt, in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Es krystallisiren dann nach Verlauf von einigen Tagen die gewünschten Verbindungen aus. Wir haben auf diese Weise Amarinmethyljodid und Amarinbenzylchlorid dargestellt, die beide in Wasser, auch in heissem, sehr schwer löslich sind, dagegen von heissem Alkohol verhältnissmässig leicht gelöst werden und aus der letzteren Lösung sich in kleinen Kryställchen abscheiden. Durch kochendes Ammoniak werden beide Verbindungen nicht zersetzt, während alkoholische Kalilauge leicht die neuen Basen — Methylamarin (Schmelzpunkt 172—174° C.) und Benzylamarin — aus ihnen abscheidet.

Ehe wir diese Beobachtungen, über die wir nächstens ausführlicher referiren werden, zu machen Gelegenheit hatten, hatten wir uns wesentlich mit dem Methylamarinmethyljodid und dem Benzylamarinbenzylchlorid beschäftigt, aus diesen Verbindungen die zweifach alkylirten Basen abgeschieden und diese weiter mit Halogenalkylen behandelt. Benzylchlorid war für diese Versuche hauptsächlich deswegen gewählt worden, weil bei der Einführung von Methylgruppen die procentische Zusammensetzung nur so unbedeutend geändert wird, dass die analytischen Ergebnisse darüber keinen sichern Aufschluss zu geben vermögen, während demgegenüber eine eingeführte Benzylgruppe nicht wohl zu übersehen ist.

Das Methylamarinmethyljodid ist in Wasser sehr schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich, lässt sich dagegen aus Alkohol leicht umkrystallisiren und wird dabei in schönen, gut ausgebildeten,

glasglänzenden Pyramiden erhalten. Die Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 246° C. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	60.32 pCt.	60.66 pCt.
H	5.31 -	5.27 -
J	27.78 -	27.99 - .

Gegen kochende Ammoniaklösungen zeigt sich die Verbindung beständig, mit weingeistiger Kalilauge aber gelingt schon beim gelinden Erwärmen die Zerlegung unter Bildung von Dimethylamarin, das am besten aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird und daraus in grossen, prismatischen Krystallen des klinorhombischen Systems anschiesst. Die Base schmilzt bei 146° C. und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen unter Bildung eines geringen Sublimats; von verdünnten Säuren wird sie leicht in Salze übergeführt, von denen jedoch nur das essigsaure Salz in Wasser leicht löslich ist. Die interessanteste Thatsache ist die, dass die mittelst Jodwasserstoff aus der Base erhaltene Jodverbindung mit dem oben beschriebenen Methylamarinmethyljodid nicht identisch ist: denn wenn das jodwasserstoffsaure Salz auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen mit demselben ziemlich übereinstimmt, so unterscheidet es sich doch sehr wesentlich dadurch, dass es durch Ammoniak schon in der Kälte unter Wiederabscheidung der Base leicht und vollständig zerlegt wird. Die Platindoppelverbindung des salzsauren Salzes fällt aus wässerigen, wie alkoholischen Lösungen, auch wenn sie sauer sind, in Form eines hellgelben Niederschlages aus, der kein Krystallwasser enthält. Beim Erhitzen des trocknen Doppelsalzes auf etwa 170° C. tritt unter starker Bräunung und Schmelzen Zersetzung ein. Die Platinbestimmung ergab: 19.0 pCt. Pt — berechnet 18.5 pCt.

Das Dimethylamarin reagirt beim anhaltenden Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Alkylhalogenverbindungen unter Bildung neuer Halogenverbindungen, deren Entstehung jedoch nicht auf einfacher, glatter Addition zu beruhen scheint. Bei der Einwirkung von Benzylchlorid wurden aus der auffallenderweise schwach sauer gewordenen Lösung neben Spuren von salzsaurem Dimethylamarin wesentlich zwei neue Körper erhalten, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen lassen. Die eine Verbindung, die in Wasser sehr schwer löslich ist, bleibt beim Ausziehen des eingedampften Reaktionsrückstandes mit Wasser als weisses Pulver zurück und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Krystallen erhalten. Sie liefert beim Behandeln mit Kalilauge eine aus Alkohol schön krystallisirende, neue, farblose Base, die bei 204° C. schmilzt. Das zweite Produkt ist in Wasser so leicht löslich, dass es aus dieser Lösung nicht direkt krystallisirt erhalten werden kann, sondern nach dem Verdunsten des Wassers als

dickes Oel zurückbleibt, welches erst nach und nach zu einer aus Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Diese Nadeln schmelzen unzersetzt bei 168° C. und geben beim Erwärmen mit Kali unter Salzsäureabspaltung eine neue, in prachtvoll diamantglänzenden Krystallen anschiessende Base von dem Schmelzpunkt 158° C. Von dem leicht löslichen Chlorid wurde das Platindoppelsalz dargestellt und bei dessen Analyse Zahlen erhalten, die nicht auf eine durch direkte Addition von Benzylchlorid zum Amarin entstandene Verbindung stimmen; deren Interpretation wir uns jedoch noch vorbehalten müssen. Nur sei noch erwähnt, dass diese Platinverbindung in Wasser, namentlich in salzsäurehaltigem, ausserordentlich leicht löslich ist und im trocknen Zustand, wie man es durch Auswaschen mit Alkohol und Aether erhält, bei 244° C. unzersetzt schmilzt. Die durch Kali aus dem leicht löslichen Chlorid abgeschiedene Base vom Schmelzpunkt 158° C. giebt mit Salzsäure ein Salz, das von dem ursprünglichen Chlorid total verschieden ist, denn es ist in Wasser so schwer löslich, dass es leicht aus diesem Lösungsmittel krystallisirt. Es schmilzt bei 204° C. und wird durch Ammoniak zerlegt. Das aus diesem salzsauren Salz dargestellte Platindoppelsalz ist etwas dunkler gefärbt, als die oben beschriebene, entsprechende Verbindung und schmilzt unzersetzt bei 195° C.

Aehnliche Resultate, wie mit Benzylchlorid, haben wir auch bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Dimethylamarin erhalten, doch bedürfen auch diese noch einer eingehenderen Untersuchung.

Endlich hätten wir noch das Benzylamarinbenzylchlorid zu erwähnen, das beim Kochen der alkoholischen Lösung von molekularen Mengen Amarin und Benzylchlorid neben salzsaurem Amarin leicht entsteht. Es ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich und wird durch kochendes Ammoniak nicht angegriffen. Die undeutlichen Krystalle, wie sie aus alkoholischer Lösung erhalten werden, fangen schon bei 40° C. an zu erweichen und sind bei 75° C. völlig geschmolzen.

Aus der alkoholischen Lösung fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz als schwachgelben Niederschlag, der nach dem Trocknen fast weiss wird, bei 70° C. weich zu werden beginnt, über 100° C. 2 Moleküle Wasser abgiebt und bei 150—160° C. unter Bräunung und Zersetzung schmilzt. Die Analyse ergab: 13.85 pCt. Pt — berechnet 14.4 pCt. Pt.

Kalilauge, am besten alkoholische, scheidet leicht Dibenzylamarin ab, welches aus Alkohol in feinen, weissen, verfilzten Nadeln krystallisirt, die bei 139—140° C. schmelzen. Das aus dieser Base dargestellte, salzsaure Salz ist wieder total verschieden von dem isomeren Benzylamarinbenzylchlorid. Es ist in Wasser weit löslicher,

als das letztere, krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, wird durch Ammoniak zersetzt und schmilzt bei 197—199° C.

Wir enthalten uns vor der Hand, aus den gegebenen Daten eine Ansicht über die Natur des Amarins zu entwickeln und behalten uns die für die ausführliche Beschreibung unserer fortgesetzten Untersuchungen vor. Nur das Eine scheint uns noch besonders erwähnenswerth, dass Amarin gegen Oxalsäureäther entschieden nicht die Eigenschaften eines secundären Amarins, also einer Imidoverbindung, entwickelt. Beim Erhitzen der gemischten Substanzen auf dem Wasserbade findet wenigstens keine Reaktion statt und erst, wenn man tagelang das Erhitzen fortsetzt, entstehen Spuren eines neuen Körpers, der aber nichts anderes als oxalsaures Amarin ist. Erhitzt man das Gemisch höher, etwa bis zum Siedepunkt des Oxaläthers, so tritt Umsetzung ein, in Folge deren — jedenfalls veranlasst[1]) durch eine theilweise Zersetzung des Amarins — Oxamid, oxalsaures Amarin, oxalsaures Lophin und Lophin entstehen und Alkohol abdestillirt.

Ueber Untersuchungen, die wir in der gleichen Richtung mit Lophin angestellt haben, hoffen wir in Bälde ebenfalls Näheres mittheilen zu können.

Freiburg i./B., Juli 1880.

---

350. Rudolf Andreasch: Eine neue Synthese des Sulfhydantoïns.

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 22. April vorgelegten Abhandlung.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer früheren Abhandlung[2]) wurde gezeigt, dass sich Sulfhydantoïn beim Kochen mit Basen gemässs der Gleichung:

$$C_3H_4N_2SO + H_2O = CN.NH_2 + C_2H_4SO_2$$

in Cyanamid (resp. Dicyandiamid) und Thioglycolsäure spaltet.

Diese Zersetzung und die grosse Additionsfähigkeit des Cyanamides liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Zusammenbringen von Cyanamid und Thioglycolsäure unter passenden Bedingungen eine Vereinigung beider Körper erzielen könne.

---

[1]) In ähnlicher Weise wird sich wohl auch die Reaktion stellen, welche Amarin bei sehr lange anhaltendem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff zeigt und bei welcher mehrere, zum Theil recht hübsch krystallisirende Verbindungen gebildet werden.

[2]) Diese Berichte XII, 1885.

Es wurde 1 Aequivalent Cyanamid mit 2 Aequivalenten reiner nach Claesson's Angabe[1]) aus Chloressigsäure und Kaliumsulfhydrat dargestellter Thioglycolsäure in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Das Cyanamid löste sich bald auf, und unter wahrnehmbarer Wärmeentwicklung trat eine Vereinigung beider Körper ein. Der theilweise erstarrte Rückstand musste, falls sich Sulfhydantoïn gebildet hatte, dieses als thioglycolsaures Salz enthalten; er wurde deshalb in Wasser gelöst und vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Nach einiger Zeit hatte sich ein Krystallbrei abgeschieden, der abgepresst und umkrystallisirt wurde; durch erneutes Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure wurden endlich centimeterlange Nadeln erhalten, die sich in allen Eigenschaften mit dem aus Chloressigsäure und Thioharnstoff erhaltenen Sulfhydantoïn identisch erwiesen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

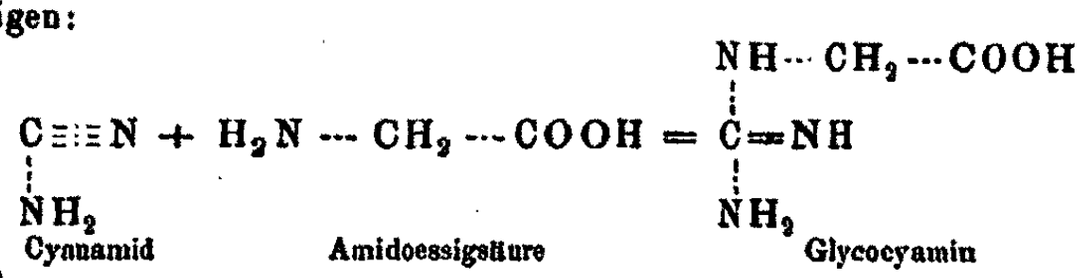
	Berechnet für $C_3H_4N_2SO$	Gefunden
N	24.14 pCt.	23.95 pCt.

Die Synthese vollzieht sich also nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Thioglycolsäure}}{C_2H_4SO_2} + \underset{\text{Cyanamid}}{CN.NH_2} = \underset{\text{Sulfhydantoïn.}}{C_3H_4N_2SO} + H_2O$$

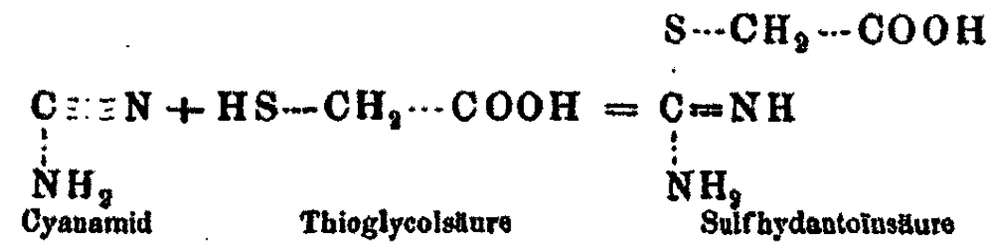
Es ist übrigens gar nicht nöthig das Cyanamid in festem Zustande anzuwenden, sondern es genügt eine wässrige Cyanamidlösung mit Thioglycolsäure zu versetzen und einzudampfen. Aus dem Rückstande wird das Sulfhydantoïn durch Fällen mit Ammoniak u. s. w., wie oben, erhalten.

Die Addition dieser beiden Körper dürfte wohl in ganz gleicher Weise zu erklären sein, wie die Vereinigung des Cyanamides mit Ammoniak, Amidoessigsäure u. s. w, nämlich so, dass das Wasserstoffatom der SH-(beziehungsweise NH_2-)Gruppe seinen Platz wechselt und die freiwerdenden Valenzen der Reste beider Körper sich vereinigen:



Cyanamid — Amidoessigsäure — Glycocyamin

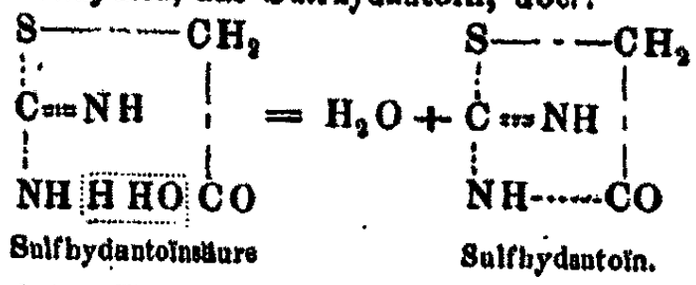
und



Cyanamid — Thioglycolsäure — Sulfhydantoïnsäure

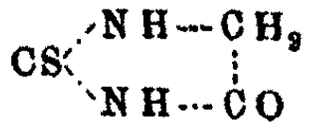
[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 115.

Die zuerst entstehende Sulfhydantoïnsäure geht aber unter Wasseraustritt in ihr Anhydrid, das Sulfhydantoïn, über:



Sulfhydantoïnsäure — Sulfhydantoïn.

Die gleiche Formel haben Liebermann und Lange [1]) auf Grund meiner früheren Versuche über die Spaltung des Sulfhydantoïns und auf Grund der von ihnen am Diphenylsulfhydantoïn beobachteten und analog verlaufenden Zersetzung vorgeschlagen, entgegen der bisher allgemein üblichen Formel, nach welcher das Sulfhydantoïn



geschrieben wurde. Auch ich glaubte früher von dieser Formel ausgehen zu müssen und suchte deshalb das Auftreten von Thioglycolsäure durch secundäre Processe zu erklären. Jetzt, nachdem es mir gelungen ist auch umgekehrt aus den Zersetzungsprodukten das Sulfhydantoïn wieder zusammenzusetzen, erscheint in der That die von Liebermann vorgeschlagene Formel sicher begründet zu sein.

Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass mit der beschriebenen Synthese wohl ein allgemeiner Weg zur Darstellung von Sulfhydantoïnen aus Thiosäuren gefunden sein dürfte.

---

351. Rudolf Andreasch: Ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, die Carbamidsulfonessigsäure.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 22. April 1880 vorgelegten Abhandlung.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Ueberschichtet man je 5 g reinen Sulfhydantoïns, das man in Krystallen verwenden muss, in einem hohen Becherglase mit 50 ccm Salzsäure von 1.08 Dichte, trägt etwa ein fünftel von 4.2 g feingepulverten, chlorsauren Kalis ein und erwärmt nun ganz schwach über dem Drahtnetze, so erfolgt eine rasche Einwirkung, die man durch fleissiges Umschütteln begünstigt; hat die Einwirkung aufgehört, so trägt man eine zweite Partie der abgewogenen Menge des chlor-

[1]) Diese Berichte XII, 1588.

sauren Kalis ein, schüttelt fortwährend um und leitet, falls die Reaktion nicht von selbst beginnt, dieselbe durch ganz kurzes Erwärmen wieder ein, wobei man aber Sorge tragen muss, einen zu heftigen, von Chlorentwicklung begleiteten Verlauf durch sofortiges Abkühlen unter einem Wasserstrahle zu verhindern. Ballt sich das Sulfhydantoïn zu grösseren Stücken zusammen, so zerdrückt man sie mit einem Glasstabe, damit es nicht unangegriffen zurückbleibt. Hat die Einwirkung aufgehört, so trägt man den Rest des chlorsauren Kalis in etwa drei Portionen ein, indem man wieder abwechselnd erwärmt oder kühlt.

Wurde genau nach dieser Vorschrift verfahren, so hat sich am Ende alles ohne merkbare Chlorentwicklung gelöst und die farblose Flüssigkeit trübt sich alsbald durch ein abgeschiedenes Krystallmehl, das sich besonders an den vom Glasstabe berührten Stellen des Becherglases ansetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte saugt man den Krystallbrei auf einem Glaswollefilter mittelst der Wasserluftpumpe trocken, spült mit etwas Alkohol nach, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, und krystallisirt das zurückbleibende, schneeweisse Krystallmehl nach dem Austrocknen aus wenig heissem Wasser um. Bei langsamem Erkalten schiessen nun mehrere Millimeter lange, zu Drusen vereinigte Tafeln an, die nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren vollkommen rein sind.

Die Krystalle sind wasserhell, luftbeständig, verlieren bei 100° C. nichts an Gewicht und stellen das Kaliumsalz einer stickstoff- und schwefelhaltigen Säure da. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
C	—	—	16.18	—	—	—	16.02	—	—	16.23	16.24
H	—	—	2.66	—	—	—	2.48	—	—	2.70	2.43
K	17.77	17.20	—	17.41	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	12.29	—	—	—	12.46	—	—
S	—	—	—	—	—	14.93	—	15.14	—	—	—

Diese Zahlen führen zur Formel:

$$C_3 H_5 K N_2 SO_5,$$

welche verlangt:

		Berechnet	Gefundenes Mittel
C_3	36	16.36	16.17
H_5	5	2.27	2.57
K	39	17.73	17.46
N_2	28	12.73	12.38
S	32	14.55	15.03
O_5	80	36.36	36.39
	220	100.00	100.00.

Der freien Säure, die ich freilich nicht zu isoliren vermochte, würde also die Formel $C_3H_6N_2SO_5$ entsprechen, und es ergiebt sich mithin folgende Entstehungsgleichung für dieselbe:

$$\underset{\text{Sulfhydantoïn.}}{C_3H_4N_2SO} + H_2O + 3O = \underset{\text{Neue Säure.}}{C_3H_6N_2SO_5}$$

Die Ausbeute an Kalisalz betrug im Durchschnitt 70 pCt. vom Gewichte des verwendeten Sulfhydantoïns, doch müssen die oben gegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da sonst oft gar kein Kalisalz erhalten wird.

Hr. Prof. J. Rumpf hatte die Freundlichkeit die Krystallbestimmung vorzunehmen. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an [1]).

Das Salz, das ich aus später zu erörternden Gründen als „carbamidsulfonessigsaures Kalium“ bezeichne, löst sich in kaltem Wasser nur wenig auf, ist dagegen in heissem Wasser sehr leicht löslich; die genaue Bestimmung ergab:

100 Theile Wasser von 22° C. lösen 1.7 Theile Salz
und 100 - - - 100° C. - 23.27 - -

oder 1 Theil Salz braucht:

58.6 Theile Wasser von 22° C. und
4.3 - - - 100° C.

zu seiner Lösung.

In Alkohol ist das Salz unlöslich, weshalb auch die kalte, wässrige Lösung durch Zusatz desselben nach einiger Zeit krystallinisch gefällt wird.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Bräunung und verbrennt dann mit der blauen Flamme des Schwefels.

Andere Salze, sowie die freie Säure aus dem Kaliumsalze darzustellen ist mir nicht gelungen, da die Lösung desselben mit keinem anderen Metallsalze Niederschläge erzeugt.

Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers wurde die Einwirkung von salpetriger Säure versucht, da aus verschiedenen Gründen anzunehmen war, dass eine aus Harnstoff und Sulfonessigsäure gepaarte Verbindung vorlag und die salpetrige Säure unter Zerstörung des Harnstoffrestes die Sulfonessigsäure abspalten würde.

Je 5 g des Salzes wurden in heissem Wasser gelöst und salpetrige Säure bis zum Aufhören der starken Kohlensäureentwicklung eingeleitet. Die eingedampfte Flüssigkeit erstarrte unter der Luftpumpe zu einer Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren anfangs in zarten, dünnen und schmalen Prismen, später nach öfterem Umkrystallisiren in dicken, sechsseitigen Tafeln anschoss, welche sich

[1]) Die Details der Krystallbestimmung sind im Originale nachzusehen.

schon in kaltem Wasser sehr leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflösten.

Die Analyse dieses stickstofffreien Körpers lieferte Zahlen, welche mit der Formel des sauren, sulfonessigsauren Kaliums, $C_2H_3KSO_5$, oder

$$COOH-CH_2.SO_2K,$$

übereinstimmten:

		Berechnet			Gefunden		
C_2	24	13.48 pCt.	—	—	13.52	—	pCt.
H_3	3	1.69 -	—	—	2.04	—	-
K	39	21.91 -	21.34	21.51	—	—	-
S	32	17.98 -	—	—	—	17.91	- .

Da sich in der Literatur nur Angaben über neutrale, aber nicht über saure, sulfonessigsaure Salze vorfinden, wurde zur vollständigen Sicherstellung nach Angabe Melsen's [1]) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Eisessig u. s. w. das Barytsalz der Sulfonessigsäure dargestellt, dieses durch Schwefelsäure zerlegt, das saure Filtrat zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit etwas kohlensaurem Blei behandelt und aus der Lösung die geringe Menge gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die erhaltene, durch Stehenlassen in einar flachen Schale von Schwefelwasserstoff befreite Lösung wurde zur Hälfte mit Kalilauge neutralisirt, die andere Hälfte zugegeben und im Wasserbade eingedampft. Der hinterbleibende Syrup erstarrte allmählig zu Krystallen von ganz gleichem Habitus, wie die früher aus dem carbamidsulfonessigsaurem Kalium erhaltenen, sodass an der Identität beider nicht zu zweifeln war.

Eine Kaliumbestimmung lieferte Zahlen, die für das saure, sulfonessigsaure Kalium stimmen:

	Berechnet für $C_2H_3KSO_5$	Gefunden
K	21.91 pCt.	21.65 pCt.

Das carbamidsulfonessigsaure Kalium wird also durch die salpetrige Säure unter Abspaltung von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Stickstoff in saures, sulfonessigsaures Kalium verwandelt:

$$\underset{\text{Ursprüngliches Kalisalz.}}{C_3H_5KN_2SO_5} + N_2O_3 = \underset{\text{Saures sulfonessigs. Kalium.}}{C_2H_3KSO_5} + CO_2 + 2N_2 + H_2O$$

Dadurch erscheint nun die im Kalisalz angenommene Säure in der That als ein Derivat der Sulfonessigsäure und ihre Constitution wäre durch folgende Formel auszudrücken:

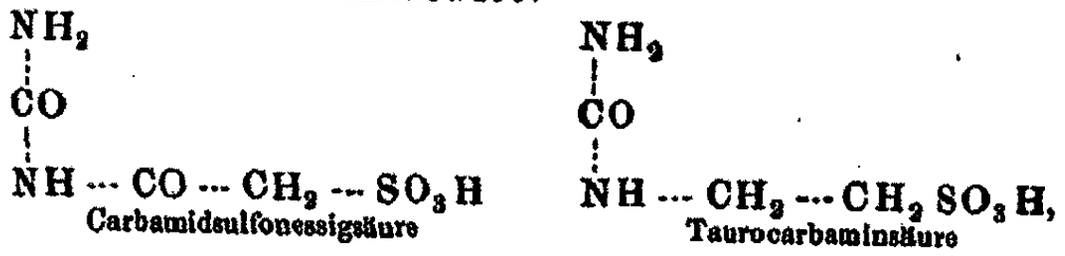
$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH-CO-CH_2-SO_3H\end{matrix} = C_2H_6N_2SO_5,$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 52, 275.

so dass sie passend als Carbamidsulfonessigsäure zu bezeichnen ist.

Die Carbamidsulfonessigsäure ist zugleich ein weiterer Beweis für die neue Sulfhydantoïnformel, weil sich nur auf Grundlage dieser ihre Bildung, ohne complicirte molekulare Umlagerungen vorauszusetzen, erklären lässt.

Die Constitution der Carbamidsulfonessigsäure erinnert an jene der von E. Salkowski [1]) aus Taurin und Kaliumpseudocyanat dargestellten Taurocarbaminsäure:



Carbamidsulfonessigsäure — Taurocarbaminsäure

jedoch konnte aus taurocarbaminsaurem Kalium weder durch Oxydation mit Salpetersäure, noch mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure carbamidsulfonessigsaures Kalium erhalten werden.

---

352. S. Levy und G. Schultz: Ueber gechlorte Chinone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Im Anschluss an die Untersuchungen des Einen von uns über die Einwirkung von Ammoniak, Aminen u. s. w. auf Halogenderivate der Chinone haben wir uns zunächst mit der Darstellung und näheren Erforschung der gechlorten Chinone beschäftigt. Wöhler's interessante Beobachtung, dass Chinon durch Salzsäure in Monochlorhydrochinon übergeht, liess es uns als wahrscheinlich erscheinen, dass unter denselben Bedingungen aus dem Monochlorchinon ein Dichlorhydrochinon, aus Dichlorchinon Trichlorhydrochinon und aus dem Trichlorchinon Tetrachlorhydrochinon entstehen könnte. Vermöge dieser Reaktion und Oxydation der jedes Mal erhaltenen Chlorsubstitutionsprodukte des Hydrochinons schien es dann möglich, von dem Chinon ausgehend, gleichsam wie auf einer Treppe, zum Chloranil zu gelangen. In der That kann dieser Uebergang ohne grosse Schwierigkeit bewirkt werden.

Monochlorhydrochinon $C_6 H_3 Cl \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$. Dieser schon von Wöhler dargestellte Körper bildet weisse, bei 98° schmelzende Krystalle. Mit Essigsäureanhydrid geht er in eine bei 72° schmelzende

[1]) Diese Berichte VI, 744 und 1191.

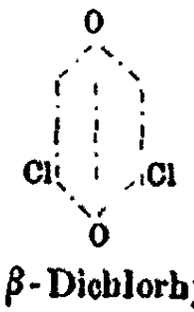
Diacetylverbindung, $C_6H_3Cl(OCH_3.CO)_2$, über, welche aus Alkohol in durchsichtigen, glänzenden Prismen krystallisirt. Die **Dibenzoylverbindung**, $C_6H_3Cl(OC_6H_5.CO)_2$, durch Kochen von Monochlorhydrochinon mit Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt in langen, feinen, bei 130° schmelzenden Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol und auch in concentrirter Schwefelsäure löslich sind. Beim Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf etwa 150° liefert das Monochlorhydrochinon ein gechlortes Chinizarin, das in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Bei der Oxydation in wässriger Lösung mit Chromsäure und Schwefelsäure geht es der Hauptsache nach in Monochlorchinon über; daneben entsteht in geringer Menge α-Dichlorchinon.

Monochlorchinon, $C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Es gelingt erst nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol das Monochlorchinon von beigemengtem Dichlorchinon zu befreien. In reinem Zustande bildet es gelbe, dicke, prismatische Krystalle des rhombischen Systems, die bei 57° schmelzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure löst es sich und geht in ein Gemenge von α-Dichlorhydrochinon und Trichlorhydrochinon über, von denen das letztere in den Mutterlaugen bleibt.

α-Dichlorhydrochinon, $C_6H_2Cl_2(OH)_2$, bildet, aus Chloroform umkrystallisirt, glänzende, bei 164° schmelzende Blättchen; im Uebrigen besitzt es die von **Städeler** angegebenen Eigenschaften. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure wird es in Dichlorchinon verwandelt.

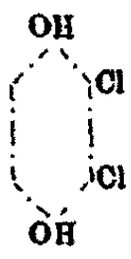
α-Dichlorchinon, $C_6H_2Cl_2O_2$, aus Alkohol krystalisirt, liefert bei 154° schmelzende, dunkelgelbe Krystalle, welche mit concentrirter Salzsäure in ein Gemenge von Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon übergehen.

Ausser diesem schon längere Zeit bekannten Dichlorchinon, welches wir als α-Dichlorchinon bezeichnet haben, existirt noch eine von **Faust** aus Trichlorphenol und Salpetersäure dargestellte isomere Verbindung, welche wir β-Dichlorchinon nennen wollen. Demselben kommt die Constitution



zu. Das hieraus erhaltene β-Dichlorhydrochinon liefert mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, wie leicht erklärlich, kein gechlortes

Chinizarin, da dasselbe nur aus einem Dichlorhydrochinon von der Constitution



entstehen kann. Nach einem, allerdings nur mit sehr wenig Substanz ausgeführten Versuche, scheint das α-Dichlorhydrochinon ebenfalls kein Chinizarinderivat zu geben. Wir wollen auch das dritte der Theorie nach mögliche Dichlorchinon darstellen und die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf dasselbe studiren.

Das β-Dichlorchinon geht mit concentrirter Salzsäure in ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon über.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir erwähnen, dass Trichlorphenol bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig der Hauptsache nach Chloranil liefert. Tribromphenol geht unter denselben Bedingungen in Bromanil und in einen amorphen, noch nicht eingehend studirten Körper über. Mit rother rauchender Salpetersäure liefert Tribromphenol unter noch nicht näher festgestellten Bedingungen Dibromchinon, gewöhnlich aber das von Armstrong auf dieselbe Weise dargestellte Orthobromdinitrophenol.

Trichlorhydrochinon $C_6HCl_3(OH)_2$. Die bisher noch nicht dargestellte Benzoylverbindung desselben bildet feine, farblose, bei 174° schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol löslich sind. Mit Phtalsäureanhydrid geht das Trichlorhydrochinon in kein gechlortes Chinizarin über.

Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure allmählig in das in Wasser unlösliche Tetrachlorhydrochinon umgewandelt.

Tetrachlorhydrochinon $C_6Cl_4(OH)_2$ liefert mit Benzoylchlorid eine in Alkohol sehr schwer, in Benzol leichter lösliche, bei 230° schmelzende Benzoylverbindung.

Tetrachlorchinon $C_6Cl_4O_2$ krystallisirt aus Benzol in dicken, citronengelben, monoklinen und leicht spaltbaren Blättchen.

Bekanntlich erklärt man die Bildung des Monochlorhydrochinons aus Chinon und Salzsäure so, dass man zunächst ein Zwischenprodukt $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O.Cl\\OH\end{matrix}\right.$ annimmt, welches durch molekulare Umlagerung in Monochlorhydrochinon $C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ übergeht. Wenn diese Annahme gerechtfertigt ist, so schien es wahrscheinlich, dass auch das Tetrachlorchinon beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in eine

Substanz von der Formel $C_6Cl_4\begin{cases}OCl\\OH\end{cases}$ übergehen müsse. Unsere Versuche haben jedoch gezeigt, dass bei dieser Reaktion das Tetrachlorchinon, wohl unter Abspaltung von Chlor, reducirt und in Tetrachlorhydrochinon verwandelt wird. Noch leichter kann die Reduktion des Chloranils durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler unter Freiwerden von Brom erzielt werden. Diese Versuche lassen die Annahme von Zwischenprodukten, welche die Gruppen OCl und OH enthalten, vor der Hand als überflüssig erscheinen und bestätigen die Auffassung von Wichelhaus (diese Berichte XII, 1504).

Nicht allein das Chloranil, wie schon Greiff und O. Fischer durch die Darstellung von Methylviolett aus Dimethylanilin und von Rosanilin aus Leukanilin gezeigt haben, sondern auch die anderen gechlorten Chinone und das Chinon selbst wirken als starke Oxydationsmittel, welche die Bromwasserstoffsäure zu Brom und selbst die Chlorwasserstoffsäure zu Chlor oxydiren und hierbei selbst Reduktion erleiden. In die so entstandenen Hydrochinone treten dann die frei gewordenen Halogene ein und wirken, wo es möglich ist, substituirend. Es ist daher erklärlich, dass z. B. aus Dichlorchinon nicht allein Tri-, sondern auch Tetrachlorhydrochinon entsteht u. s. w.

Wir sind damit beschäftigt die obigen Reaktionen auch bei anderen Chinonen und Ketonen durchzuführen.

---

353. L. F. Nilson: Ueber das Atomgewicht und einige Salze des Ytterbiums.

[Der k. Academie d. Wissenschaften zu Stockholm am 9. Juni 1880 mitgetheilt [1]).]
(Eingegangen am 12. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei fortgesetzten Versuchen eine beträchtlichere Quantität Ytterbin aus dem verhältnissmässig so reichlichen Material, welches meinem vorigen Aufsatze [2]) über diese Erde zu Grunde liegt, in solcher Reinheit darzustellen, dass auch ihre concentrirtesten Lösungen nicht das geringste Absorptionsphänomen im Spektrum hervorrufen, erfuhr ich bald, dass dies nur mit Verwendung einer weit grösseren Menge gemischter Erden zu erreichen war. Durch Zertheilung der Erde, über welche ich damals verfügte (63 g RO = 126.3), in zahlreiche Fraktionen mittelst partieller Zersetzung der Nitrate bei Schmelztemperatur ging es indessen hervor, dass die sogenannte Erbinerde, welche meine Vorgänger unlängst als das Oxyd eines einfachen Elementes angesehen hatten, aus nicht weniger, als sieben verschiedenen

[1]) Oefvers. af K. swenska vet. Akad. Förhandl. 1880, No. 6.
[2]) Diese Berichte XII, 550.

Erden bestand, nämlich: Scandin, Ytterbin, Thulin, Erbin, Terbin, der Erde, welche Hr. Soret vorläufig mit x bezeichnet hat, und Ytter-erde.

Unter den natürlich vorkommenden Verbindungen der seltenen Erden enthält, sofern ich weiss, das Euxenit den verhältnissmässig grössten Procentgehalt von dieser Erbinerde. In Folge dessen wünschte ich eine möglichst grosse Quantität davon bearbeiten zu können und hatte auch das Glück diesen Wunsch in so reichlichem Masse erfüllt zu sehen, dass ich etwas mehr als 10 k des seltenen und schätzbaren Minerals in Arbeit nehmen konnte. Die Gelegenheit dazu verdanke ich theils dem Freiherrn Nordenskiöld, der mir $1\frac{1}{4}$ k aus der Sammlung des Reichsmuseums in Stockholm überreichte, theils, und in noch höherem Grade, Hrn. Professor P. Waage, der mir nicht weniger als 8 k aus der Sammlung des Universitätslaboratoriums in Christiania übersandte. Das Mineral stammte theils aus Arendel, theils aus Hitterö in Norwegen, hauptsächlich jedoch aus dem letzteren Fundorte. Eine derartige Freigebigkeit hat nun die Untersuchung der fetteren Erden auf's wesentlichste befördert, und ich benutze diese Gelegenheit, um meinen geehrten Collegen den lebhaftesten Dank dafür öffentlich abzustatten.

Das ziemlich fein gepulverte Mineral wurde in einer grossen Platinschale, jedesmal zu 400 g, mit der vierfachen Gewichtsmenge Kaliumhydrosulfats über der Flamme eines 15-Brenners ohne Schwierigkeit aufgeschlossen, die Schmelze pulverisirt und mit kaltem Wasser vollständig ausgezogen, die Lösung durch Decantation von ungelösten Metallsäuren getrennt und mit Ammoniak gefällt, das dabei erhaltene Hydrat ausgewaschen und dann in Salpetersäure gelöst, die Lösung andauernd gekocht, die dabei niedergeschlagenen Metallsäuren durch Decantation abgeschieden, die Lösung mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat gewaschen, getrocknet und geglüht, die gewonnene Quantität, $2\frac{1}{2}$ k roher Erden, vom beigemengten Kaliumcarbonat durch Kochen mit Wasser befreit und dann in Salpetersäure gelöst, das Nitrat verdampft und geschmolzen, so dass das Gewicht desselben doppelt so viel betrug, wie das der rohen Erden selbst, wobei sich eben rothgelbe Dämpfe anfingen zu entwickeln. Als die rothgelbe, opake Schmelze dann mit kochendem Wasser behandelt wurde, schied sich eine rothgelbe Fällung ab, welche hauptsächlich so schwache Basen enthielt, dass deren Nitrate die angewandte Schmelztemperatur nicht ertragen konnten, ohne basische Salze zu bilden, nämlich Thorerde mit einer verhältnissmässig geringen Beimengung der Oxyde von Cer, Uran und Eisen. Die Fällung, welche mit Wasser sich nicht auswaschen liess, wurde auf's Saugfiltrum genommen und eignet sich vorzüglich zur Darstellung reiner Thorerdesalze.

Das von Didym und Erbin roth gefärbte Filtrat, welches in der That von den oben erwähnten Oxyden vollkommen befreit war, gab ein sehr schönes, geschmolzenes Nitrat und wurde nun einer langen Reihe partieller Zersetzungen unterworfen, wobei ich genau denselben systematischen Gang benutzte, welcher in meinem vorigen Aufsatze schon beschrieben ist. Die stärksten Basen, wie die Oxyde von Didym, Yttrium und Terbium, concentrirten sich dabei in den ersten Mutterlaugen, und nach 7 Zersetzungsreihen enthielt die Hauptlösung nicht mehr Didym. Dagegen zeigten die in den Reihen 8—30 gewonnenen Mutterlaugen die Absorptionsbänder der sog. Erbinerde in immer höherem Grade und enthielten in der That beinahe den ganzen Gehalt des Minerals an solchen Erden, welche durch Absorptionsbänder ausgezeichnet sind. Gleichzeitig hatte mein College Hr. Cleve 15 k Gadolinit in Arbeit genommen, und somit haben wir zusammen wenigstens 6—7 k Gadolinit- und Euxeniterden verarbeiten können und dabei die Untersuchung unter uns auf die Weise vertheilt, dass er die wahre Erbinerde und Thulinerde behandelte, ich dagegen die Ytterbinerde und die Erde, welche Hr. Soret vorläufig mit x bezeichnet hat. Mit den x-haltigen Fraktionen bin ich noch fertig, die Ytterbinerde habe ich aber in völliger Reinheit dargestellt und will über diese Arbeit hier berichten.

Nach 30 Zersetzungsreihen zeigte die Hauptlösung nur einen Stich ins Rothe, wurde nach 35 ganz und gar farblos und erzeugte nunmehr im Spektrum blos zwei Absorptionstreifchen, das eine im Grünen, das andere im Rothen; nach 40 Reihen wog die rückständige Erde etwa 250 g, deren Lösung, wie concentrirt sie auch sein mochte, nur ein rothes Streifchen verursachte, und doch kam das grüne in den Mutterlaugen, welche in den folgenden Reihen 41—60 gewonnen wurden, wieder zum Vorschein; nach 68 Zersetzungsreihen blieb endlich eine Erde zurück, deren syrupsdicke Nitratlösung nicht das geringste Absorptionsphönomen im Spektrum verursachte, und, nachdem die darin noch vorhandene Scandinerde abgeschieden war, bestand dieselbe aus lauter Ytterbin.

Aus diesem klaren Ueberblick einer Arbeit, die so viel Zeit und Geduld in Anspruch genommen hat, erhellt, mit welcher ausserordentlichen Schwierigkeit es verbunden ist, aus Ytterbin jede Spur solcher Erden zu entfernen, welche Absorptionsphänomene erzeugen, eine Arbeit, die ein wirkliches Gegenstück zu den fraktionirten Destillationen der organischen Chemie ist. Die Erbinerde war nämlich erst nach 60 Zersetzungsreihen, oder 400—500 einzelnen Abtreibungen vollständig entfernt, aber dann blieb die Erde, welcher der rothe Absorptionsstreif $\lambda = 6840$ eigenthümlich ist, so hartnäckig zurück, dass man von der ganzen Quantität jetzt rückständiger Erde beinahe 80 pCt. in den Mutterlaugen aufopfern musste, um end-

lich die noch zurückbleibende — 20 g Erde aus 6—7 k roher Erden ausgezogen! — vollkommen rein zu bekommen. Während der Reihen 61—68 enthielten die Mutterlaugen folglich ausser Ytterbinerde nur das Oxyd des Metalles, welches Cleve Thulium genannt hat, und ich habe also während dieser Untersuchung reichliche Gelegenheit gehabt mich von der Existenz dieses Grundstoffes zu überzeugen.

Um die Ytterbinerde nun vollkommen zu reinigen, wurde dieselbe als Nitrat mit Schwefelwassorstoff behandelt, ein geringer, gelbbrauner Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit reinster Oxalsäure gefällt, das Oxalat gewaschen, getrocknet, geglüht, die nunmehr vollkommen reine Ytterbinerde dann durch partielle Zersetzungen des Nitrats in 7 Fraktionen vertheilt und aus einem jeden derselben die in der Tabelle angegebene Quantität der Erde zu Bestimmungen entnommen, welche ausgeführt sind, um das Atomgewicht des Ytterbiums festzustellen. Durch Lösen der Erde in Salpetersäure, Zufügen einer passenden Menge Schwefelsäure, Abdampfen der Flüssigkeit zuerst im Wasserbade zur Verjagung der Salpetersäure, dann auf dem Sandbade und zuletzt über freiem Feuer bei einer solchen Temperatur, dass nur die freie Schwefelsäure sich verflüchtigte, erhielt ich ein neutrales, im Wasser vollständig lösliches Ytterbiumsulfat als Rückstand. Die angewandten Reagentien waren durchaus rein und die Empfindlichkeit der Bunge'schen Wage war 0.1 mg.

Versuch	Eingewogene Erde	Gebildetes Sulfat	Procentgehalt des Sulfats		Atomgewicht des Ytterbiums
			von Yb_2O_3	von SO_3	
1	1.0063	1.6186	62.171	37.829	173.21
2	1.0139	1.6314	62.149	37.851	173.03
3	0.8509	1.3690	62.155	37.845	173.08
4	0.7371	1.1861	62.145	37.855	173.00
5	1.0005	1.6099	62.147	37.853	173.01
6	0.8090	1.3022	62.126	37.874	172.84
7	1.0059	1.6189	62.134	37.866	172.91
Mittel	—	—	62.147	37.853	173.01

Da die Variation des aus diesen Synthesen hergeleiteten Atomgewichts sehr unbedeutend und aus den Wägungsfehler vollkommen erklärlich ist, welche durch die Hygroskopicität sowohl des Sulfats, als auch der Erde bewirkt werden [1]), und da die 7, mit verschiede-

[1]) Als diese Bestimmungen ausgeführt wurden, hatte ich noch keine Kenntniss eines Mittels, solche aus Hygroskopicität der gewogenen Substanz herrührenden, kleinen Fehler zu vermeiden, nämlich Exsiccatoren mit Phosphorsäureanhydrid an-

nen Fraktionen der Erde angestellten Versuche also sämmtlich zu genau derselben Zahl führen, so folgt hieraus, dass die Erde ein völlig homogenes Produkt von absoluter Reinheit sein muss; wenn man die Erde mit Yb_2O_3 bezeichnet, so kann das Atomgewicht des Ytterbiums zu 173 angenommen werden.

Die beiden vorläufigen Versuche das Atomgewicht desselben zu bestimmen, welche in meinem vorigen Aufsatze angeführt sind, ergaben einen etwas höheren Werth, etwa 174, was ohne Zweifel darauf beruht, dass die dazu angewandte Erde nicht von Platin gereinigt wurde. Nach einer langen Reihe partieller Zersetzungen der Nitrate in Platingefässen enthalten die zuletzt gewonnenen, unlöslichen, basischen Salze immer Spuren dieses Metalls, welche sich mit Schwefelwasserstoff entfernen lassen und wenn auch eine sehr unbedeutende Menge davon in dieser Erde vorhanden war, so ist sie doch hinreichend eine um nur 0.58 pCt. höhere Zahl zu erklären. Aus meiner jetzigen Erfahrung, betreffend die Darstellung reiner Ytterbinerde, ziehe ich ausserdem den Schluss, dass die zu den beiden erwähnten Bestimmungen angewandte Erde nicht von den Erden, welche Absorptionslinien im Spektrum verursachen, vollkommen befreit sein konnte, da dieselbe unmittelbar vor der letzten Zersetzung ein schwaches Streifchen im grünen Theil des Spektrums erzeugte. Da dieselbe weit eher als der rothe Streif $\lambda = 6840$ verschwindet, so bin ich davon überzeugt, dass die Erde wenigstens dieses rothe Streifchen, wenn auch nicht das grüne, noch erzeugt haben müsste, obwohl ich nicht mehr im Stande war dasselbe in der geringen Quantität des geschmolzenen Nitrats zu beobachten, welche zuletzt zurückblieb.

Ich gehe nun zur Beschreibung derjenigen Ytterbiumverbindungen über, deren Eigenschaften ich bisher Gelegenheit hatte zu beobachten.

Die Ytterbinerde, Yb_2O_3, ist ein weisses, sehr schweres, unschmelzbares und feuerfestes Pulver, welches, obwohl in der Kälte oder bei mässiger Hitze nur langsam von Säuren angreifbar, in der Kochhitze leicht sogar von verdünnten Säuren gelöst wird. Die Lösungen sind farblos und erzeugen im Spektrum kein Absorptionsphänomen. Unter den Erden ist sie nächst Thonerde die schwerste: ihr specifisches Gewicht ist = 9.175, ihr Molekularvolumen = 42.94, ihre specifische Wärme $0-100^0$ = 0.0646 und Molekularwärme = 25.45. Die Lösungen haben einen sehr süssen und zugleich zusammenziehenden Geschmack. Die Erde sowohl als deren Verbindungen bewirken keine Flammenfärbung; das Funkenspektrum

---

statt Schwefelsäure, welche bei den in den folgenden Aufsätzen beschriebenen Atomgewichtsbestimmungen von Scandium und Beryllium mit bestem Erfolg benutzt wurden.

des Chlorids enthält aber eine Menge Linien grosser Lichtstärke. Dasselbe ist schon von Hrn. Prof. Thalén näher studirt, der seine Untersuchung wird nächstens veröffentlicht wird. In der That ist dieses Spektrum schon seit mehreren Jahren von ihm veröffentlicht, denn es ist identisch mit dem der Höglund'schen Erbinerde.

Ytterbiumhydrat wird durch Fällung eines aufgelösten Ytterbiumsalzes mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Es ist, obwohl gallertartig, doch ziemlich schwer und setzt sich aus einer Flüssigkeit leicht ab, schrumpft beim Trocknen sehr stark ein und zieht dabei aus der Luft Kohlensäure an. In Säuren ist das Hydrat sehr leicht löslich. Die durch Glühen desselben erhaltene Erde ist sehr hart und compakt.

Ytterbiumnitrat schiesst aus einer sehr concentrirten Lösung in grossen, wasserhellen Säulen an, welche in ihrem Krystallwasser beim Erhitzen schmelzen, dann Salpetersäure und zuletzt rothgelbe Dämpfe abgeben. Man kann die Erhitzung sehr lange fortsetzen und doch ist der Rückstand in kochendem Wasser vollkommen löslich. Die basischen Nitrate des Ytterbiums sind nämlich so leicht löslich, dass sie nur mit Schwierigkeit aus der Lösung krystallisiren und auf diesem Verhalten beruht wohl der grosse Vorzug derjenigen Methode, welche Marignac erst angewandt hat, um die Nitrate der gemischten Erden in der Hitze zu zersetzen.

Ytterbiumsulfat: a) wasserfreies, $Yb_2.O_6.3SO_2$, wird am besten so dargestellt, wie oben unter den Atomgewichtsbestimmungen näher angegeben ist. Während des Abdampfens auf dem Wasserbad schiesst das wasserhaltige Salz oft in recht grossen, glänzenden Krystallen an, und, nachdem die freie Schwefelsäure abgetrieben ist, bleibt das wasserfreie Salz als ein opaker, weisser Rückstand des wasserhaltigen Salzes, als Afterkrystalle desselben, zurück. Mit einer geringen Menge Wasser vermischt, nimmt das Salz dasselbe unter Wärmeentwickelung auf und löst sich dann sehr langsam in mehr Wasser. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Wasser wird es sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Das Salz kann mit Vorsicht über freiem Feuer erhitzt werden, ohne eine Spur seiner Säure abzugeben, und ohne Zerlegung sogar einige Augenblicke eine so starke Hitze ertragen, dass der Tiegel gelinde glüht; bei stärkerer Hitze giebt es Schwefelsäureanhydrid ab und verliert dasselbe beim Weissglühen vollständig, wenn man zuletzt durch einige Stückchen Ammoniumcarbonat die letzten Spuren davon wegschafft. Das Salz zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an. Es enthält nach den oben schon angeführten Synthesen:

Ytterbin	Yb_2O_3	394	62.14
Schwefelsäure	$3\,SO_3$	240	37.86
		634	100.00.

Das specifische Gewicht des Sulfats ist = 3.793, das Molekularvolumen = 167.12, die specifische Wärme = 0.1039 zwischen 0—100° und die Molekularwärme = 65.87.

b) wasserhaltiges, $Yb_2 . O_6 . 3 SO_4 + 8 H_2O$. Die Lösung des wasserfreien Sulfats setzt beim Verdampfen in mässiger Hitze ziemlich grosse, glänzende, luftbeständige, wasserhelle Säulen ab, die dem entsprechenden Salz von Yttrium ganz ähnlich sind. Das Krystallwasser wird nicht in trockner Luft abgegeben, geht aber bei 100° langsam weg, doch ist es nicht möglich, sogar bei 120°, die letzten Spuren davon zu entfernen. Ungefähr 1 pCt. vom Gewichte des Salzes blieb bei 100° zurück, ging theilweise bei 120° weg, vollständig und leicht über freiem Feuer. Das Salz löst sich in Wasser ziemlich langsam selbst in der Kochhitze; von einer gesättigten Kaliumsulfatlösung wird es leicht und ohne Rückstand aufgenommen. Die Analyse ergab:

1) 1.0211 g gepressten Salzes verloren bei 100° 0.1838 g, bei 120° ferner 0.0026 g und über freiem Feuer noch 0.0026 g seines Gewichts, indem 0.8322 g Sulfat zurückblieb.

2) 1.093 g Salz gaben über freiem Feuer 0.2018 g Wasser ab und lieferte einen Sulfatrückstand von 0.8912 g.

3) 0.5399 g gepressten Salzes zeigte nach längerer Aufbewahrung über Schwefelsäure keine Gewichtsverminderung.

		Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
Ytterbiumsulfat	$Yb_2 . O_6 . 3 SO_4$	634	81.49 pCt.	81.49	81.49 pCt.
Wasser	$8 H_2O$	144	18.51 -	18.51	18.51 -
		788	100.00 pCt.	100.00	100.00 pCt.

Das specifische Gewicht des Salzes ist = 3.286, Molekularvolumen = 236.68, die specifische Wärme 0—100° = 0.1788 und Molekularwärme = 139.11.

Ytterbiumselenit: Saures, $Yb_2 . O_6 . 3 SeO + H_2 . O_2 . SeO + 4 H_2O$. Versetzt man eine Lösung des neutralen Ytterbiumsulfats mit neutralem Natriumselenit, so fällt ein neutrales Ytterbiumselenit in Gestalt eines voluminösen, weissen, unlöslichen Niederschlags. Nach Auswaschen wurde dasselbe mit einem grossen Ueberschuss von seleniger Säure in wässeriger Lösung und bei mässiger Hitze beinahe zur Trocke verdampft. Beim Behandeln mit Wasser blieb davon ein krystallinischer Rückstand in kleinen, kugelförmigen Aggregaten zurück, aus dem $\frac{4}{3}$-Selenit bestehend. Dieses Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich, wird aber von verdünnter Chlorwasserstoffsäure leicht aufgenommen. An der Luft unveränderlich, giebt es bei 100° sein Krystallwasser ab. Die Analyse hat folgende Werthe gegeben:

1) 0.84 g gepressten Salzes ergaben 0.2814 g Selen oder 0.3954 g selenige Säure und 0.5728 g Ytterbiumsulfat = 0.3557 g Ytterbin.

2) 1.165 g Salz lieferten 0.3095 g Selen = 0.5487 g selenige Säure und 0.7968 g Sulfat = 0.4952 g Erde.

3) 1.289 g Salz verloren bei 100° 0.1034 g. seines Gewichts und lieferten nach Abtreibung mit Schwefelsäure 0.8782 g Sulfat = 0.5458 g Erde.

		Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
Ytterbin	Yb_2O_3	394	42.46 pCt.	42.35	42.51	42.34 pCt.
Selenige Säure	$4SeO_2$	444	47.84 -	47.07	47.10	— -
Wasser	H_2O	18	1.94 -	—	—	— -
Wasser	$4H_2O$	72	7.76 -	—	—	8.03 -
		929	100.00.			

Ytterbiumoxalat, $Yb_2 . O_6 . 3C_2O_2 + 10H_2O$. Wird eine warme Lösung des Sulfats mit Oxalsäure vermischt, so entsteht alsbald ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag von kleinen, äusserst feinen Nadeln. Nach wenigen Augenblicken setzen sich diese Nadeln in Krystalle von ganz anderem Ansehen um, nämlich in kleine, kurze und dicke Säulen, und die Fällung wird gleichzeitig bedeutend weniger voluminös. Das Oxalat ist nicht nur in Wasser, sondern auch in verdünnten Säuren sehr wenig löslich; in der Lösung, aus welcher das zur Analyse angewandte Oxalat niedergeschlagen wurde, konnte ich durch überschüssiges Ammoniak kaum eine Spur Ytterbinerde nachweisen. Das Oxalat hält sich an der Luft unverändert und verliert bei 100° einen Theil seines Wassers. Die Analyse ergab:

0.8756 g gepressten Salzes verloren bei 100° 0.138 g Wasser und lieferten nach Weissglühen einen Rückstand von 0.4731 g Erde:

		Berechnet		Gefunden
Ytterbin	Yb_2O_3	394	49.87 pCt.	49.92 pCt.
Oxalsäure	$3C_2O_3$	216	27.34 -	— -
Wasser	$3H_2O$	54	6.84 -	— -
Wasser	$7H_2O$	126	15.95 -	15.76 -
		790	100.00.	

Die Ytterbinerde ist entschieden ein Sesquioxyd, Yb_2O_3, was aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der oben untersuchten Verbindungen zur Genüge hervorgeht, denn:

1) Das wasserhaltige Sulfat ist analog zusammengesetzt und ohne Zweifel auch isomorph mit den entsprechenden Salzen von Yttrium, Erbium und Didym.

$$Y_2 . O_6 . 3\,SO_2 + 8\,H_2O,$$
$$Er_2 . O_6 . 3\,SO_2 + 8\,H_2O\ ^{1}),$$
$$Di_2 . O_6 . 3\,SO_2 + 8\,H_2O,$$
$$Yb_2 . O_6 . 3\,SO_2 + 8\,H_2O.$$

2) Das Selenit hat eine Zusammensetzung, welche, wie ich vorher gezeigt habe, für die Sesquioxyde ganz besonders charakteristisch ist. Folgende Reihe analog zusammengesetzter Selenite der Oxyde R_2O_3 ist nämlich bekannt:

$$Cr_2 . O_6 . 3\,SeO + H_2 . O_2 . SeO + 12\,H_2O$$
$$Fe_2 . O_6 . 3\,SeO + H_2 . O_2 . SeO + 9\,H_2O$$
$$Ce_2 . O_6 . 3\,SeO + H_2 . O_2 . SeO + 5\,H_2O$$
$$Di_2 . O_6 . 3\,SeO + H_2 . O_2 . SeO + 8\,H_2O$$
$$Y_2 . O_5 . 3\,SeO + H_2 . O_2 . SeO + 4\,H_2O$$
$$Er_2 . O_6 . 3\,SeO + H_2 . O_2 . SeO + 4\,H_2O\ ^{1})$$
$$Yb_2 . O_6 . 3\,SeO + H_2 . O_2 . SeO + 4\,H_2O$$
$$Bi_2 . O_6 . 3\,SeO + H_2 . O_2 . SeO$$
$$Sb_2 . O_6 . 3\,SeO + SeO_2.$$

Die Selenite von Y, Er und Yb sind also bis auf den Wassergehalt vollkommen analog und es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Oxyde der drei genannten Metalle, ganz wie Eisenoxyd, kein saures Selenit zu bilden vermögen.

3) Das Oxalat von solcher Zusammensetzung enthält auf 1 Mol. Yb_2O_3 10 Mol. H_2O.

4) Das Ytterbiumformiat hat nach Marignac [2]) eine dem entsprechenden Yttriumsalz vollkommen analoge Zusammensetzung:

$$Y_2 . O_6 . 6\,HCO + 4\,H_2O$$
$$Yb_2 . O_6 . 6\,HCO + 4\,H_2O.$$

5) Die Werthe, welche in einem der folgenden Aufsätze [3]) für die Molekularwärme und die Molekularvolumina der Erde, ihres wasserfreien und wasserhaltigen Sulfats angeführt sind, beweisen auch, dass die Erde zu derjenigen Gruppe von Oxyden gehört, mit welcher sie dort zusammengestellt ist.

Durch weitere Untersuchungen der Ytterbiumverbindungen werde ich hoffentlich bald Gelegenheit finden die oben erörterten Resultate noch mehr zu bestätigen.

---

[1]) Privatmittheilung des Hrn. Cleve.
[2]) Arch., 15. Nov. 1878.
[3]) Aufsatz No. 4.

354. L. F. Nilson: Ueber das Atomgewicht und einige charakteristische Verbindungen des Scandiums.

[Der k. Akademie der Wissensch. zu Stockholm am 9. Juni 1880 mitgetheilt[1]).]

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meinen früheren Aufsätzen[2]): „Ueber Scandium, ein neues Erdmetall“ und „Ueber die Ytterbinerde“ ist es schon zur Genüge dargethan, dass nach partieller Zersetzung von scandiumhaltigem Ytterbiumnitrat in der Hitze nach dem dort näher angegebenen Verfahren der ganze Scandiumgehalt sich mit den im kochenden Wasser ungelösten, basischen Nitraten abscheidet, während eine scandiumfreie, reine Ytterbinerde in der Mutterlauge gelöst bleibt. Zur Zeit der genannten Publikationen hatte ich durch wiederholte, derartige Zersetzungen ein ytterbinhaltiges Präparat der neuen Erde vom Molekulargewichte RO = 105.83 schliesslich gewonnen, konnte aber, da dasselbe nur 0.3 g betrug, kaum versuchen ein noch reineres Oxyd durch erneuertes Abtreiben darzustellen. Nachher ist es mir durch Verarbeiten von 10 k Euxenit gelungen ganz reine Scandinerde in solcher Menge zu bereiten, dass ich damit nicht nur das Atomgewicht des Scandiums feststellen, sondern auch einige charakteristische Verbindungen desselben näher studiren konnte. Die Resultate dieser Untersuchungen erlaube ich mir hier anzuführen.

Was die Verarbeitung des Euxenits anbelangt, so verweise ich auf meinen vorhergehenden Aufsatz. Dort ist angeführt, dass das Nitrat der rohen Erden, zur völligen Schmelzung erhitzt, so dass rothgelbe Dämpfe eben anfingen sich zu entwickeln, beim Kochen mit Wasser einen ungelösten, gelbrothen Rückstand lieferten, welcher hauptsächlich aus Thorerde bestand. Aus dem weiter unten angegebenen Verhalten des Scandiumnitrats in der Hitze, wobei es reichliche Dämpfe salpetriger Säure abgeben kann, ohne jedoch in Wasser unlösliche, basische Salze zu geben, schloss ich, dass im eben genannten, rothgelben Rückstand Scandinerde kaum vorkommen könnte. Aus dem Filtrate von demselben schied ich durch zweimal erneuertes, stärkeres Abtreiben ungefähr $\frac{1}{10}$ der sämmtlichen Erden ab und stellte durch mehrmals wiederholte Zersetzungen des Nitrats ein sehr reines Scandiumoxyd daraus dar. Der übrige Scandiumgehalt des Minerals concentrirte sich natürlich in den letzten bei Bereitung reiner Ytterbinerde gewonnenen, basischen, unlöslichen Nitraten, worin die noch vorhandene Scandinerde in der That auch wiedergefunden wurde. Es ist mir gelungen, aus diesem Materiale etwa 2 g Scandiumoxyd theils vollkommen rein, theils beinahe rein darzustellen; ausserdem verdanke ich meinem Collegen, Hrn. Cleve,

---

[1]) Öfvers. af. K. Swenska. Vet. Akad. Förhandl. 1880, No. 6.

[2]) Diese Berichte XII, 550 und 554.

einige scandiumhaltige Rückstände aus Gadolinit und Keilhauit, welche er gütigst zu meiner Verfügung gestellt hat.

Nach dem angewandten Verfahren kommt die Scandinerde zuletzt mit der Ytterbinerde allein vermischt vor. Die Eigenschaften, welche sie charakterisiren und es möglich machen dieselben von einander zu trennen, sind: 1) das schon vorher erwähnte Verhalten des Scandiumnitrats weit leichter in der Hitze zersetzt zu werden, als das entsprechende Ytterbiumsalz und 2) das Verhalten des Scandiumsulfats zu einer gesättigten Kaliumsulfatlösung, wobei das ganz unlösliche Scandiumdoppelsulfat: $3\,K_2SO_4 + Sc_2\,3\,SO_4$ sich abscheidet, während Ytterbiumsulfat in einer solchen Lösung ohne Rückstand leicht löslich ist.

Die letztere Eigenschaft ist von ganz besonderem Interesse. Durch folgenden Versuch bin ich im Stande darzuthun, dass Scandium unter den erwähnten Umständen vollständig abgeschieden wird, so dass reine Ytterbinerde in der Mutterlauge bleibt. Etwa 3 g einer Erde RO = 58.26 wurde als neutrales Sulfat in einigen ccm Wasser gelöst und die Lösung durch eine hinreichende Menge Kaliumsulfats, welches in einem Platinnetz darin aufgehängt war, allmählich gesättigt. Schon nach Verlauf von ein paar Stunden bedeckten sich der Boden und die Wände des Gefässes mit einem krystallinischen Absatz des Doppelsalzes. Es setzt sich in kleinen, zu warzenförmigen Aggregaten verwachsenen Säulen ab; das Aussehen dieser Aggregate ist sehr charakteristisch. Nach ein paar Tagen wurde das Doppelsulfat auf's Saugfiltrum genommen und mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung gewaschen, die im Filtrate vorhandene Erde mit Ammoniak gefällt, das Hydrat gewaschen und dann in Salpetersäure gelöst, die Lösung desselben wieder mit Ammoniak gefällt, die Fällung vollständig ausgewaschen und endlich in Oxalat umgesetzt. Die daraus durch Glühen gewonnene Erde wog 1.0864 g und ergab 1.7486 g neutrales, wasserfreies Sulfat. Das Atomgewicht des darin vorhandenen Metalls berechnet sich danach zu 172.88 und da das Atomgewicht des Ytterbiums = 173.0 ist[1]), so folgt, dass die unter diesen Umständen noch gelöste Erde aus reiner Ytterbinerde bestand. Es ist also möglich auf diesem Wege einen Scandiumgehalt vollständig aus dieser Erde zu entfernen.

Aus dem gebildeten Kaliumscandiumsulfat schlug ich die Erde mit Ammoniak nieder und reinigte sie nach dem soeben erwähnten Verfahren; dann wurde ihr Nitrat vier Reihen partieller Zersetzungen in der Hitze unterworfen und in jedem Falle das Molekulargewicht RO derjenigen Erde bestimmt, welche dabei in der Mutterlauge zurückblieb:

[1]) Siehe meinen Aufsatz No. 1.

Reihe 1. 0.2271 g Erde ergaben 0.4540 g Sulfat; RO = 80.07
- 2. 0.2200 - - - 0.5758 - - RO = 49.47
- 3. 0.1665 - - - 0.4384 - - RO = 49.72
- 4. 0.1944 - - - 0.5274 - - RO = 46.70.

Obwohl Ytterbiumsulfat in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat sehr leicht und ohne Rückstand löslich ist, enthielt das gefällte Scandiumdoppelsulfat ein wenig Ytterbin, welche jedoch in der Mutterlauge nach der Zersetzungsreihe 1) grösstentheils zurückblieb.

Das Sulfat derjenigen Erde, welche in der Zersetzungsreihe 4) sich als unlösliches, basisches Nitrat abgeschieden hatte, wurde in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die dabei abgeschiedene, sehr geringe, gelbbraune Fällung abfiltrirt, das Filtrat mit ein paar Tropfen Salpetersäure gekocht und dann mit Ammoniumoxalat in äquivalenter Menge gefällt, das Oxalat gewaschen, getrocknet und geglüht. Es war nun, infolge des sehr niedrigen Molekulargewichts, welches für die in der Mutterlauge nach der Reihe 4) noch gelöste Erde gefunden wurde, sehr wahrscheinlich, dass das vorliegende und auf diese Weise gereinigte Präparat reine Scandiumerde enthielt. Die folgenden Versuche, durch welche das Atomgewicht des Scandiums festgestellt wird, bestätigen diese Vermuthung. Hierzu wurde die zur vollsten Weissgluth erhitzte Erde in concentrirter Salpetersäure gelöst, eine genügende Menge Schwefelsäure hinzugefügt, die Flüssigkeit zuerst im Wasserbade, dann auf dem Sandbade und zuletzt über freiem Feuer vorsichtig und bei einer solchen Temperatur abgedampft, dass nur die freie Schwefelsäure sich verflüchtigte, so dass ein Rückstand von neutralem, in Wasser vollständig löslichem Scandiumsulfat hinterblieb. Den Tiegel mit der Erde und dem Sulfat liess ich vor den Gewichtsbestimmungen unter einem Exsiccator mit Phosphorsäureanhydrid erkalten; es gelang mir auf diese Weise die aus der Hygroskopicität der beiden gewogenen Substanzen herrührenden Fehler vollständig zu eliminiren. Die Empfindlichkeit der angewandten Bunge'schen Wage war 0.1 mg. Die Constantwägung der Substanzen nahm nur einen Augenblick in Anspruch.

Versuch	Gewogene Erde	Gebildetes Sulfat	Procentgehalt des Sulfats		Atomgewicht des Scandiums
			von Sc_2O_3	von SO_3	
1.	0.3379	0.9343	36.166	63.834	43.99
2.	0.3015	0.8330	36.194	63.806	44.07
3.	0.2988	0.8257	36.187	63.813	44.05
4.	0.3192	0.8823	36.178	63.822	44.02
Mittel			36.181	63.819	44.03

Die vier Bestimmungen geben also genau dieselbe Zahl und doch sind sie nicht mit einer und derselben Erde ausgeführt; ich wandte nämlich zu Versuch 1) die Erde in dem Zustande an, worin ich dieselbe unmittelbar nach dem Glühen des Oxalats erhielt; Versuch 2) führte ich dagegen nur mit einem kleinen Theil der ganzen Erdquantität aus, welche sich als basisches, unlösliches Salz abschied, nachdem das Nitrat der Erde einer partiellen Zerlegung unterworfen und mit kochendem Wasser behandelt war, und Versuch 3—4) endlich mit derjenigen Erde, welche nach dieser Behandlung in der Mutterlauge gelöst blieb. Daraus ist es, glaube ich, einleuchtend, dass die Scandinerde vollkommen homogen sein muss und dass das Atomgewicht des Scandiums in der Zahl 44.0 seinen richtigen Ausdruck gefunden hat, was um so viel grösseres Interesse hat, als dieselbe genau mit dem Atomgewicht zusammenfällt, das Mendelejeff nach seinem periodischen Gesetz dem vorausgesetzten Grundstoffe Ekabor = 44.0 beilegte. Die Eigenschaften des Scandiumoxyds stimmen auch mit denjenigen des Ekaboroxyds, insofern dieselbe von ihm im Voraus angegeben sind, im Wesentlichen überein und es bleibt deshalb kein Zweifel übrig, dass mit dem Scandium auch das Ekabor entdeckt ist.

Das aus meinen Bestimmungen hergeleitete Atomgewicht ist um eine Einheit niedriger als der Werth, den Cleve[1]) dem reinsten Produkt beilegte, welches er darzustellen vermochte. Da sein Atomgewicht 45.12 daraus verursacht sein muss, dass das Oxyd noch ytterbinhaltig war, berechnet es sich nun, dass dasselbe aus einem Gemisch von 1.3 pCt. Ytterbin und 98.7 pCt. Scandin bestand. Da Hr. Thalén, dieses nicht unbedeutenden Ytterbingehalts ungeachtet, keine fremde Substanz bei der Spektraluntersuchung darin finden konnte, so scheint die Wage, um zwei Stoffe mit von einander so weit entfernten Atomgewichten wie Sc = 44 und Yb = 173 auf ihre Reinheit zu prüfen, ein weit empfindlicheres Instrument zu sein, als sogar das feinste Spektroskop. Ohne Zweifel ist diese Thatsache eine Folge der grossen Lichtstärke und Intensität, welche Scandium-Spektrallinien zeigen; und diese Eigenschaft derselben beruht wieder darauf, dass Scandiumchlorid gewiss weit flüchtiger als Ytterbiumchlorid ist.

Bei meinen bisherigen Arbeiten habe ich nun Gelegenheit gehabt folgende Verbindungen des Scandiums näher kennen zu lernen:

Scandiumoxyd, Scandinerde, Scandin: Sc_2O_3. Weisses, lockeres, leichtes, unschmelzbares und feuerfestes Pulver, das dem Aussehen nach viele Aehnlichkeit mit der Beryllerde oder der Magnesia hat. Durch Glühen des Hydrats, Sulfats oder Nitrats erhalten, löst

[1]) Öfvers. af Svenska Vet. Akad. Förhandl. September 1879.

es sich ohne besondere Schwierigkeit beim Kochen mit concentrirter Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure; die durch Glühen des Oxalats abgeschiedene Erde wird etwas langsamer von diesen Säuren aufgenommen. In der Kälte scheint sie garnicht und in Wasserbadhitze nur sehr langsam angegriffen zu werden. Wird die Erde mit Schwefelsäure verdampft, so tritt die Bildung von Sulfat ein, vollständig aber erst nach mehrmals erneutem Abdampfen. Die Lösungen sind wasserhell, erzeugen keine Absorptionsstreifen im Spektrum und haben, wenn sie neutral sind, einen zuerst süssen, gleich darauf indessen sehr zusammenziehenden Geschmack. — Die Erde hat ein specifisches Gewicht = 3.864, ihr Molekularvolumen ist = 35.19, die specifische Wärme 0— 100° = 0.1530 und die Molekularwärme = 20.81. — Die Erde verursacht keine Flammenfärbung, eben so wenig wie ihre Salze; das Funkenspektrum des Chlorids ist aber ausgezeichnet schön, enthält mehr als 100 helle Linien verschiedener Brechbarkeit und wird nächstens von Hrn. Thalén beschrieben. Schon das Chlorid desjenigen Präparats, worin ich das Scandium zuerst beobachtete, gab mehrere Linien grosser Lichtintensität; ein Umstand, der die Vermuthung veranlasste, dass das Atomgewicht des Elementes vielleicht nicht viel niedriger sein würde, als das damals erreichte Minimum oder 89.83, berechnet für ScO. Es pflegen nämlich die Spektrallinien eines Stoffes erst dann mit voller Stärke und Intensität hervorzutreten, wenn derselbe in reinem oder beinahe reinem Zustande im Funkenspektrum untersucht wird. Aus den oben mitgetheilten Atomgewichtsbestimmungen geht nun indessen hervor, dass eine Erde RO = 105.83, welche aus Scandin und Ytterbin besteht, nur 29.5 pCt. dieser Erde enthalten kann. Mein ursprüngliches Präparat von diesem Molekulargewicht wog nur 0.3 g und enthielt folglich nicht mehr als 0.0885 g Scandin. Da nun auch Ytterbiumchlorid ein sehr schönes Funkenspektrum giebt und dessenungeachtet die Scandiumlinien so stark und deutlich hervortraten bei Benutzung eines Oxyds, das noch einen Ytterbingehalt von nicht weniger als 70.5 pCt. enthielt, so folgt schon daraus, dass die Scandiumlinien von ungewöhnlicher Lichtstärke sein müssen. Diese Umstände und die Thatsache, dass die Basicität der damals bekannten Gadoliniterden mit steigendem Molekulargewicht abnahm, veranlasste meine Vermuthung, dass das neue Oxyd nicht zu diesen Erden zu rechnen, sondern nach der Formel ScO_2 zusammengesetzt und das Atomgewicht unter diesen Voraussetzungen etwa 170 wäre. Nachdem nun aber die Beryllerde — wie aus den hier folgenden Aufsätzen hervorgehen dürfte — unter die s. g. Gadolinit- und Ceriterden, und zwar als erstes Glied der Gruppe von Sesquioxyden, die die seltenen Erden bilden, gestellt werden muss, so fällt dieser Grund selbstverständlich weg; nichts hindert, dass die Scandinerde zwischen die Beryll- und Yttererde eingeschaltet wird, denn die

Basicität der Erden nimmt zuerst mit steigendem Molekülargewicht zu, um ihren Höhepunkt in der Yttererde zu erreichen; dann nimmt sie dagegen wieder ab und die Scandinerde ist somit zwar eine stärkere Basis als die Beryllerde, doch weit schwächer als die Yttererde und sogar schwächer als die Ytterbinerde.

Scandiumhydrat wird aus den Lösungen durch kaustisches Ammoniak gefällt ohne im Ueberschuss kaustischer Alkalien löslich zu sein; es gleicht den ungefärbten Hydraten der übrigen seltenen Erden und bildet eine gelatinöse, sehr voluminöse, mehr oder weniger durchsichtige, in Säuren leichtlösliche Fällung, die, bei 100° getrocknet, sehr stark einschrumpft, ein unbedeutendes, opakes, weisses Hydrat hinterlassend, das nach dem Glühen eine harte, porzellanartige Erde giebt, die von concentrirter Salpeter- und Salzsäure ziemlich leicht aufgenommen wird.

Scandiumnitrat krystallisirt, wenn die Lösung der Erde in Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft wird, in kleinen, feinen, radiär geordneten Säulen. Erhitzt man das Salz vorsichtig über freiem Feuer, so giebt es Salpetersäure ab, schmilzt und bildet nach dem Erkalten ganz wie die Nitrate der übrigen seltenen Erden, eine klare, durchsichtige, glasartige, lösliche Masse. Setzt man die Erhitzung noch weiter fort, so dass sich reichliche, rothgelbe Dämpfe entwickeln, so nimmt das vorher geschmolzene Salz plötzlich eine teigige Consistenz an oder wird sogar fest, ist aber dennoch in kochendem Wasser ohne Rückstand löslich. Die dabei gebildeten, basischen Nitrate des Scandiums sind nämlich, wie die entsprechenden Salze des Ytterbiums, in Wasser sehr leicht löslich, und um einen Theil der Scandinerde durch die Erhitzung des Nitrats in kochendem Wasser unlöslich zu machen muss man die Zersetzung sehr weit treiben. Man erhält dann theils eine weisse, lockere, unlösliche Fällung, die kaum Salpetersäure mehr enthält, theils eine milchige Flüssigkeit, die, selbst nach geraumer Zeit, nicht klar wird. Dieses Verhalten kennzeichnet, so viel ich weiss, die Scandinerde ganz besonders.

Bei den partiellen Zersetzungen des Scandiumnitrats habe ich immer über freiem Feuer gearbeitet und mit bestem Erfolg dabei den Siebbrenner eines Muenke'schen Universalbrenners benutzt. Moderirt man die kleine Flamme so, dass sie den Boden einer nicht zu dünnen Platinschale eben erreicht und rührt etwas um, so gelingt es ohne besondere Schwierigkeit, auch die empfindlichsten partiellen Zersetzungen zu bewirken.

Scandiumsulfat, a) Wasserfreies: $Sc_2 . O_6 . 3 SO_2$, wird am besten auf die Weise dargestellt, wie oben bei den Atomgewichtsbestimmungen schon gesagt ist. Beim Hinzufügen concentrirter Schwefelsäure zu der sehr sauren Nitratlösung scheidet sich das Sulfat

aus und beim Verdampfen im Wasserbade krystallisirt ein Sulfat in kleinen, wohlausgebildeten, durchscheinenden, vierseitigen, wahrscheinlich quadratischen Säulen. Nach Verjagen der freien Schwefelsäure bleibt das wasserfreie Salz als ein weisser, opaker Rückstand dieses Salzes zurück. Das erstere Salz enthält ohne Zweifel Wasser, wahrscheinlich zwei Moleküle, da das Sulfat mit sechs Molekülen Wasser bei 100° vier Moleküle davon abgiebt. Uebergiesst man das wasserfreie Scandiumsulfat mit wenig Wasser, so tritt, wenigstens dem Gefühle nach, keine merkbare Wärmeentwickelung ein. Obwohl das Salz ausserordentlich leichtlöslich in Wasser ist, dauert es doch eine gewisse Zeit, ehe es sich mit Wasser vereinigt, man erhält damit zuerst eine milchige Flüssigkeit, worin sich beim Umrühren Partikelchen des wasserfreien Salzes mit seideartigem Glanz bewegen; in wenigen Minuten folgt dann vollständige Lösung, sofort beim Erhitzen. Vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, behielt das Salz seine Säure und kann mithin sehr lange ohne Gewichtsverminderung erhitzt werden. Ueber der Flamme eines Bunsen'schen Brenners giebt es seine Säure fast gänzlich ab und lässt nach dem Weissglühen einen Rückstand reiner Erbinerde. Nach den oben angeführten Synthesen des Sulfats enthält es:

Scandiumoxyd	Sc_2O_3	136	63.83
Schwefelsäure	$3SO_3$	240	36.17
		376	100.00.

Das specifische Gewicht des Sulfats ist = 2.579, des Molekularvolumen = 145.75, die specifische Wärme = 0.1639 zwischen 0° bis 100°, die Molekularwärme = 62.42.

b) Wasserhaltiges: $Sc_2 . O_6 . 3SO_2 + 6H_2O$. Die syrupdicke Lösung des wasserfreien Salzes setzt bei gewöhnlicher Temperatur diese Verbindung in fester Form ab und geht zuletzt gänzlich darin über; die Krystalle sind sehr unansehnlich und bestehen aus sehr kleinen, zu kugelförmigen Aggregaten verwachsenen Prismen. Das Salz hält sich an der Luft unverändert, giebt aber bei 100° vier Moleküle Wasser ab, den Rest beim gelinden Erhitzen über freiem Feuer; es löst sich ausserordentlich leicht in Wasser. Die Analyse ergab folgende Werthe:

1) 0.3997 g gepressten Salzes verloren bei 110° 0.0578 g Wasser; über freiem Feuer gelinde erhitzt, gab es ferner 0.0285 g davon ab und hinterliess 0.3134 g wasserfreies Salz.

2) 0.5104 g gepressten Salzes verloren ebenso 0.0728 g und 0.0372 g Wasser und gab 0.4004 g wasserfreien Sulfats.

		Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
Scandiumsulfat	$Sc_2\,3SO_4$	376	77.68 pCt.	78.38	78.45 pCt.
Wasser	$2H_2O$	36	7.44 -	7.16	7.29 -
Wasser	$4H_2O$	72	14.88 -	14.46	14.26 -

Es verdient bemerkt zu werden, dass ein scandiumhaltiges Ytterbiumsulfat, auch wenn es nur sehr wenig Scandin enthält, immer nur sehr kleine und ebenso unbedeutende Krystalle wie das Scandiumsulfat selbst giebt, obwohl das reine Ytterbiumsulfat immer sehr deutliche, oft sogar grosse, glänzende Säulen bildet.

Kaliumscandiumsulfat: $3\,K_2O_2SO_2 + Sc_2 . O_6 . 3\,SO_2$. Zur Analyse wurde dieses Salz folgendermassen dargestellt: 0.6 g wasserfreies Sulfat wurde in etwa 3 ccm Wasser gelöst, 8 ccm einer gesättigten Kaliumsulfatlösung zugefügt und in der Flüssigkeit einige klare, grosse Kaliumsulfatkrystalle in einem Platinnetz aufgehängt. Nach zwei Stunden war schon das Sulfat grösstentheils als Doppelsalz niedergeschlagen und am folgenden Tage die Lösung scandinfrei. Das Doppelsulfat bildet kleine, feine Säulen, oft zu warzenförmigen, ihrem Aussehen nach sehr charakteristischen Aggregaten verwachsen. Es verändert sich an der Luft bei 100° nicht, wird von kaltem Wasser sehr langsam, von warmem etwas leichter aufgenommen; in einer gesättigten Kaliumsufatlösung ist es unlöslich. Die Analyse gab folgendes Resultat:

1) 0.6733 g pepressten Salzes zeigte nach Erhitzen bei 100° keine Gewichtsveränderung und gab 0.1029 g Scandin, 1.0422 g Baryumsulfat = 0.3582 g SO_3 und 0.3862 g Kaliumsulfat = 0.2089 g K_2O.

2) 0.5794 g gepressten Salzes gaben ebenso 0.0893 g Scandin, 0.9035 g Baryumsulfat = 0.3102 SO_3 und 0.3312 g Kaliumsulfat = 0.1791 g K_2O.

		Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
Kaliumoxyd	$3\,K_2O$	282	31.40 pCt.	31.03	30.91 pCt.
Scandiumoxyd	Sc_2O_3	136	15.14 -	15.28	15.41 -
Schwefelsäure	$6\,SO_3$	480	53.46 -	53.20	53.54 -
		898	100.00 pCt.	99.51	99.86 pCt.

Cleve analysirte ein Salz: $2\,K_2SO_4 + Sc_2\,3\,SO_4$, aus dem Chlorid und einem Uebrschuss von Kaliumsulfat durch Abdampfen der Lösung in gelinder Hitze dargestellt, welches er als löslich in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung bezeichnet; diese irrige Angabe, welche möglicherweise darauf beruhen kann, dass das angewandte Chlorid durch Chlorwasserstoffsäure sehr sauer gewesen war, veranlasste mich die Fällung näher zu untersuchen, worin er beim Verarbeiten von Keilhauit nur Cer, Lanthan und Didym zu entfernen geglaubt hatte, und ich fand auch darin eine recht beträchtliche Quantität Scandin, welche sich dabei, dem oben Gesagten nach, nothwendigerweise abscheiden musste.

Scandiumselenit. a. Neutrales: $Sc_2 . O_6 . 3\,SeO + H_2O$. Neutrales Scandiumsulfat, mit einer aquivalenten Menge neutralen Natriumselenits gefällt, gab einen voluminösen, amorphen, unlöslichen

Niederschlag von neutralem Selenit; das neutral reagirende Filtrat enthielt weder Scandin, noch selenige Säure.

b. Diselenit: $Sc_2 . O_6 . 3SeO + 3H_2 . O_2 . SeO$. Das neutrale Selenit wurde mit genau drei Molekülen seleniger Säure in wässeriger Lösung behandelt und in gelinder Hitze abgedampft. Die Säure wirkte bald in der Hitze ein, das Volumen des Salzes wurde ausserordentlich viel geringer, und nach Verdunsten bis fast zur Trockne blieb ein mikrokrystallinisches Salz in kleinen, zu kugelformigen Aggregaten verwachsenen Prismen zurück. Es wurde mit Wasser gewaschen, worin es ganz unlöslich ist; die Mutterlauge enthielt keine Spur von Scandin. Kalte, verdünnte Chlorwasserstoffsäure scheint es auch nicht anzugreifen, beim Erhitzen tritt jedoch Lösung ein. Das Salz hält sich an der Luft unverändert, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bei 100°. Die Analyse ergab:

1) 0.6926 g gepressten Salzes zeigten nach Erhitzen bei 100° keine Gewichtsveränderung und lieferten, zur Weissgluth erhitzt, 0.1146 g Scandiumoxyd.

2) 0.8592 g gepressten Salzes wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit einem grossen Ueberschusse schwefliger Säure erst bei gelinder Temperatur, dann im Wasserbade digerirt und ergaben 0.473 g Selen = 0.6646 g SeO_2, und aus dem Filtrate davon 0.1414 g Scandinerde.

3) 0.83 g gepressten Salzes ergaben ebenso 0.456 g Selen = 0.6407 g SeO_2 und 0.1368 g Scandin.

		Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	
Scandin	$Sc_2 O_3$	136	15.89 pCt.	16.46	16.48	16.55	pCt.
Selenige Säure	$6 SeO$	666	77.80 -	77.35	77.20	—	-
Wasser	$3 H_2 O$	54	6.31 -	—	—	—	-
		856	100.00 pCt.				

Cleve analysirte einen Selenit von der Zusammensetzung $3 Sc_2 O_3 . 10 SeO_2 + 4 H_2 O$, als amorphe Fällung aus Scandiumacetat und freier seleniger Säure erhalten. Da die Verbindung amorph war, in der Kälte gefällt und, wie es scheint, unmittelbar nach der Fällung untersucht worden ist, so ist die angegebene Verbindung nur ein zufälliges Gemisch des neutralen Selenites mit einem sauren Salz. Das unlösliche, neutrale Selenit muss nämlich einige Zeit mit der selenigen Säure erhitzt werden, um in saures Salz überzugehen; die sauren Selenite sind überdies immer krystallisirt.

Scandiumoxalat: $Sc_2 . O_6 . 3 C_2 O_2 + 6 H_2 O$. Zu einer warmen Lösung von 0.6225 g wasserfreien Scandiumsulfats fügte ich Oxalsäure in gelindem Ueberschuss hinzu. Die Flüssigkeit, welche im ersten Augenblick klar blieb, erfüllt sich plötzlich mit einer voluminösen Fällung, welche aus äusserst feinen, mikroskopischen Krystall-

nädelchen bestand. Binnen kurzer Zeit zieht sich diese Fällung bedeutend zusammen und geht gleichzeitig in Krystalle einer ganz anderen Form über: kleine, kurze, dicke, vierseitige Prismen in Combination mit mehreren anderen Formen. Nach zwölf Stunden filtrirte ich die Lösung ab, welche 50 ccm betrug und 0.4806 g Schwefelsäure enthielt, dampfte ein und bekam nach Glühen des Rückstandes 0.0137 g Scandinerde, entsprechend 0.0463 g des Oxalates. Daraus berechnet sich, dass 1 Th. Scandiumoxalat in 1080 Th. Wasser löslich ist, das 0.96 pCt. Schwefelsäure enthält. Auch in reinem Wasser ist das Oxalat etwas löslich. An der Luft hält es sich unverändert, verliert aber bei 100° vier Moleküle Krystallwasser. Die Analyse ergab:

0.7032 g gepressten Salzes verloren bei 100° 0.1155 g Wasser und lieferten nach dem Erhitzen zur Weissgluth 0.2084 g Scandinerde:

		Berechnet		Gefunden
Scandiumoxyd	Sc_2O_3	136	29.57 pCt.	29.49 pCt.
Oxalsäure	$3C_2O_3$	216	46.95 -	— -
Wasser	$2H_2O$	36	7.83 -	— -
Wasser	$4H_2O$	72	15.65 -	16.43 -
		460	100.00 pCt.	

Da Scandiumoxalat, dem Obigen nach, unvollständig aus dem Sulfate mit Oxalsäure gefällt wird, Ytterbiumoxalat dagegen weit weniger löslich in verdünnter Schwefelsäure[1]) ist, so würde das Sulfat der gemischten Erden, mit Oxalsäure gefällt, in der Lösung eine scandinreichere Erde zurücklassen. Dies ist auch der Fall, was aus folgendem Versuche erhellt: etwa 3.5 g gemischter Erden vom Molekulargewicht RO = 64.6 wurden als Sulfat mit Oxalsäure gefällt; in der Mutterlauge blieb dabei eine Erde vom Molekulargewichte RO = 56.4, denn 0.1086 g Erde ergaben 0.2626 g Sulfat und ihr Scandingehalt war also nicht unbedeutend vermehrt.

Die Scandinerde ist ohne Zweifel ein Sesquioxyd: Sc_2O_3; ich will schliesslich die Gründe zusammenstellen, welche die Richtigkeit dieser Annahme beweisen:

1) Scandin kommt in der Natur zusammen mit den übrigen seltenen Erden: R_2O_3, in den Mineralien Euxenit, Keilhauit und Gadolinit vor. Da das letztere Mineral viel ärmer daran ist, als die beiden vorigen, so scheint die Erde vorzugsweise die natürlichen Niobate, Tantalate und Titanate zu begleiten.

2) Die Lösungen des Scandiums werden, wie diejenigen der seltenen Erden, R_2O_3, von freier Oxalsäure gefällt; das Oxalat ist seinem Ansehen nach dem Ytterbiumsalz vollkommen ähnlich.

---

[1]) Vergl. Aufsatz 1.

3) Das Scandiumnitrat zeigt durch sein Verhalten bei höherer Temperatur eine unstreitige Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Salze der übrigen, seltenen Erden, R_2O_3.

4) Die Zusammensetzung des Kaliumdoppelsulfats:

$$3\,K_2O_2 \,.\, SO_2 + Sc_2 \,.\, O_6 \,.\, 3\,SO_2$$

charakterisirt die Scandinerde als ein Glied der Gadolinit- und Cerit-erden. Alle diese Erden — die Beryllerde einbegriffen[1]) — bilden nämlich Doppelsulfate derselben typischen Formel. Nur von der Yttererde ist ein solches Salz noch nicht analysirt; da dieselbe aber ein Salz sogar mit vier Molekülen Kaliumsulfat zu geben vermag, so dürfte die Existenz der typischen Verbindung nicht problematisch sein.

5) Die Eigenschaft des Kaliumdoppelsulfats in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat unlöslich zu sein kennzeichnet Scandium besonders als ein Glied der Ceritmetalle. Man theilt, wie bekannt, die seltenen Erden in zwei Gruppen, diejenige des Gadolinits, deren Sulfate von einer gesättigten Kaliumsulfatlösung nicht gefällt werden, und diejenige des Cerits, deren Doppelsulfate darin unlöslich sind. Demzufolge gehört die Scandinerde der letzteren Gruppe an, und letztere umfasst folgende Metalle: Sc, Yα und Yβ [Marignac's], Ce, La, Di, während die Gadolinitgruppe Be, Y, Tr, x [Soret's], Er, Tn und Yb enthält.

6) Durch das Entstehen eines neutralen Selenits unter den oben erwähnten Umständen zeigt Scandin eine deutliche Uebereinstimmung mit der Yttererde, Erbin und Ytterbin, welche unter sämmtlichen seltenen Erden allein neutrale Selenite bilden; die übrigen geben nur basische Salze. Andererseits stimmt die Erde durch die Bildung des zweifach sauren Selenits beim Behandeln des neutralen Salzes mit drei Molekülen seleniger Säure, mit Al_2O_3, In_2O_3, Ce_2O_3 und La_2O_3 überein; unter ganz denselben Umstänaden gaben nämlich, wie ich früher gezeigt habe[2]), diese Oxyde Selenite derselben Sättigungsstufe:

$$Al_2 \,.\, O_6 \,.\, 3\,SeO + 3\,H_2 \,.\, O_2 \,.\, SeO + 2\,H_2O$$
$$In_2 \,.\, O_6 \,.\, 3\,SeO + 3\,H_2 \,.\, O_2 \,.\, SeO + 4\,H_2O$$
$$Ce_2 \,.\, O_6 \,.\, 3\,SeO + 3\,H_2 \,.\, O_2 \,.\, SeO + 2\,H_2O$$
$$La_2 \,.\, O_6 \,.\, 3\,SeO + 3\,H_2 \,.\, O_2 \,.\, SeO + 4\,H_2O.$$

Die Scandinerde zeigt also mit diesen Oxyden, R_2O_3, eine unzweifelhafte Analogie, und auch von Beryllerde habe ich ein analoges Salz: $Be_2 \,.\, O_6 \,.\, 3\,SeO + 3\,H_2 \,.\, O_2 \,.\, SeO$, doch unter etwas veränderten Umständen, kennen gelernt.

7) Wie schon oben bemerkt, ist es von ganz besonderem Interesse, dass das aus meinen Bestimmungen hergeleitete Atomgewicht

---

[1]) Vergl. Aufsätze 3 u. 4.
[2]) Diese Berichte VIII, 655.

des Scandiums genau dieselbe Zahl giebt, welche Mendelejeff dem Atom des von ihm vorausgesagten Grundstoffes Ekabors beigelegt hat, das ohne jeden Zweifel mit Scandium identisch ist. Da nun ebenso das Atomgewicht und die Eigenschaften des übrigens auch von Mendelejeff vorausgesagten Elements Ekaaluminium mit demjenigen des von Lecoq de Boisbaudran entdeckten Galliums zusammenfallen, so bestätigen sich dadurch auf das augenscheinlichste die Spekulationen des russischen Chemikers, welche nicht nur die Existenz der genannten Grundstoffe voraussehen liessen, sondern auch die wesentlichsten Eigenschaften derselben im Voraus anzugeben vermochten.

8) Die Molekularwärme und das Molekularvolumen der Skandinerde charakterisiren diese Erde als ein intermediäres Glied zwischen Beryll- und Yttererde, wie diese Zahlen, einem späteren Aufsatze[2]) entnommen, zur Genüge zeigen dürften:

	Molekularwärme	Molekularvolumen
Be_2O_3	18.61	24.97
Sc_2O_3	20.81	35.19
Y_2O_3	23.29	45.02
Er_2O_3	24.70	43.98
Yb_2O_3	25.45	42.94.

9) Die nämlichen Werthe für Scandiumsulfat[1]) führen zu derselben Schlussfolgerung, wenn man dieselben mit den Zahlen zusammenstellt, welche für die Sulfate der eben angeführten Erden experimentell gefunden sind:

	Molekularwärme	Molekularvolumen
$Be_2\,3\,SO_4$	62.37	129.07
$Sc_2\,3\,SO_4$	62.42	145.75
$Y_2\,3\,SO_4$	61.60	178.90
$Er_2\,3\,SO_4$	64.50	168.65
$Yb_2\,3\,SO_4$	65.87	167.12.

Es giebt mit einem Worte keine physikalische oder chemische Eigenschaft der bisher bekannten Scandiumverbindungen, die nicht mit der Annahme harmonirt, dass die Formel der Erde Sc_2O_3 ist und fortgesetzte Untersuchungen des Scandiums und seiner Verbindungen, deren Untersuchung ich mir bis auf weiteres vorbehalte, werden ohne Zweifel dieses schon jetzt gewonnene Resultat bestätigen.

---

[1]) Aufsatz No. 4.
[2]) Aufsatz No. 4.

355. L. F. Nilson und Otto Pettersson: Ueber das Atomgewicht und die wesentlichen Eigenschaften des Berylliums.

[Der K. Akad. der Wissensch. zu Stockholm am 9. Juni 1880 mitgetheilt.][1])

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren theilten wir die Ergebnisse unserer Messungen der specifischen Wärme des Berylliums mit[2]), und da dieselbe zwischen 0—100° zu 0.4083 gefunden wurde, zogen wir daraus den Schluss, dass das Berylliumatom nicht zweiwerthig sein konnte, denn die Atomwärme 9.2 . 0.4083 ist = 3.76; vielmehr musste die Erde = Be_2O_3 und das Atomgewicht = 13.8 gesetzt werden, denn in diesem Falle wird die Atomwärme des Metalls 13.8 . 0.4083 = 5.64 in Uebereinstimmung mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze.

Da indessen ein Metall mit diesem Atomgewichte in Mendelejeff's und Lothar Meyer's systematischer Classification der Grundstoffe seine Stelle zwischen C = 12 und N = 14 finden würde, wohin ein dreiwerthiges Element doch nicht passt, glaubte der letztere Forscher die Ansicht aussprechen zu können[3]), dass, wenn Beryllium wirklich dreiwerthig ist, sein Aequivalent von v. Awdéeff zu hoch (4.6) gefunden ist, forderte uns deshalb auf unser reines Berylliummaterial zu einer neuen Bestimmung desselben zu benutzen und zweifelte nicht, dass wir einen Werth zwischen 3.6—3.9 finden würden, denn in diesem Falle würde nämlich Be = 11.0—11.5 seinen Platz zwischen Bo = 11 und C = 12 als das erste Glied der Aluminiumgruppe einnehmen können. Auch ein anderer Punkt schien demselben Gelehrten weiterer Aufklärung zu bedürfen, ehe die von uns für die specifische Wärme des Berylliums gefundene Zahl vor der von Reynolds bestimmten der Vorzug gegeben werden konnte, nämlich der Umstand, dass die Atomwärme des im Berylliumoxyd gebundenen Sauerstoffs, wenn dasselbe = Be_2O_3 wäre, viel zu klein, nämlich 2.47 wird, während dieselbe sich bei anderen Oxyden nicht kleiner als 3.5 und nicht grösser als 5.1 ergiebt. Auf Grund dieses Mangels an Uebereinstimmung glaubte er annehmen zu können, dass in unseren Beobachtungen ein constanter Fehler vorhanden sein könnte, welcher alle Bestimmungen zu klein habe ausfallen lassen. — In einer Erwiederung[4]) richteten wir alsbald die Aufmerksamkeit auf die Unzuverlässigkeit von Reynolds' specifischer Wärmebestimmung, führten dann einige Gründe für unsere Ueberzeugung an, dass der einzige Gewinn einer neuen Aequivalentbestimmung nur darin bestehen würde,

---

[1]) Öfvers. af k. Sw. Vet. Akad. Förhandl. 1880 No. 6.
[2]) Diese Berichte XI, 381, ausführlich Wiedemann's Ann. 4, 554.
[3]) Diese Berichte VI, 576.
[4]) Diese Berichte XI, 906.

das Verhältniss des Metalls und des Sauerstoffs in der Erde um eine oder vielleicht noch um eine zweite Decimale genauer als vorher festzustellen, zeigten ferner, dass die Atomwärme des Sauerstoffs in der Thonerde, wenn man von Neumann's Bestimmung ihrer Molekularwärme ausgeht, beinahe gleich der aus unseren Versuchen hergeleiteten Zahl für den Sauerstoff der Beryllerde ist und dass sogar die Molekularwärme jener Erde für Be_2O_3 einen unstreitigen Beweis für unsere Ansicht lieferte. — Gleichzeitig veröffentlichte Hr. Brauner [1]) in Prag einen Aufsatz, worin er hervorhebt, dass wir nur einen Umstand bei unserer Schlussfolgerung hinsichtlich der Atomwärme des Berylliums unbeachtet gelassen hätten, dass nämlich immer noch die Möglichkeit vorhanden sei, dass das Atomgewicht des Be = 9.2 und sein Oxyd = BeO sei. Es ist nicht unwahrscheinlich, sagt er, dass, ebenso wie den Elementen Bo = 11 und C = 12 zwischen 0—100° Atomwärme bis zu 3.1 und 2.5 statt 6.5 zukommen, auch das ihnen nahestehende Beryllium eine Atomwärme von nur 3.8 besitzen wird. — Endlich haben wir noch eine Arbeit zu erwähnen, welche auch die angeregte Frage ein wenig berührt, nämlich eine Abhandlung des Hrn. Carnelley in London, welcher auf Grund zweier Schmelzpunktsbestimmungen für Chlor- und Bromberyllium, welche mit einigen von ihm angestellten Berechnungen nicht eintreffen, wenn diese Verbindungen als BeR_3 oder Be_2R_6 anstatt als BeR_2 geschrieben werden, kurz erklärt, dass unsere specifischen Wärmebestimmungen des Berylliums unrichtig sind, Reynolds dagegen zuverlässig.

Diese Bemerkungen zu der von uns ausgesprochenen Ansicht und die Aufforderungen zu neuen Arbeiten, welche die geehrten Verfasser an uns richteten, haben uns Anlass gegeben die interessante Frage durch experimentelle Untersuchungen noch weiter aufzuklären; die Resultate derselben wollen wir hier in aller Kürze mittheilen.

Das einfachste Mittel das Aequivalent des Berylliums festzustellen wäre ohne Zweifel durch Titriren mit Silbernitrat den Chlorgehalt des sublimirten Chlorids zu bestimmen. Wir gedachten auch diesen Weg einzuschlegen, mussten aber den Gedanken wieder aufgeben, nachdem wir gefunden hatten, dass das daraus bereitete Berylliumsulfat immer Spuren von Calciumsulfat enthält. Vor Jahren haben wir gezeigt, dass das Chlorid das Glasrohr, worin dasselbe dargestellt wird, in hohem Grade angreift: die beiden Stoffe setzen sich mit einander um zur Bildung von Berylliumsilikat, welches als ein weisses, opakes Häutchen die inneren Wände des Glasrohrs bekleidet und demselben ein porzellanartiges Aussehen mittheilt, und Chloriden von Kalium und Calcium, welche natürlicherweise auch das sublimirte Chlorberyllium sehr leicht verunreinigen können.

[1]) Diese Berichte XI, 878.

Wir wandten uns daher zur Analyse des Sulfats. Die unten angeführten Versuche beziehen sich sämmtlich auf ein Sulfat, welches aus dem sublimirten Chloride dargestellt war. Zu den Versuchen

Versuch	Eingewogenes Sulfat	Wasserverlust bei 100—110°		Verlust von $H_2O + SO_3$ nach Weissglühen		Beryllerdegehalt		Beryllium-Aequivalent	
	g	g	pCt.	g	pCt.	g	pCt.	Sauerstoff = 8	Sauerstoff = 7.98
1	3.8014	0.7696	20.245	3.2627	85.829	0.5387	14.171	4.556	4.544
2	2.6092	0.5282	20.244	2.2395	85.831	0.3697	14.169	4.552	4.542
3	4.3072	—	—	3.6973	85.840	0.6099	14.160	4.545	4.538
4	3.0091	—	—	2.5825	85.824	0.4266	14.176	4.557	4.550
Mittel	—	—	—	—	85.831	—	14.169	4.552	4.542

1 und 2 benutzten wir das Salz in dem Zustande, wie wir es durch unmittelbares Abtreiben der Chloridlösung mit überschüssiger Schwefelsäure und dreimal erneutes Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung erhielten, wobei vorhandene Spuren von Calciumsulfat sehr leicht und vollständig entfernt wurden; der Gips blieb nämlich grösstentheils schon in der ersten Mutterlauge zurück. Für die Versuche 3 und 4 schlugen wir dagegen die Chloridlösung mit Ammoniak nieder und stellten aus dem vollständig ausgewaschenen Hydrate durch Abtreiben mit Schwefelsäure das Sulfat dar, welches nachher durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Das so dargestellte Sulfat ist ohne jeden Zweifel ein neutrales Salz, es bildet grosse, ausgezeichnet schöne Krystalle von der Zusammensetzung $Be_2 . O_6 . 3SO_2 + 12H_2O$. An der Luft hält es sich vollkommen unverändert, giebt bei 100—110° die Hälfte seines Krystallwassers ab und verliert auch die andere Hälfte bei 250°; bei Rothgluth geht die Schwefelsäure grösstentheils und in voller Weissgluth vollständig weg, indem reine Beryllerde zurückbleibt. Das Salz ist also zum fraglichen Zwecke sehr geeignet. Da das wasserfreie Sulfat sehr hygroskopisch ist, zogen wir es vor bei unseren Bestimmungen von dem wasserhaltigen, krystallisirten Sulfat auszugehen, welches sich mit der grössten Schärfe einwägen liess, nachdem dasselbe im fein zertheilten Zustande zwischen Fliesspapier von jeder hygroskopischen Feuchtigkeit befreit war, ohne dabei eine Spur seines Krystallwassers

zu verlieren [1]). Die einzige Schwierigkeit der Methode bestand nun darin, dass die Beryllerde, welche nach dem Weissglühen des Sulfats im Rückstand blieb, so hygroskopisch war, dass es auf die Gewichtsbestimmung derselben einwirkte. Es gelang indessen diesen kleinen Fehler durch Anwendung von Exsiccatoren mit Phosphorsäureanhydrid gänzlich zu umgehen; der Tiegel wurde bald nach dem Erkalten gewogen; die Empfindlichkeit der Waage von Bunge's Konstruktion war 0.1 mg, die Constantwägungen nahmen nur wenige Augenblicke in Anspruch; die erhaltenen Resultate sind also sehr zuverlässig.

Das Aequivalent des Berylliums ist früher von Berzelius, Awdéeff, Weeren, Debray und Klatzo zu 4.9—4.6 gefunden; aus unseren Bestimmungen berechnet sich ein nur sehr wenig niedrigerer Werth und, wenn die Erde $= Be_2O_3$ ist, wird das Atomgewicht des Berylliums = 13.65; die Annahme, dass wir dasselbe niedriger als C = 12 finden würden, hatte sich also nicht bewährt.

Im folgenden Aufsatz theilen wir eine ganze Reihe von Bestimmungen specifischer Wärmen mit, welche sämmtliche, bisher genauer bekannten, seltenen Erden umfasst. Sie zeigen, dass die Beryllerde sowohl mit Rücksicht auf Molekularwärme, als Molekularvolumen ihre wahre Stelle unter den Erden R_2O_3 einnimmt. Um zu zeigen, wie nahe die Beryllerde in Bezug auf die Atomwärme des darin gebundenen Sauerstoffs mit den Oxyden von Aluminium, Scandium, Gallium und Indium verwandt ist, führen wir unten einige Zahlen an, welche dem folgenden Aufsatze entnommen sind. Bezeichnet c die specifische Wärme, so berechnet sich die Atomwärme des Sauerstoffs in diesen Oxyden:

			Atomwärme des Sauerstoffs
$Be_2O_3 . c$	= 75.32 . 0.2471	= 18.61	
$Be_2 . c$	= 27.32 . 0.4246	= 11.60	
		$\frac{7.01}{3}$	= 2.34
$Al_2O_3 . c$	= 102.8 . 0.1825	= 18.78	
$Al_2 . c$	= 54.8 . 0.2143	= 11.74	
		$\frac{7.04}{3}$	= 2.35
$Sc_2O_3 . c$	= 136.0 . 0.1530	= 20.81	
$Sc_2 . c$	= 88.0 . 0.1454	= 12.80 [2])	
		$\frac{8.01}{3}$	= 2.67

[1]) Die Atomwärme ist für Scandium normal = 6.4 angenommen.

[2]) Der Theil des Salzes, welcher dabei am Papiere klebte, wurde natürlich nicht mitgenommen.

$$Ga_2O_3 . c = 184.0 . 0.1062 = 19.54$$
$$Ga_2 . c = 136.0 . 0.0802 = 10.91$$
$$\frac{8.63}{3} = 2.88$$
$$In_2O_3 . c = 274.8 . 0.0807 = 22.17$$
$$In_2 . c = 226.8 . 0.0570 = 12.92$$
$$\frac{9.25}{8} = 3.08.$$

Hinsichtlich der gewonnenen Zahlenwerthe bemerken wir: 1) dass die Bestimmungen unter genau gleichen Umständen ausgeführt sind und zwar nach einem und demselben Verfahren, nämlich mittelst Bunsen's Eiscalorimeter, und dass dabei nur chemisch reine Oxyde von genau ermitteltem Molekulargewicht benutzt wurden, woraus folgt, dass die Zahlen unter einander vollkommen comparabel sind; und 2) dass Bestimmungen nach anderen Methoden immer etwas höhere Werthe geben, als die Eisschmelzungsmethode, weil den Messungen nach der letzteren eine grössere Einheit zu Grunde liegt.

Die Atomwärme des Sauerstoffs ist also nach unseren Vergleichsbestimmungen vollkommen identisch bei Beryll- und Thonerde, und die beiden Erden sind die ersten Glieder einer Gruppe von Sesquioxyden, worin die Atomwärme und das Atomvolumen des Sauerstoffs mit steigendem Atomgewichte des Grundstoffes auch zunimmt. Wir haben also gezeigt, dass die Atomwärme des Sauerstoffs in der Beryllerde sich ganz normal ergiebt, wenn dieselbe mit Be_2O_3 bezeichnet wird.

In unserer ausführlichen Abhandlung (Wiedemann's Ann. 4, S. 583) haben wir schon der von Hrn. Brauner gemachten Bemerkung mit folgenden Worten zuvorzukommen gesucht: „Man kann dagegen nicht einwenden, dass einige Grundstoffe mit niedrigen Atomgewichten wirklich eine sehr geringe Atomwärme haben (Kiesel, Kohlenstoff, Bor), denn es ist kein metallisches Element bekannt, welches dem Dulong-Petit'schen Gesetze nicht folgt.“ Um indessen jeden Zweifel in dieser Hinsicht zu heben, bestimmten wir die specifische Wärme des Berylliums bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0—300°. In diesen Bestimmungen, welche auch nach der Eisschmelzungsmethode ausgeführt worden sind, benutzten wir dasselbe Berylliummetall, wie vorher, nachdem nur das feinste Pulver durch ein Netz von Platin mit 0.25 qmm Oeffnungen in der Vermuthung entfernt war, dass das rückständige in Kügelchen und grösseren Kryställchen vorkommende Metall reiner sein würde, als das ganze Präparat; eine Annahme, welche auch die Analyse desselben bestätigte, denn sie ergab:

Beryllium	94.41 pCt.
Beryllerde	4.89 -
Eisen	0.70 -

Für die Bestimmungen schlossen wir dieses Metall in kleine, mit reinem Gold hermetisch zugelöthete Cylinder von dünnem Platinblech ein und bestimmten auch die specifische Wärme des Platins und der Beryllerde bei denselben Temperaturen. Wir führen unten die Resultate der Messungen für das reine Beryllium an, nachdem der Werth für die Einmischung von Oxyd und Eisen in Abzug gebracht ist. Die verschiedenen Versuchstemperaturen ermittelten wir durch feine, besonders für unsere Zwecke verfertigte Thermometer von den HH. Franz Müller, Dr. H. Geissler's Nachf. in Bonn.

Versuchstemperatur	Specifische Wärme	Atomwärme	Erhitzung in
0 — 46.30°	0.3959	5.46	Schwefelkohlenstoffdampf.
0 — 46.30°	0.3950		
0 — 46.30°	0.3980		
0 — 46.50°	0.4005		
0 — 100.18°	0.4250	5.79	Wasserdampf.
0 — 99.97°	0.4242		
0 — 214.0°	0.4749	6.48	Nitrobenzoldampf.
0 — 214.0°	0.4751		
0 — 299.5°	0.5054	6.90	Diphenylamindampf.
0 — 299.5°	0.5056		

Wir wollen nun diese Zahlenwerthe mit den für Eisen vergleichen, um zu zeigen, dass die specifische Wärme und Atomwärme des Berylliums keine ungewöhnliche Steigerung bei höheren Temperaturen zeigt.

	0 — 100°		0 — 300°		Experimentatoren.
	Specifische Wärme	Atomwärme	Specifische Wärme	Atomwärme	
Eisen	0.1124	6.29	0.1266	7.09	Bède.
Beryllium	0.4246	5.79	0.5060	6.90	Nilson u. Pettersson.

Die specifische Wärme des Berylliums nimmt nach diesen Bestimmungen ungefähr wie die des Eisens bei höheren Temperaturen zu; die Atomwärme erreicht aber zwischen 0—300° nicht völlig die-

selbe Höhe wie die des Eisens, hat zwischen 0—214° den normalen Werth von 6.47 und ist zwischen 0—100° nahezu gleich der seiner Nachbarn Aluminium 5.87 und Gallium 5.59. Mit Kohlenstoff kann das Beryllium in der fraglichen Hinsicht keineswegs verglichen werden, denn die specifische Wärme und Atomwärme dieses Grundstoffes ist zwischen 0—300° mehrfach höher, als zwischen 0—100°.

Nimmt man deshalb mit uns an, dass die Beryllerde Be_2O_3 ist, so wird die Atomwärme des Metalls ganz normal und mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze übereinstimmend.

Schliesslich möchten wir uns einige Bemerkungen zu der Schlussfolgerung des Hrn. Carnelley erlauben. Dieser Forscher hat berechnet, dass der Schmelzpunkt des Chlorberylliums, wenn dieses $BeCl_2$ ist, zwischen 547—600°, wenn es $BeCl_3$ oder Be_2Cl_6 ist, zwischen 50—100° liegen muss; er findet nun durch Experiment, dass das Chlorid ungefähr den ersteren Schmelzpunkt zeigt und folgert daraus, dass das Beryllium zwei-, aber nicht dreiwerthig ist. — Wir dürften wohl die Meinung ausdrücken, dass der Verfasser nur eine sehr beschränkte Kenntniss von den physikalischen Eigenschaften solcher Elemente hat, welche der dritten Gruppe von Mendelejeff's System angehören. Abgesehen vom Aluminium, kennt man wenig oder nichts über die Schmelz- und Siedepunkte der Chloride, Bromide, Jodide innerhalb dieser Gruppe und es ist ja augenscheinlich, dass Analogien, welche sich nur auf ein einziges Glied dieser Gruppe beziehen, das Aluminium, eine nicht hinreichende Basis einem Calcül sein können, welches die ganze Gruppe oder die ganze Serie umfassen soll. Innerhalb dieser Gruppe giebt es, wir sind davon überzeugt, Chloride, Bromide, Jodide genug, welche, wie die Berylliumverbindungen, sich nicht wie das Chlorid, Bromid oder Jodid des Aluminiums in Bezug auf Schmelz- oder Siedepunkte, verhalten. Nach unserer Ueberzeugung — im folgenden Aufsatze kommen wir darauf näher zurück — sind Beryllium und Aluminium jedes für sich das erste Glied zwei verschiedener Gruppen und die mit Beryllium am nächsten verwandten Grundstoffe sind weder Calcium, Magnesium u. s. w., mit denen es in der That wenig gemein hat, noch Aluminium, womit es doch eine gewisse Uebereinstimmung zeigt, sondern die Gadolinit- und Ceritmetalle und nach unserem Dafürhalten hätte der Verfasser seine Berechnungen auch auf die Haloïdverbindungen dieser Elemente ausdehnen müssen, ehe er es angemessen finden konnte zu erklären, dass „Nilsons and Petterssons determination of the specific heat of beryllium must be incorrect.“ Erst, wenn auch diese Verbindungen mit seiner Berechnung im Einklang stehen, gestehen wir zu, dass die Sache einigermassen ungewiss ist, denn in diesem Falle hätte man zwischen dem Gesetze von Dulong-Petit und dem von Carnelley zu wählen. — Der geehrte Verfasser giebt der Reynold'schen specifischen

Wärmebestimmung den Vorzug vor der unsrigen. Aus welchem Grunde? Vor Jahren haben wir einige Bemerkungen zu derselben gemacht und, da Niemand dieselben widerlegen konnte, müssen wir glauben, dass die Unzuverlässigkeit der fraglichen Messung mithin zur Genüge nachgewiesen ist. Es ist daher sehr auffallend, dass der englische Forscher noch heute diese Bestimmung zur Entscheidung einer wichtigen Frage benutzen will, während er zu gleicher Zeit zeigt, dass er sich ganz und gar auf das periodische Gesetz als die unerschütterlichste Wahrheit der Wissenschaft verlässt. „Were Mendelejeffs memoir more generally read, and the methods he proposes more widely applied, marry fruit less researches would be avoided and marry important problem would be solved far more readely than is generally the case at present". Und doch, wenn Hr. Carnelley in diesem völligen Zutrauen wirklich folgerecht wäre, glauben wir, er würde keinen Augenblick weiter auf ein zweiwerthiges Beryllium = 9.2 beharren, denn das periodische Gesetz fordert für den Grundstoff zwischen Li = 7 und Bo = 11, das Atomgewicht 8, das von Mg = 24 gesetzmässig um 16 differirt; aber diese Zahl kommt ganz gewiss nicht dem Beryllium zu. Wir haben zwar Anlass genug die Bedeutung dieses Gesetzes hoch zu schätzen, glauben auch, dass dasselbe der ausgedehntesten Entwickelung fähig ist und vermuthen, dass besonders ein genaueres Studium der seltenen Erdmetalle das System mit mancher neuen, vorausgesehenen und unerwarteten Thatsache bereichern wird; die Achtung aber, die wir für den Urheber des periodischen Gesetzes hegen, verbietet uns dasselbe nur als einen Glaubensartikel anzunehmen, sondern fordert uns vielmehr auf dasselbe einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Jede neue Thatsache, die sich in diesem und dem folgenden Aufsatze findet, bestätigt unsere Ansicht, dass die Beryllerde = Be_2O_3 ist. Die Frage nach der Valenz des Berylliums scheint uns mithin zur endgültigen Entscheidung gebracht worden zu sein. Das Atomgewicht des Metalls wird dann = 13.65. Wie schon erwähnt, kann ein Element mit diesem Atomgewicht nicht vor dem C = 12 unter verwandten Grundstoffen in das System eingefügt werden. Beryllium macht doch nicht allein eine Ausnahme in dieser Hinsicht. Für den Grundstoff, welcher seine Stelle zwischen Sb = 122 und J = 127 finden soll, fordert nämlich das periodische Gesetz ein Atomgewicht = 125. Seinen übrigen Eigenschaften nach passt dort Tellur vortrefflich, sein Atomgewicht ist aber zu hoch = 128. Obwohl nun diese Zahl, in Folge eines derartigen Missverhältnisses zwischen Theorie und Realität, im Interesse des periodischen Gesetzes von

Willis [1]) einer experimentellen Prüfung unterworfen worden ist, hat es sich gezeigt, dass dieses von Berzelius und später von v. Hauer dem Tellur beigelegte Atomgewicht vollkommen genau ist. Tellur lässt sich also eben so wenig, wie Beryllium, in das System einpassen. Und in der That bleibt es nicht nur dabei stehen. Die Entdeckung eines Boroxychlorids [2]) $BoOCl_3$ (Councler) zeigt an, dass Bor auch fünfwerthig auftreten kann, aber unter die fünfwerthigen Elemente kann es keinesweges eingereiht werden. Und wenn einmal die Chemie der seltenen Erdmetalle durchforscht wird, wohin kommen dann alle die Grundstoffe, deren Zahl schon heute eine so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch grösser werden wird? Bei Betrachtung sämmtlicher dahin gehörenden Elemente, deren Atomgewichte noch nicht sicher festgestellt sind, bemerken wir, dass die Schwierigkeiten schon jetzt gross, ja unüberwindlich sind, wenn es gilt eine Stelle für Erbium und Ytterbium mit ihren genau fixirten Atomgewichten Er = 166 und Yb = 173 zu finden, welche ihre Verwandtschaften mit anderen ihnen nahestehenden Grundstoffen ausdrücken könnte. Nach alledem dürfte man sagen, dass das periodische Gesetz in seinem jetzigen Zustande kaum als ein adäquater Ausdruck unserer gegenwärtigen Kenntnis der Elemente angesehen werden kann. Doch, da dasselbe z. B. durch die veränderten Formeln der seltenen Erden R_2O_3 statt RO und durch die Entdeckung der vorausgesagten Metalle Ekaaluminium und Ekabor in Gallium und Scandium die augenscheinlichsten Beweise liefert, dass die Wahrheit in vieler Hinsicht getroffen ist, so darf man hoffen, dass diese Theorie so modificirt und entwickelt wird, dass sie jede durchs Experiment festgestellte Thatsache in sich aufnehmen und erklären kann.

---

356. L. F. Nilson und Otto Pettersson: Ueber Molekularwärme und Molekularvolumina der seltenen Erden und deren Sulfate.

[Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm am 9. Juni 1880 mitgetheilt [3]).]

(Eingegangen am 12. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem es uns durch mehrjährige Arbeiten gelungen ist eine grössere Zahl der seltenen Erden in reinem Zustande darzustellen, sind wir nun im Stande das Resultat der ersten Reihe von Messungen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 202, 242.
[2]) Diese Berichte XI, 1108.
[3]) Öfers. af. k. Sv. Vet. Akad. Förhandl. 1880, No. 6.

mitzutheilen, welche wir auf Kosten der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm vorgenommen haben, um diejenigen physikalischen Eigenschaften kennen zu leren, welche vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet von grösster Wichtigkeit sind, nämlich die Molekularwärmen und Molekularvolumina.

Mit Ausnahme von Cerbioxyd, Thor- und Zirkonerde gehören die von uns behandelten Erden einer Gruppe von Sesquioxyden an. Um ein reicheres Vergleichsmaterial zu bekommen, nahmen wir auch die Sulfate einiger andern Sesquioxyde mit in unsere Untersuchung. Zu allen Bestimmungen, welche in den Tabellen angeführt sind, haben wir dieselben, chemisch reinen Verbindungen von genau bestimmtem Molekulargewicht benutzt sowohl bei den volumenometrischen und thermischen, als den magnetischen Messungen; jede Versuchsreihe führten wir nach einer und derselben Methode unter genau denselben Bedingungen aus. Die Zahlenwerthe jeder Reihe beziehen sich somit auf eine und dieselbe Vergleichseinheit und sind mithin untereinander völlig comparabel. Wir bemerken dazu, dass die Molekularwärmen und Molekularvolumina, welche nach anderen Autoren einigen Sesquioxyden beigelegt sind, demnach mit den unsrigen nicht völlig übereinstimmen, da sie ihre Messungen nach ganz anderen Methoden ausführten.

Was nun die verschiedenen Reihen unserer Messungen anbetrifft, so haben wir die specifischen Gewichte nach einer Methode bestimmt, welche besonders dazu geeignet ist, diejenigen Fehler zu eliminiren, welche von der an pulverförmigen Körpern sonst immer adhärirenden Luft herrühren [1]). Unsere Dichtebestimmungen fallen demnach etwas höher und die Molekularvolumina etwas geringer aus, als es nach anderen Methoden der Fall ist. — Die specifischen Wärmebestimmungen sind sämmtlich nach der Eisschmelzungsmethode, gewöhnlich zwischen $0-100^0$ erhalten; unser Verfahren dabei ist vollkommen identisch mit dem, welches wir in einer ausführlichen Abhandlung über Beryllium vor Jahren beschrieben haben [2]). Jede in den Tabellen vorkommende Zahl ist ein Mittelwerth von wenigstens zwei Experimenten, welche, da die Versuche unter den günstigsten Umständen vorgenommen wurden, untereinander vorzüglich übereinstimmen. Wir bemerken auch, dass die specifische Wärme nach der angewandten Methode immer etwas niedriger, als nach andern, ausfällt, eine Folge der verschiedenen Vergleichseinheiten.

---

[1]) Otto Pettersson, Molekularvolumina von Sulfaten und Selenaten. Diese Berichte IX, 1559.

[2]) Wiedemann's Ann. 4, 554.

Oxyde.

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Specifisches Gewicht	Specifische Wärme	Molekularwärme	Molekularvolumen
Beryllerde	Be_2O_3	75.3	3.016	0.2471	18.61	24.97
Thonerde	Al_2O_3	102.8	3.990	0.1827	18.78	25.76
Saphir	Al_2O_3	102.8	3.990	0.1879	19.32	25.76
Chrysoberyll	$Al\frac{4}{3}$ / $Be\frac{1}{3}$ O_3	95.9	3.734	0.2004	19.22	25.69
Scandin	Sc_2O_3	136.0	3.864	0.1530	20.81	35.19
Galliumoxyd [1])	Ga_2O_3	184.0	—	0.1062	19.54	—
Yttererde	Y_2O_3	227.0	5.046	0.1026	23.29	44.99
Indiumoxyd	In_2O_3	274.8	7.179	0.0807	22.17	38.28
Erbin [2])	Er_2O_3	380.0	8.640	0.0650	24.70	43.98
Ytterbin	Yb_2O_3	394.0	9.175	0.0646	25.45	42.94
Lanthanoxyd	La_2O_3	326.0	6.480	0.0749	24.42	50.31
Didymoxyd	Di_2O_3	341.0	6.950	0.0810	27.62	49.07
Zirkonerde	ZrO_2	122.0	5.850	0.1076	13.13	20.86
Cerbioxyd	CeO_2	171.5	6.739	0.0877	15.04	25.45
Thorerde	ThO_2	264.0	9.861	0.0548	14.47	26.77

Man glaubte bisher annehmen zu können, dass die Atomwärme des Sauerstoffs in keinem Oxyde niedriger als 3.5 und grösser als 5.1 wäre. Es geht nun aus den obigen Zahlen hervor, dass seine Atomwärme doch in mehreren der untersuchten Oxyde weit niedriger ist. So berechnet sich dieselbe, wie wir in dem vorangehenden Aufsatze näher gezeigt haben, in $Be_2O_3 = 2.34$, in $Al_2O_3 = 2.35$, in $Sc_2O_3 = 2.67$, in $Ga_2O_3 = 2.88$, in $Jn_2O_3 = 3.08$. In den beiden erst genannten Oxyden hat der Sauerstoff in der That ein Minimum von Wärme und Volumen angenommen, um in den übrigen mit steigendem Atomgewicht der anderen Elemente auch einen immer höheren Werth anzunehmen.

Zum Vergleich lassen wir in der Tabelle hier unten einige Werthe folgen, welche von anderen Verfassern gefunden sind. Man ersieht daraus, dass die Molekularwärmen 1) für Er_2O_3, Yb_2O_3, La_2O_3 und Di_2O_3 sehr nahe denen kommen, welche Regnault für verschiedene andere Sesquioxyde erhielt; 2) für Borsäureanhydrid sich derjeni-

---

[1]) Hrn. Lecoq de Boisbaudran verdanken wir die Gelegenheit das Galliumoxyd gut erhalten zu können. Die von ihm uns gütigst gesandte Metallquantität, 0.138 g, war leider zu gering, um Densitätsbestimmungen zu machen.

[2]) Hr. Cleve hat gütigst die reinste Erbinerde, die er erhalten hat, zu unserer Verfügung gestellt.

gen von Beryllerde nähert; 3) für ZrO_2, CeO_2 und ThO_2 ebenso hoch sind als diejenige für SnO_2, TiO_2 und Zirkon nach Regnault und MnO_2 nach Kopp.

Formel	Molekulargewicht	Specifische Wärme	Molekularwärme	Autor
Bo_2O_3	69.8	0.2374	16.57	Regnault
Cr_2O_3	152.4	0.1796	27.37	
Fe_2O_3	160.0	0.1681	26.90	
As_2O_3	198.0	0.1279	25.32	
Sb_2O_3	292.0	0.0901	26.31	
Bi_2O_3	468.0	0.0605	28.31	
TiO_2	82.0	0.1703	13.97	
MnO_2	87.0	0.1590	13.83	H. Kopp
$Si\frac{1}{2}$ $Zr\frac{1}{2}$ O_2	90.8	0.1456	13.22	Regnault
SnO_2	150.0	0.0933	14.00	

Durch diese neuen Thatsachen bestätigt sich wieder das Neumann'sche Gesetz.

Wasserfreie Sulfate.

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Specifisches Gewicht	Specifische Wärme	Molekularwärme	Molekularvolumen
Berylliumsulfat	$Be_2 3SO_4$	315.3	2.443	0.1978	62.37	129.07
Aluminiumsulfat	$Al_2 3SO_4$	342.8	2.710	0.1855	63.59	126.50
Scandiumsulfat	$Sc_2 3SO_4$	376.0	2.579	0.1639	62.42	145.80
Chromsulfat	$Cr_2 3SO_4$	392.4	3.012	0.1718	67.41	130.27
Ferrisulfat	$Fe_2 3SO_4$	400.0	3.097	0.1656	66.24	129.16
Galliumsulfat	$Ga_2 3SO_4$	424.0	—	0.1460	61.90	—
Yttriumsulfat	$Y_2 3SO_4$	467.0	2.612	0.1319	61.60	178.80
Indiumsulfat	$In_2 3SO_4$	514.8	3.438	0.1290	66.41	149.77
Lanthansulfat	$La_2 3SO_4$	566.0	3.600	0.1182	66.90	157.22
Cerosulfat	$Ce_2 3SO_4$	567.0	3.912	0.1168	66.23	144.94
Didymsulfat	$Di_2 3SO_4$	581.0	3.735	0.1187	68.96	155.55
Erbiumsulfat	$Er_2 3SO_4$	620.0	3.678	0.1040	64.48	168.57
Ytterbiumsulfat	$Yb_2 3SO_4$	634.0	3.793	0.1039	65.87	167.15
Thoriumsulfat	$Th 2SO_4$	424.0	—	0.0972	41.21	—

Die Molekularwärme dieser Sulfate variirt also nur innerhalb sehr engen Grenzen: 61.60 für das Yttriumsalz — 68.96 für das Didymsalz. Auf der einen Seite stehen die Sulfate von Didym, Lanthan, Cer, Chrom, Eisen und Indium einander sehr nahe, auf der anderu Seite ebenso die übrigen.

Da die wasserhaltigen Sulfate sich nicht ohne Zersetzung mit Wasserdampf erhitzen lassen, so wurde ihre Wärmecapacität zwischen $0-46^0$ durch Erhitzen in Schwefelkohlendampf ermittelt. Leider vertragen mehrere Salze z. B. von Beryllium, Aluminium, Chrom nicht einmal diese Hitze ohne Wasserverlust, weshalb ihre specifischen Wärmen nicht bestimmt werden konnten.

Wasserhaltige Sulfate.

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Specifisches Gewicht	Specifische Wärme	Molekularwärme	Molekularvolumen
Berylliumsulfat	$Be_2 3SO_4 + 12 H_2O$	531.3	1.713	—	—	310.17
Yttriumsulfat	$Y_2 3SO_4 + 8 H_2O$	611.0	2.540	0.2257	137.91	240.55
Lanthansulfat	$La_2 3SO_4 + 9 H_2O$	728.0	2.853	0.2083	151.64	255.17
Cerosulfat	$Ce_2 3SO_4 + 5 H_2O$	657.0	3.220	0.1999	131.33	204.04
Didymsulfat	$Di_2 3SO_4 + 8 H_2O$	725.0	2.878	0.1948	141.28	251.91
Erbiumsulfat	$Er_2 3SO_4 + 8 H_2O$	764.0	3.180	0.1808	138.13	240.25
Ytterbiumsulfat	$Yb_2 3SO_4 + 8 H_2O$	778.0	3.286	0.1788	139.11	236.79

Zieht man die für wasserfreie Sulfate gefundenen Werthe von denjenigen der wasserhaltigen ab, so erhält man einen Rest, welcher die Molekularwärme und Molekularvolumina des Krystallwassers ausdrückt. Für jedes Molekül Wasser der verschiedenen Sulfate berechnen sich folgende Zahlen:

Sulfat von	Wassergehalt	Molekularwärme	Molekularvolumen
Yttrium	$8 H_2O$	9.41	7.91
Erbium	$8 H_2O$	9.20	8.95
Ytterbium	$8 H_2O$	9.15	8.70
Didym	$8 H_2O$	9.03	12.04
Lanthan	$9 H_2O$	9.40	10.85
Cerium	$5 H_2O$	13.02	11.82

Die Molekularwärme und das Volumen des freien Wassers ist = 18. Die Werthe für das in diesen Sulfaten gebundene Wasser

haben also eine ausserordentliche Verringerung erlitten und in der That sind sie bisher unbekannte Minimalwerthe.

In der folgenden Tabelle haben wir auf der einen Seite Verbindungen von Yttrium, Erbium und Ytterbium, auf der andern von Lanthan und Didym zusammengestellt, um zu zeigen, dass die Molekularwärme solcher Verbindungen, die durch Isomorphie sehr nahe verwandt sind, mit steigendem Atomgewicht des Elementes zunimmt, während dagegen das Molekularvolumen sich vermindert.

Grundstoff	Atomgewichte	Oxyde		Wasserfreie Sulfate		Wasserhaltige Sulfate	
		Molekularwärme	Molekularvolumen	Molekularwärme	Molekularvolumen	Molekularwärme	Molekularvolumen
Yttrium	89.5	23.29	44.99	61.60	178.80	137.91	240.55
Erbium	166.0	24.70	43.98	64.48	168.57	138.13	240.25
Ytterbium	173.0	25.45	42.94	65.87	167.15	139.11	236.79
Lanthan	139.0	24.42	50.31	66.90	157.22	—	—
Didym	146.5	27.62	49.07	68.96	155.55	—	—

Die oben mitgetheilten Zahlenwerthe sind in Bezug auf die Frage nach der Formel der Beryllerde von ganz besonderem Interesse und Gewicht. Wir heben hervor, dass 1) die Atomwärme des Sauerstoffs in der Erde, für Be_2O_3, ganz normal ist, was schon oben näher erörtert wurde; 2) die Molekularwärmen und Molekularvolumina für Be_2O_3 und Al_2O_3 beinahe gleich sind, mag die Thonerde als Saphirkrystall oder amorphes Pulver untersucht werden, und, wenn man das Chrysoberyllium nicht als ein Aluminat sondern als $\left.\begin{matrix}Al\frac{3}{2}\\Be\frac{1}{2}\end{matrix}\right\}O_3$ betrachtet, so giebt auch die Verbindung beinahe dieselben Werthe; 3) die Molekularwärme und das Molekularvolumen des Berylliumsulfats auch für die von uns angenommene Formel sprechen, wenn man dieselben mit denen für die Sulfate des Aluminums, Scandiums, Galliums und Yttriums vergleicht. — Stellt man nun alle diese hier und im vorangehenden Aufsatze erwähnten Ergebnisse mit der Thatsache zusammen, dass sowohl die Atomwärme und das Atomvolumen des Berylliums, als auch die Molekularwärme und Molekularvolumina der Erde und ihres Sulfats Werthe annehmen würden, die im ganzen Bereich der Chemie ganz vereinzelt und ohne Beispiel bleiben müssten, falls die Erde BeO wäre, so sieht man ein, dass die Frage nach der Valenz des Berylliums als endgültig entschieden angesehen werden muss. Es giebt in der That keine physikaliche Eigenschaft des Metalls, seiner Erde oder seines Sulfats, die nicht unsere Ansicht

bestätigt. Und vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet verhält sich die Sache nicht anders. Wir wollen hier den Raum nicht in Anspruch nehmen, um alle die zahlreichen Gründe zu wiederholen, welche in dieser Hinsicht angeführt werden könnten, sondern verweisen auf unsere oben citirte, ausführliche Abhandlung, wo dieselben sich schon wiederfinden, und bemerken hier nur, dass Beryllium schon durch sein Doppelsulfat

$$3\,K_2.O_2.SO_2 + Be_2.O_6.3.SO_2$$

mit einer den Gadolinit- und Ceritmetallen typischen Zusammensetzung sich diesen Metallen anschliessen muss. Die Reihe der Gadolinit- und Ceritmetalle, welche Beryllium als Anfangsglied enthält: Be, Sc, Y, La, Ce, Di, Tr, Yα, Yβ, x, Er, Tn, Yb, steht einer andern Reihe zur Seite, von welcher sie sich indessen schon durch das diesen typische Doppelsulfat:

$$K_2.O_2.SO_2 + R_2.O_6.3\,SO_2 + 24\,H_2O,$$

oder die Alaune, wohl unterscheidet und innerhalb welcher R_2 wie bekannt von Al_2, Ga_2, Jn_2, [Fe_2, Mn_2, Cr_2] vertreten sein können. Und der Umstand, aus welchem man einen Grund für die Zweiwerthigkeit des Berylliums herleiten will, dass sein Chlorid bei niedrigeren Temperaturen als Chloraluminium schmilzt und verflüchtigt wird, kann überhaupt von keiner Bedeutung sein, denn innerhalb der ersten Reihe, wohin Beryllium gehört, mit ihren schwer schmelzbaren und schwer flüchtigen Chloriden giebt es für Beryllium ganz gewiss Analogien genug, sowohl in dieser Hinsicht wie in allen übrigen.

Hr. K. Ångström hat die magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden bestimmt. Zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten von Ruhmkorff in einem Glasröhrchen aufgehängt, zeigten sich die Oxyde der folgenden Tabelle gemäss magnetisch oder diamagnetisch.

Magnetisch	Diamagnetisch
Cr_2O_3	Be_2O_3
Fe_2O_3	Al_2O_3
Y_2O_3	Sc_2O_3?
Di_2O_3	In_2O_3
Er_2O_3	La_2O_3
Yb_2O_3	—
—	ZrO_2
CeO_2	ThO_2

---

357. J. M. van Bemmelen: Die chemische Zusammensetzung einiger Oxydhydrate.

(Eingegangen am 16. Juli.)

I. Zinnoxyd-, Siliciumdioxyd-, Mangandioxydhydrat.

Die Zusammensetzung der amorphen Hydrate von Di- und Trioxyden ist bis jetzt unsicher geblieben, wie es sich aus den so abweichenden Zahlen ergiebt, welche von mehreren Chemikern veröffentlicht sind. Zu einer ausführlichen Untersuchung nahm ich zuerst die Kieselsäure, Zinnsäure, Metazinnsäure und zwei Modificationen des Mangandioxydhydrats in Arbeit. Die Hydrate derselben, frisch bereitet, über Schwefelsäure getrocknet, bei 100° erhitzt und geglüht, wurden mit Wasserdampf gesättigter Luft bei der Temperatur von +15°, ausgesetzt und ergab sich ihre Zusammensetzung abhängig: 1) von ihrem Molekularzustande (Modification), 2) bei gleichem, oder unverändertem Molekularzustande von dem Feuchtigkeitsgehalt und der Temperatur des Mediums (also von ihrer eigenen Dampfspannung).

Der Molekularzustand ändert sich bei solchen Hydraten sehr leicht. Ein verschiedener Wassergehalt, unter übrigens gleichen Umständen beobachtet, kann anzeigen, ob schon eine Modification stattgefunden hat.

Die pulverförmigen Substanzen wurden in dünner Schicht ausgebreitet, sobald sie sich nach ihrer Bereitung trocken anfühlten, und den verschiedenen Operationen ausgesetzt. Während sie sich unter einer Glocke über Wasser befanden, wurde Sorge getragen, dass kein Wasserbeschlag stattfand. Die folgenden Zahlen sind in wenigstens zwei Versuchsreihen erhalten, jedesmal nach wiederholtem Ausstellen der Substanz, bis das Gewicht constant wurde. Dazu war oft sehr lange Zeit nöthig.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt[1]):

---

[1]) Ueber die Kieselsäure berichtete ich schon. Diese Berichte XI, 2232. Ich machte seitdem eine neue Reihe von Bestimmungen.

Die Metazinnsäure war aus Zinn durch Salpetersäure bereitet; die Zinnsäure aus $SnCl_4$ mittels Calciumcarbonat. In der Metazinnsäure fand man bisher zwischen 21 und 11 pCt. Hydratwasser, für die Zinnsäure zwischen 22.7 und 11.2 pCt. (Siehe Gmelin-Kraut, 6. Auflage.). Das rothe Mangandioxydhydrat war aus Kaliumpermanganat mit concentrirter Schwefelsäure (Methode Frémy) bereitet und hatte nach mehreren Analysen die Zusammensetzung $MnO_2 . 2\frac{1}{4}(H_2O) . 0.1\,MnO$. Es war nicht frei von Manganoxyd zu erhalten. Das schwarze Mangandioxydhydrat war aus Manganlösung mittels Chlor bereitet. Die Analysen desselben ergaben verschiedene Mengen darin enthaltenen Hydratwassers nach Berthier, Rammelsberg, Mohr, Winkelblei, Mitscherlich, Gorgen, Wernecke. Die meisten, wenn nicht alle von ihnen analysirten Präparate enthielten etwas Manganoxyd. Alle zur Untersuchung gebrauchten Hydrate waren mit sehr grossen Mengen Wasser sehr lange Zeit hindurch ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte. Ueber die saure Reaktion der Hydrate selbst werde ich später berichten.

1 Molekül Oxyd.	Moleküle Wasser. Im feuchten Raume.	Im trocknen Raume.	Bei 100°.	Bei Zimmerfeuchtigkeit und Zimmertemperatur.
I. Kieselsäure.				
1. frisch bereitet	4.2	0.25	0.2	1.5
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	4.2	—	—	—
3. nach dem Glühen	3.1	Spur (0.07)	0	0.5—0.7
II. Metazinnsäure.				
1. frisch bereitet	2.3	0.8	0.06	2.0—2.2
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	1.07	—	—	1.5—1.6
3. nach Behandlung bei 100° C. .	1.5	—	—	1.4—1.3
4. nach dem Glühen	0.65 = $\frac{2}{3}$	0	0	Spur
III. Zinnsäure.				
1. frisch bereitet	3.0—2.7	1.0	0.8	2.6
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	2.3—2.0	—	—	2.0—1.8
3. nach Behandlung bei 100° C. .	1.8—1.7	—	—	1.64—1.57
4. nach dem Glühen	0.8	Spur	0	0.24
IV. Mangandioxydhydrat.				
1. rothes (frisch bereitet) . . .	2.7—2.5	0.8—0.6	0.3	2.3
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	2.5—2.2	—	—	2.1
3. nach Behandlung bei 100° C. .	2.0—2.3	—	—	1.7
Schwarzes Mangandioxydhydrat.				
1. schwarzes Mangandioxydhydrat	2.0—1.7	0.18	—	0.25
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	2.0—1.7	—	—	0.25

Aus dieser Tabelle und aus allen bei den Versuchen gemachten Beobachtungen, die der Raum mir nicht gestattet ausführlich mitzutheilen, ergeben sich nach meiner Ansicht die folgenden Schlüsse:

Im Allgemeinen sind die Mengen Hydratwassers variable Zahlen, zufällige Grössen, gültig nur für bestimmte Temperatur und Feuchtigkeitszustände des Mediums und für bestimmte Modificationen der Oxydhydrate.

Bleibt der molekulare Zustand (der noch unbekannte Gleichgewichtszustand der aus Molekülen zusammengesetzten Molen) ungeändert, so nimmt das Hydrat, das im trocknen Raum einen Theil seines Wassers verloren hat, dasselbe aus der Luft wieder auf, wie z. B. die Kieselsäure und das Mangandioxydhydrat. Alle zeigten sich unter diesen Umständen sehr hygroskopisch. Viele Hydrate werden jedoch sehr leicht modificirt; sie hydratisiren sich dann nicht so hoch wie zuvor. So ist es z. B. bei der Zinn- und Metazinnsäure der Fall. Die letzteren nehmen nach der Erhitzung auf 100° und besonders nach dem Glühen noch weniger Hydratwasser auf. Dagegen ändert sich das Mangandioxydhydrat durch Erhitzung auf 100° nicht oder nur wenig. Die Kieselsäure nimmt nach dem Glühen wieder 3 Moleküle Wasser (in zwei Monaten) auf, hält es aber viel loser gebunden, als vorher. Sie verlor es wieder in 15 Tagen bis auf $\frac{1}{2}$ Molekül. Die Zinnsäure und die Metazinnsäure nehmen nach dem Glühen nur ungefähr ein Viertel ihres Hydratwassers wieder auf, aber halten es so lose gebunden, dass es schon an der Zimmerluft bis auf eine kleine Menge, im trocknen Raum jedoch völlig entweicht. Das schwarze Hydrat des Mangandioxyds kann fast eben so viel Wasser aufnehmen, als das rothe, aber hält es so lose gebunden, dass es die gelöste Menge schon an der Zimmerluft in sehr kurzer Zeit verliert. Es bestehen also von diesen Hydraten eine Menge Modificationen; die des Zinnoxyds beschränken sich nicht auf Zinnsäure und Metazinnsäure.

Nach meiner Ansicht muss man diese Erscheinungen auf folgende Weise erklären:

Von dem im Maximum von einer gewissen Modification des Hydrats bei einer gewissen Temperatur gebundenen Wasser sind verschiedene Mengen mit verschiedener Stärke gebunden. Im trocknen Raum entweicht der schwächer gebundene Theil, und bei vielen Hydraten halten dann mehrere Moleküle Oxyd eine geringere Zahl von Molekülen Wasser fest. Im feuchten Raum nehmen sie das verlorene Wasser so lange wieder auf, bis in einer Zeiteinheit ebenso viele Moleküle Wasser ein- als austreten, und das Gleichgewicht erreicht wird. Bei jeder Temperatur und jedem Feuchtigkeitszustande haben obige Hydrate eine bestimmte Dissociationsspannung, also im Allgemeinen eine variable Zusammensetzung.

Wird nun das Hydrat durch Erhitzen, oder schon durch Wasserverlust (wie die Zinnsäure) molekular verändert (wobei auch die Dichte eine andere wird), oder wird es in einem anderen (dichteren) Molekularzustande bei seiner Bildung in einer wässerigen Lösung abge-

schieden, dann erhält es ein geringeres Bindungsvermögen für Hydratwasser. Dieses Bindungsvermögen ist ein anderes, sowohl was die Stärke der Bindung, als auch die Menge Wassers anbetrifft. Es kommt dabei vor, dass die Menge nur wenig, aber die Stärke der Bindung bedeutend differirt. Das letzte scheint mir das wichtigste Ergebniss der Versuche.

Die Hydrate im gelatinösen Zustande wie Kieselsäure und Zinnsäure halten sehr grosse Mengen Wassers wohl am losesten fest.

Im Allgemeinen können keine einfache Zahlen den Formeln dieser Hydrate zukommen. Nur in gewissen Fällen des Gleichgewichts wird dieses vorkommen, wie bei der Zinnsäure im trocknen Raum $= Sn O_2 . H_2 O$, vielleicht auch beim ganz reinen, rothen Mangandioxydhydrat $= Mn O_2 . 2 H_2 O$, bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn ein stärkeres Gleichgewicht gebildet wird und auch kein Dissociationszustand besteht, wie es nach der Aufstellung im trocknen Raum, oder bei 100^0 stattfindet, ist das Verhältniss zwischen dem Oxyde und dem Wasser nur ausnahmsweise ein einfaches.

Bei der Hydratisirung der Salze findet man oft analoge Verhältnisse.

Die oben beschriebenen Erscheinungen lassen den Unterschied zwischen chemischer und physikalischer Bindung gewissermassen verschwinden. Hydratisirung und Hygroskopicität gehen ineinander über. Strukturformeln sind gar nicht anwendbar. Die Verbindung zeigt sich als eine Funktion des Molekulargewichts und der Temperatur.[1])

Ueber die Hydrate des Chromoxyds, Aluminiumoxyds und des Eisenoxyds, sowie über die Einwirkung dieser Hydrate auf Lösungen von Säuren, Alkalien und Alkalisalzen hoffe ich nächstens zu berichten.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

---

358. Max Rosenfeld: Ueber die Nichtexistenz des Kalium-Kupferchromates und über zwei neue, basische Kupferchromate.

[Aus dem chem. Laboratorium der K. K. Staatsrealschule zu Teschen.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Das Kalium-Kupferchromat bildet nach Knop[2]) ein rein hellbraunes, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, welches aus mikroskopischen, durchscheinenden, sechsseitigen Tafeln besteht und entsteht, wenn man frisch gefälltes Kupferhydroxyd mit einer Lösung von

---

[1]) Die Untersuchung wird bald in den Archives Neerlandaises des Sciences exactes et naturelles ausführlich erscheinen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 70. 52.

Kaliumbichromat vermischt und dann allmählich kaustisches Kali zusetzt. Die Analyse des Salzes führte diesen Forscher zur Formel: $K_2CrO_4 + 2CrO_3\,3CuO + 3H_2O$.

Freese [1]) giebt für die Darstellung des Kalium-Kupferchromates folgende Methode an: Tröpfelt man eine verdünnte Lösung von normalem Kaliumchromat in eine concentrirte von Kupfersulfat, so wird letztere grün, dann braun und darauf fällt ein gelblich brauner Niederschlag. Dieser entsteht sofort, wenn man umgekehrt verfährt. Beim Aussüssen des Niederschlages mit kaltem Wasser bleibt das Filtrat gelb gefärbt und zwar enthält es, selbst wenn die Chromlösung in bedeutendem Ueberschuss angewandt worden war, neben Kaliumchromat auch Kupfer in Lösung, in dem der Niederschlag in Wasser etwas löslich ist. Die Analyse ergab für das Salz die Formel: $K_2Cr_2O_7 + CrO_3\,3CuO + 2H_2O$.

Dass diese Formel auch dem nach der Methode von Knop durch Einwirkung von Kaliumbichromat auf frisch gefälltes Kupferhydroxyd erhaltenen Doppelsalze zukomme, glaubte Freese dadurch bewiesen zu haben, dass er beim Waschen des gefällten Niederschlages mit heissem Wasser Kaliumbichromat ausziehen konnte und das zurückbleibende Salz, nun ganz frei von Kalium, die Zusammensetzung $CrO_3\,3CuO + 2H_2O$ besass.

Da mir jedoch dieser letztere Versuch eher darauf hinzuweisen schien, dass das von Knop untersuchte Salz möglicherweise durch Kaliumbichromat verunreinigtes, dreifach-basisches Kupferchromat sei und Freese es unterlassen hatte, auch das von Knop durch Einwirkung von Aetzkali auf ein Lösungsgemisch von Kaliumbichromat und Kupfersulfat erhaltene Kalium-Kupferchromat einer Untersuchung zu unterziehen, so fand ich mich veranlasst die auf dieses Doppelsalz bezüglichen Untersuchungen beider Forscher einer Controlle zu unterziehen.

In Folgendem sollen die zu diesem Zwecke ausgeführten Arbeiten und deren Ergebnisse angeführt werden:

Einwirkung kalter Lösungen von Kupfersulfat auf neutrales Kaliumchromat (Freese).

Beim Vermischen kalter Lösungen von Kupfersulfat und neutralem Kaliumchromat entsteht, je nach der Concentration der Lösungen, ein braungelber, oder kermesrothbrauner Niederschlag, der von dem überschüssigen Kaliumchromat durch Waschen mit kaltem Wasser nur äusserst schwierig sich befreien lässt; der bis zum farblosen Ablaufen

[1]) Pogg. Ann. CXL, S. 242.

des Wassers gewaschene und bei 100° C. getrocknete Niederschlag besitzt die Farbe des Satinobers und die Formel: $CrO_3 . 3CuO + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
CrO_3	26.80 pCt.	27.31 pCt.
$3CuO$	63.58 -	63.40 -
$2H_2O$	9.62 -	— -

Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumchromat wirken also bei gewöhnlicher Temperatur gerade so aufeinander ein, wie in der Hitze [1]).

Es war nun noch zu untersuchen, ob bei genauer Einhaltung der von Freese angegebenen Methode zur Darstellung des Doppelsalzes durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol auf eine sehr verdünnte Kaliumchromatlösung das Kalium-Kupferchromat erhalten wird.

Da unter diesen Verhältnissen ein lichtgelber Niederschlag entsteht, so musste bei der Verschiedenheit der qualitativen Erscheinung auf eine Verschiedenheit der Zusammensetzung dieses Körpers geschlossen werden. Zur Darstellung dieses Niederschlages verfährt man folgendermassen:

In eine Lösung von 2 g Kaliumchromat in einem halben L Wasser tröpfelt man eine concentrirte Kupfersulfatlösung ein; es entsteht ein lichtgelber, flockiger Niederschlag. Derselbe wird nach dem Absetzen sofort von der darüber stehenden Flüssigkeit durch Abgiessen befreit und darauf noch dreimal durch Decantation gewaschen.

Es ist zweckmässig, nur je 2 g Kaliumchromat zu verarbeiten und mehrere auf die eben beschriebene Weise dargestellten und vorläufig gewaschenen Niederschläge in einem grösseren Gefässe zu sammeln.

Der so erhaltene Körper lässt sich nun durch weitere Decantation und schliessliches Waschen mit kaltem Wasser auf dem Saugfilter sehr leicht von dem überschüssigen Kaliumchromat befreien. Das Waschwasser enthält anfangs, auch bei überschüssig angewandtem Kaliumchromat, neben diesem auch Kupfersulfat, später jedoch nach Entfernung des letzteren nur Kaliumbichromat ohne eine Spur von Kupfer, entgegen der Angabe von Freese, nach welcher der Niederschlag in Wasser etwas löslich sein soll.

Während des Waschens wird der Niederschlag in dem Masse, als er dichter wird, braungelb und besitzt nach dem Trocknen die Farbe des Eisenockers.

---

[1]) Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie II, S. 677: „Chromsaures Kupferoxyd-Kali bildet sich bei Einwirkung kalter Lösungen von Kupfervitriol auf neutrales Kaliumchromat“ (Keil).

Das Salz ist frei von Kalium und die Analyse ergab wieder die der Formel $CrO_3 . 3CuO + 2H_2O$ entsprechenden Zahlen.

0.5980 g Substanz gaben 0.3776 g CuO = 63.14 pCt. Cu O und 0.1257 g Cr_2O_3 = 0.1652 g CrO_3 = 27.62 pCt.

	Berechnet	Gefunden
CrO_3	26.80 pCt.	27.62 pCt.
$3CuO$	63.58 -	63.14 -
$2H_2O$	9.62 -	— -

Als Resultat dieser Untersuchung geht also hervor, dass Lösungen von Kaliumchromat und Kupfersulfat in der Kälte wie in der Hitze, im concentrirten wie im verdünnten Zustande in gleicher Weise auf einander einwirken. Je nach der Concentration der angewandten Lösungen ist der entstehende Niederschlag mehr oder weniger dicht und in Folge davon von lichtgelber, braungelber, oder kermesrothbrauner Farbe; nach dem Waschen und Trocknen ist er immer ockergelb und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $CrO_3 . 3CuO + 2H_2O$.

Einwirkung von Kaliumbichromat auf Kupferhydroxyd (Knop).

Frisch gefälltes Kupferhydroxyd, mit einer Lösung von Kaliumbichromat übergossen, verwandelt sich nach kurzer Zeit in einen rothbraunen Körper, der unter dem Mikroskope als Gemenge eines amorphen Pulvers und gelblicher Kryställchen (Kaliumbichromat) erscheint. Wie immer, wenn ein Niederschlag durch Fällen mit Kaliumchromat erhalten wird, lässt sich auch dieses Salz nur sehr schwer von dem überschüssigen Chromat befreien.

Das Waschwasser ist frei von Kupfer und enthält nur Kaliumbichromat.

Der bis zum farblosen Ablaufen des Wassers gewaschene und bei 100° C. getrocknete Niederschlag enthält nur Spuren von Kalium, besitzt die Farbe des Satinobers und liefert bei der Analyse Zahlen, entsprechend der Formel: $CrO_3 . 3CuO + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
CrO_3	26.80 pCt.	27.29 pCt.
$3CuO$	63.58 -	63.31 -
$2H_2O$	9.62 -	— -

Einwirkung von Kaliumbichromat auf Kupfersulfat unter Zusatz von Aetzkali (Knop).

Lösungen von Kaliumbichromat und Kupfersulfat wirken auf einander nicht ein; fügt man jedoch Aetzkali hinzu, so fällt ein Niederschlag, der, nach Knop, „anfangs heller, später aber krystallinisch

und dunkler wird.“ Ich habe unter diesen Umständen folgendes beobachtet:

Beim Versetzen eines Lösungsgemisches von Kaliumbichromat und Kupfersulfat mit Aetzkalilösung zeigen sich, je nach der hinzugefügten Menge der letzteren, verschiedene Reaktionserscheinungen. Der zuerst entstehende Niederschlag ist rothbraun, wird bei weiterem Zusatz von Kalilösung grünlich gelb, dann grün und geht schliesslich in blaues Kupferhydroxyd über.

Es wurde nun durch Versuche festgestellt, in welchem Gewichtsverhältnisse die Körper gemengt werden müssen, um die drei ersten Reaktionserscheinungen zu fixiren, um jeden dieser Niederschläge für sich allein, ohne Beimengung mit den anderen darzustellen.

Die Bedingungen zur Darstellung des braunrothen Körpers ergaben sich aus der Ueberlegung, dass das anfangs hinzugefügte Aetzkali wohl zunächst die Umwandlung des Kaliumbichromates in neutrales Kaliumchromat bewerkstelligen dürfte, wodurch dann auch dasselbe Reaktionsprodukt, wie bei der Einwirkung von neutralem Kaliumchromat auf Kupfersulfat, nämlich dreifach basisches Kupferchromat, resultiren müsste.

Diese Voraussetzung fand durch das Experiment ihre Bestätigung.

Vermischt man die Lösung einer genau abgewogenen Menge von Kaliumbichromat mit überschüssiger, concentrirter Kupfersulfatlösung und fügt nun genau so viel Kalilösung hinzu, als nöthig ist, um das Kaliumbichromat in neutrales Chromat zu verwandeln, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen ockergelb ist und dem nach der Analyse die Formel $CrO_3 . 3CuO + 2H_2O$ zukommt.

Die Annahme, dass das hinzugefügte Kali in dem hier angeführten Sinne wirkte, findet noch ferner ihre Bestätigung darin, dass der oben erwähnte, gelbe, sowie der grüne Niederschlag auch durch Einwirkung von Aetzkali auf ein Lösungsgemisch von neutralem Kaliumchromat und Kupfersulfat erhalten werden kann.

Zur Darstellung des gelben und grünen Niederschlages werden in je einem halben L Wasser gelöst: 11.37 g Kaliumbichromat, 15 g neutrales Kaliumchromat, 58 g Kupfersulfat, 15 g Aetzkali und zur Neutralisation des Kaliumbichromates 4.31 g Aetzkali. Letztere Lösung nenne ich der Einfachheit wegen Neutralisationsflüssigkeit.

Vermischt man nun von diesen Lösungen 50 ccm Kaliumbichromat, 50 ccm Neutralisationsflüssigkeit und 75 ccm Aetzkali, erwärmt dieses Gemisch auf etwa 70° C. und schüttet dasselbe in 50 ccm der Kupfersulfatlösung, so fällt ein gelber Niederschlag. Derselbe bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von 500 ccm der Lösung von neu-

tralem Kaliumchromat und 75 ccm der Aetzkalilösung in 50 ccm der Kupfersulfatlösung einträgt.

Der grüne Niederschlag erfolgt beim Eingiessen eines Gemisches von 50 ccm der Kaliumchromatlösung, 50 ccm der Neutralisationsflüssigkeit und 100 ccm der Aetzkalilösung, oder von 50 ccm der Lösung von neutralem Kaliumchromat und 100 ccm Aetzkalilösung in 50 ccm der Kupfervitriollösung. Wird die Fällung in der Wärme (bei 80° C.) vorgenommen, so ist der Niederschlag dunkelbraun mit einem Stich ins Grüne; dieselbe Farbe besitzt auch der kalt gefällte Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen.

Gelbes Salz. Der mit heissem Wasser bis zum farblosen Ablaufen desselben gewaschene und bei 100° getrocknete, gelbe Niederschlag lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.7123 g Subst. gaben 0.4686 g CuO = 65.78 pCt. CuO und 0.1247 g Cr_2O_3 = 0.1639 g CrO_3 = 23.00 pCt. CrO_3.
II. 0.6490 g Subst. gaben 0.4277 g CuO = 65.90 pCt. CuO und 0.1129 g Cr_2O_3 = 0.1483 g CrO_3 = 23.00 pCt. CrO_3.
III. 0.8826 g Subst. gaben 0.0844 g H_2O = 9.56 pCt. H_2O.

Diese Zahlen ergeben die Formel:

$$2\,CrO_3 . 7\,CuO + 5\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
$2\,CrO_3$	23.71 pCt.	23.00	23.00 pCt.
$7\,CuO$	65.65 -	65.78	65.90 -
$5\,H_2O$	10.64 -	9.56	— -

Beim Erhitzen zerfällt das Salz nach der Gleichung:

$$2\,CrO_3 . 7\,CuO + 5\,H_2O = Cr_2O_3 . 7\,CuO + (O_3 + 5\,H_2O).$$

Das giebt einen Gewichtsverlust von 16.30 pCt.

I. 0.8188 g Subst. ergaben nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.1340 g = 16.36 pCt.
II. 0.6368 g Subst. ergaben nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.1044 g = 16.39 pCt.
III. 0.5836 g Subst. ergaben nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.0972 g = 16.65 pCt.

	Berechnet	Gefunden		
Glühverlust	16.30 pCt.	16.36	16.39	16.65 pCt.

Braunes Salz. Die Analyse der mit heissem Wasser gewaschenen und bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab folgende Resultate:

I. 0.6052 g Subst. gaben 0.4455 g CuO = 73.61 pCt. CuO und 0.0618 g Cr_2O_3 = 0.08105 g CrO_3 = 13.37 pCt. CrO_3.
II. 0.5924 g Subst. gaben 0.4355 g CuO = 73.51 pCt. CuO und 0.0582 g Cr_2O_3 = 0.0765 g CrO_3 = 12.91 pCt.
III. 0.5990 g Subst. gaben 0.0614 g Cr_2O_3 = 0.0807 g CrO_3 = 13.47 pCt. CrO_3.

Diese Zahlen ergaben, den Verlust als Wasser berechnet, die Formel:

$$CrO_3 . 7CuO + 5H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet		
CrO_3	13.45 pCt.	13.37	12.91	13.47 pCt.
$7CuO$	74.48 -	73.61	73.51	— -
$5H_2O$	12.07 -	—	—	— - .

Beim Erhitzen würde das Salz nach folgender Gleichung zersetzt werden:

$$2(CrO_3 . 7CuO + 5H_2O) = Cr_2O_3 . 14CuO + (O_3 + 10H_2O).$$

Daraus berechnet sich ein Glühverlust von 15.27 pCt.

I. 0.5950 g Subst. verloren beim Glühen 0.0940 g = 15.79 pCt.
II. 0.5112 - - - - - 0.0757 g = 14.80 -

	Berechnet	Gefunden	
Glühverlust	15.27 pCt.	15.79	14.80 pCt.

---

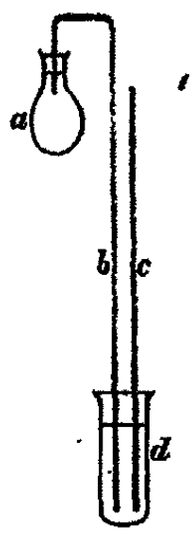
359. M. Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 16. Juli.)

1. Temperaturveränderungen beim Auflösen von Salzen.

Zur Demonstration der beim Auflösen verschiedener Salze auftretenden Temperaturveränderungen benutze ich den hier abgebildeten Apparat. Das Kölbchen *a*, in dem das Auflösen der Salze vorgenommen wird, fasst 100 ccm; die Röhren *b* und *c* haben eine lichte Weite von 3 — 4 mm und eine Höhe von etwa 70 cm, das Gefäss *d* von 40 ccm Inhalt ist mit gefärbter Flüssigkeit (Chamäleonlösung ganz gefüllt.

Fig. 1.



Findet nun beim Lösen eines Salzes Wärmeentwickelung statt, so steigt die Flüssigkeit durch den Druck der im Kölbchen ausgedehnten Luft in der Röhre *c* in die Höhe; bei auftretender Temperaturerniedrigung erhebt sich in Folge der Verdichtung der Luft im Kölbchen die Flüssigkeitssäule in der Röhre *b*.

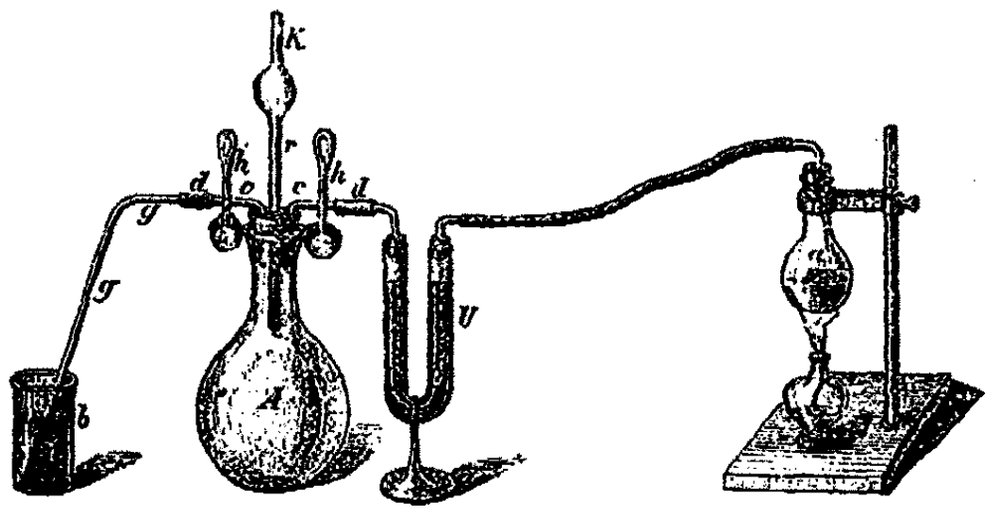
Zur deutlicheren Sichtbarmachung des Versuches empfiehlt es sich, für den Apparat eine weisse Wand als Hintergrund zu wählen.

2. Absorption von Ammoniak und Salzsäure durch Wasser.

Um das Absorptionsvermögen des Wassers für diese Gase zu zeigen, kann man sich mit Vortheil der in Fig. 2 abgebildeten Absorptionsflasche *A* bedienen. Dieselbe besteht aus einer beliebig

grossen Flasche, durch einen Kautschukpfropfen verschlossen, der drei Durchbohrungen besitzt; in zwei derselben sind kurze, rechtwinklig gebogene Gasröhren *cc* befestigt, die mit kurzen, mit Quetschhähnen *hh* versehenen Kautschukröhrchen *dd* in Verbindung stehen. In der dritten Durchbohrung steckt mit der Spitze nach innen eine Kugelpipette *r*, die nach oben durch ein mit einem Lackpfropf versehenes Stück Kautschukschlauch *k* verschlossen ist. Die Absorptionsflasche steht einerseits in Verbindung mit der Trockenröhre *U* und dem Gasentwickelungsfläschchen *a* und andererseits mit der Röhre *g*, die im Becherglase *d* unter Wasser mündet. Zur Ausführung des Versuches wird das Salzsäure- oder Ammoniakflüssigkeit enthaltende Kölbchen *a* erhitzt, nachdem vorher die Quetschhähne auf die Glasröhrchen zurückgeschoben wurden. Ist die in der Flasche befindliche Luft durch das Gas verdrängt, so werden nun die Kautschuk-

Fig. 11.



röhrchen *dd* durch die Quetschhähne verschlossen und sodann die Lampe entfernt. Die so abgesperrte Absorptionsflasche wird nun ausgeschaltet und durch Wegnahme der Kautschukkappe *k* unter Wasser auf die übliche Weise die Absorptionserscheinung vorgeführt.

Manchmal kommt es vor, dass das Wasser in die Flasche nicht eindringen will. Das Experiment gelingt dann unfehlbar, wenn man durch rasches Umkehren derselben das in die Kugel eingedrungene Wasser zur Spitze herabfliessen lässt und sodann dieselbe wieder schnell in die frühere Stellung zurückbringt.

3. Zur Löslichkeit des Schwefels und des Quecksilberjodids.

Schwefel und Quecksilberjodid lösen sich in ziemlicher Menge in kochendem Acetyloxyd. Der Schwefel scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in federförmigen Aggregaten aus, welche aus mikro-

skopischen Krystallen bestehen, bei denen das Prisma vorherrscht. Viel bedeutender als für Schwefel ist das Lösungsvermögen des Essigsäureanhydrids für Queckeilberjodid. Beim Erkalten scheidet sich zuerst die gelbe und dann die rothe Modification in Form kleiner Krystallflimmerchen aus.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die Dampfdichte des Jodes (Fortsetzung) von J. M. Crafts und F. Meier (*Bull. soc. chim. XXXIII, 550—559*). Vgl. *diese Berichte XIII, 855 ff.*

Gabriel.

Ueber die Bildungswärme der Schiessbaumwolle von Sarrau und Vieille (*Bull. soc. chim. XXXIII, 581*).

Ueber die Bildungswärme der Stickstoffoxyde von Berthelot (*Bull. soc. chim. XXXIII, 505*).

Ueber die Bildungswärme des Ammoniaks von Berthelot (*Bull. soc. chim. XXXIII, 509*).

Ueber das Verhältniss der Molekulargewichte von Substanzen zu den specifischen Gewichten derselben im flüssigen Zustande (Fortsetzung) von A. E. Thorpe (*Chem. soc. 1880, I, 341*). Verfasser zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: Es erscheint als sicher, dass viele isomere Flüssigkeiten bei ihren resp. Siedetemperaturen nicht dasselbe specifische Volumen haben. Solche Fälle werden am häufigsten bei Körpern angetroffen, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Diese Thatsache scheint anzudeuten, dass das specifische Volumen des einen oder beider Körper nicht absolut invariabel ist. Soweit die Erfahrung reicht, zeigen die normalen Kohlenwasserstoffe bei ihren Siedetemperaturen ein niedrigeres specifisches Gewicht, als ihre Isomeren; sie besitzen also ein grösseres specifisches Volumen. Wahrscheinlich also werden die specifischen Volume von Kohlenstoff und Wasserstoff durch die Gruppirung modificirt. Eine analoge Abhängigkeit von der Art der Gruppirung haben Gladstone und später Brühl (*diese Berichte XII, 2135*) für die Refraktion von Kohlenstoff und Wasserstoff nachgewiesen. Es ist mithin nicht unwahrscheinlich, dass zwischen der lichtbrechenden Kraft solcher Substanzen und ihrem specifischen Volumen eine enge Beziehung besteht. Für Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff muss wie für Kohlenstoff und

Wasserstoff in Uebereinstimmung mit Kopp's Versuchen ein variables specifisches Volumen angenommen werden; für andere Elemente erlaubt das Experiment bis jetzt diesen Schluss nicht zu ziehen. Die verschiedenen Glieder einer Familie von Elementen haben nicht dasselbe specifische Volumen, vielmehr sind die Volume der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte. Schotten.

Notizen über chemisches Gleichgewicht von Pattison Muir (*Chem. soc. 1880, I, 424*). Wenn Kaliumpermanganat, Oxalsäure, Schwefelsäure und Mangansulfat mit einander gemischt werden, so variirt die Geschwindigkeit der Umsetzung nach der Art, wie die Körper mit einander vermischt werden.

Wenn Zink allein oder beispielsweise zusammen mit Hämatit in kochende Schwefelsäure (2 Volume Wasser auf 1 Volumen Säure) gebracht wird, so lässt nach einiger Zeit die Wasserstoffentwickelung nach und Schwefel beginnt sich auszuscheiden. In verdünnten Lösungen tritt dieser Zeitpunkt später ein als in concentrirten; eine Modifikation des Umsetzungsprocesses wird also durch einen gewissen Grad der Concentration und durch eine bestimmte Temperatur bedingt. Der Schwefel entsteht hierbei auf mindestens zwei Weisen: einmal durch direkte Reduktion von Schwefelsäure zu Wasser und Schwefel durch Wasserstoff, dann von Schwefelsäureanhydrid — in heisser, concentrirter Säure sicher vorhanden — durch Zink.

Es ist bekannt, dass gewisse chemische Umsetzungen, die schnell erfolgen, wenn ein anderer Umsetzungsprocess nebenher erfolgt, dann plötzlich nachlassen oder scheinbar ganz aufhören, wenn der zweite Process unmöglich gemacht wird (so löst sich Eisenoxyd in Schwefelsäure bedeutend schneller, wenn gleichzeitig Zink in der Säure gelöst wird). Das System wird hierbei gedacht als in einen Zustand der Spannung versetzt, der aufhört, wenn der zweite Process eingeleitet wird. Zwischen dieser „chemischen Induction" und der elektrischen werden sich bestimmte Analogien auffinden lassen. Schotten.

Ueber complexe, Borsäure enthaltende Säuren von F. Mauro (*Bull. soc. chim. XXXIII, 504—565*). Verfasser hat Wolframsäure so lange zu Boraxlösung gefügt, bis auf Salzsäurezusatz keine Trübung mehr entstand, dann die Lösung eingeengt und krystallinische, Bor- und Wolframsäure enthaltende Produkte erhalten, von deren Untersuchung er jedoch in Folge der Publication von D. Klein (*diese Berichte XIII, 1239*) absieht. Dagegen will er seine Untersuchungen über Boromolybdänsäuren fortführen. Gabriel

Ueber eine Verbindung von Titantetrachlorid mit Phosphortrichlorid von A. Bertrand (*Bull. soc. chim. XXXIII, 565—566*). Beim Vermischen der genannten Chloride bilden sich kleine, gelbe, bei 85.5° schmelzende Krystalle, welche, dem Titanchlorid-Acetylchlorid (*diese*

Berichte XIII, 1139) analog zerlegt, sich der Formel $TiCl_4 . PCl_3$ entsprechend zusammengesetzt erwiesen. Gabriel.

Eine Verbindung von Titanchlorid mit Aethyläther entsteht nach A. Bertrand (*Bull. soc. chim. XXXIII, 566*) aus einer Mischung der beiden Componenten in Gestalt grünlichgelber Krystalle. Analoge Verbindungen des Aethers mit den Chloriden resp. Bromiden von Zinn, Antimon, Wismuth sind bereits bekannt. Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber Tetrin- und Oxytetrinsäure und deren Homologen von Demarçay (*Bull. soc. chim. XXXIII, 516—525, 575—581*). Ist eine eingehende Schilderung der Darstellung und Eigenschaften von bereits früher (*diese Berichte XII, 379, 670, 842*) beschriebenen Verbindungen. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Organozinkverbindungen auf Chinone von Francis R. Japp (*Chem. societ. 1880, I, 408*). Siehe *diese Berichte XIII, 761.*

Ueber den Einfluss der Amidogruppe auf die Art des Eintretens von Brom und NO_2 in den Benzolkern, illustrirt durch die 6 möglichen Dibromtoluole, die 6 möglichen Tribromtoluole und die 3 möglichen Tetrabromtoluole und verschiedene andere Brom- und Bromnitroderivate des Toluols von R. H. C. Nevile und A. Winther (*Chem. societ. 1880, I, 429*). Ist bereits enthalten in *diesen Berichten XIII, 962 und 974.*

Darstellung der Malonsäure von Edme Bourgoin (*Bull. soc. chim. XXXIII, 572*). Siehe *diese Berichte XIII, 1358.*

Isomere des Phloroglucins von Arm. Gautier (*Bull. soc. chim. XXXIII, 582*). Siehe *diese Berichte XIII, 1140.*

Ueber die in den Petroleumkokes enthaltenen Produkte von L. Prunier und E. Varenne (*Bull. soc. chim. XXXIII, 567*). Siehe *diese Berichte XIII, 1141.*

Neue Synthese der Diphenylessigsäure von C. Friedel und Balsohn (*Bull. soc. chim. XXXIII, 589—590*). Diphenylmonobrommethan (*diese Berichte XIII, 1241*) wird mit $\frac{2}{3}$ Th. Quecksilbercyanid 8 Stunden auf 165° erwärmt, die Masse mit Benzol und Wasser erschöpft, die Extrakte verdampft, der dabei bleibende Rückstand mit alkoholischem Kali verseift, in Wasser gegossen, und durch Schütteln mit Aether die wässrige Lösung geklärt. Letzterer scheidet nach Zusatz einer Säure reine, bei 148° schmelzende Diphenylessigsäure

$(C_6H_5)_2CH.COOH$ ab, deren Bildung aus folgenden Gleichungen erhellt:

$$(C_6H_5)_2CHBr + \tfrac{1}{2}HgCy = (C_6H_5)_2.CHCy + \tfrac{1}{2}HgBr_2;$$
$$(C_6H_5)_2CH.Cy + 2\tfrac{1}{2}O = C_6H_5CH.COOH + NH_3.$$

Gabriel.

Verhalten von Diphenylmonobrommethan gegen Ammoniak von C. Friedel und M. Balsohn (*Bull. soc. chim. XXXIII, 587—589*). Diphenylmonobrommethan, $(C_6H_5)_2CHBr$, (vgl. *diese Berichte XIII, 1241*) giebt mit kaltem, alkoholischem Ammoniak Ammoniumbromid und Aethylbenzhydroläther $(C_6H_5)_2HC.OC_2H_5$; mit starkem, wässerigem Ammoniak in Berührung gebracht, wird es nach 24 Stunden flüssig, nach 48 Stunden wieder fest; die feste Masse (A) giebt in kochendem Alkohol gelöst einen nach dem Erkalten des Lösungsmittels in Nadeln sich ausscheidenden, nicht in Wasser, leicht in Benzol löslichen, bei 136° schmelzenden Körper ab von der Formel $[(C_6H_5)_2:CH]_2.NH$, Dibenzhydrylamin, ein sekundäres Amin, welches indess sein letztes typisches Wasserstoffatom durch Behandlung mit Jodmethyl resp. Chloracetyl bei 100° nicht auszutauschen scheint; mit Pikrinsäure geht es eine gelbe, benzolunlösliche Verbindung ein. Aus den Verdampfungsrückständen der Mutterlaugen des Amins wird durch Kochen mit Wasser ein Brombydrat in Lösung übergeführt, aus welcher Ammoniak einen bei 295° siedenden, schliesslich zu ortho- oder klinorhombischen Blättchen erstarrenden, öligen Körper abscheidet, der sich als Benzhydrylamin, $(C_6H_5)_2.CH.NH_2$, erwies. Die von A getrennte, ammoniakalische Flüssigkeit scheidet beim Stehen etwas Benzhydrol ab. Gabriel.

Reduktion des Aethylnitrats durch Alkohol von A. Bertrand (*Bull. soc. chim. XXXIII, 566—567*). Die durch Vermischen von alkoholischer Silbernitratlösung mit Jod- resp. Bromäthyl entstehende Flüssigkeit wird nach Entfernung der Jod- resp. Bromsilberfällung fraktionirt; dabei geht zunächst etwas Aethyläther über, dann $\frac{9}{10}$ bei 78.5°, hierauf bleibt das Thermometer einige Zeit bei 84—87° stationär, schliesslich zerfällt der Rückstand unter Entwicklung nitroser Dämpfe gegen 90—92°. Aus dem unter 80° siedenden Antheil ging bei weiterem Fraktioniren die Hälfte unter 75° über; diese lieferte nochmals destillirt eine Fraktion vom Siedepunkt 18—20, welche sich als Aethylnitrit erwies, und einen zweiten, zwischen 20—70° (hauptsächlich bei 58—60°) übergehenden Antheil, welcher — besonders in den ersten Portionen — Aethylaldehyd enthielt. Die Reaktion wird veranschaulicht durch folgende Gleichung:

$$C_2H_5.NO_3 + C_2H_5OH = C_2H_5.NO_2 + C_2H_4O + H_2O.$$

Gabriel.

Ueber Pyren von W. Smith und G. Davies (*Chem. societ. 1880, I, 413*). Die Verfasser theilen Krystallmessungen des Pyrens mit,

welche ihnen die HH. Shadwell im Laboratorium des Hrn. Prof. Groth und Dr. Trechmann ausgeführt haben. Weiter veröffentlichen sie eine Elementaranalyse und zwei Dampfdichtebestimmungen dieses Pyrens ($C_{16}H_{10}$). Für die Dampfdichtebestimmung, die sie nach V. Meyer im Bleibad und in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen haben, empfehlen sie, den in das Blei tauchenden Theil des Apparats mit Lampenruss zu bedecken, wodurch das Glas weniger zerbrechlich würde und das Blei ihm nicht anhafte. Schotten.

Physiologische Chemie.

Ueber die Ursache der sauren Reaktion der thierischen Gewebe nach dem Tode von M. Ekunina (*Journ. pr. Chemie N. F. 21, 478*). Fein zerhackte mit dem doppelten Gewichte Wasser angerührte Leber zeigte nach 13stündiger Digestion bei 40° stark saure Reaktion, undeutlich ausser Essig- und Buttersäure wahrscheinlich auch Valerian- und Capronsäure, dagegen keine Milchsäure. Nach 20stündiger Digestion wurde neben den flüchtigen Säuren noch Fleischmilchsäure gefunden, nach 40stündiger Fäulniss von 1 k Leber mit dem vierfachen Gewichte Wasser wurden 0,5 g Bernsteinsäure erhalten. Bei der Fäulniss von reinem Glykogen mit wenig frischem Pankreassaft entstanden Fleischmilchsäure und Gährungsmilchsäure; in einem anderen Versuche fehlten die Milchsäuren und es wurden nur geringe Mengen von Bernsteinsäure gefunden. Je reicher ein Gewebe an Kohlehydraten ist, um so länger erhält sich die saure Reaktion desselben nach dem Tode, am kürzesten und relativ schwächsten ist die saure Reaktion beim Pankreas; in den späteren Stunden der Fäulniss verschwinden die Milchsäuren und statt deren tritt Bernsteinsäure auf. Früher oder später geht ausnahmslos bei allen Geweben die saure Reaktion in alkalische über, indem nunmehr vorwiegend die Bildung von viel Ammoniak eintritt. Baumann.

Ueber die Veränderungen der Harnstoffbildung bei der Phosphorvergiftung von M. Thibaut (*Compt. rend. 90, 1173*). Bei langsamer Phosphorvergiftung (die Thiere lebten 7—11 Tage) nimmt die Harnstoffausscheidung im Harn zunächst bedeutend ab, steigt dann wieder und sinkt am Ende auf ein Minimum. Mit der Verminderung des Harnstoffs im Harne zeigt sich eine Zunahme des Harnstoffgehaltes im Blute. Auch in der Leber, den Muskeln und im Gehirn der vergifteten Thiere fanden sich reichliche Mengen von Harnstoff. Preusse.

Ueber die Eiweissstoffe der Krystalllinse von A. Béchamp (*Compt. rend. 90, 1255*). Aus dem löslichen Theil der Krystalllinse wurden zwei Eiweissstoffe gewonnen. Der erste, Phacozymase genannt, löst sich nach der Fällung mit Alkohol in Wasser wieder auf; die Lösung beginnt bei etwa 55° zu coaguliren und scheint ein diastatisches Ferment zu enthalten. Specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)j = -41^0$. Der zweite, Kristalbumin, wird, durch Alkohol gefällt, nach einiger Zeit in Wasser unlöslich; in essigsaurer Lösung zeigt er ein Drehungsvermögen $(\alpha)j = -80{,}3^0$. Aus dem in Wasser unlöslichen Theil der Krystalllinse wurde durch Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak eine Eiweisssubstanz gewonnen, welche in essigsaurer Lösung das Drehungsvermögen $(\alpha)j = -80{,}2^0$ zeigt. Diese Substanz nennt Béchamp Kristalfibrinin. Baumann.

Ueber die Entstehung der Urochloralsäure und die Beschaffenheit der Chloralharne von A. Bornträger (*Arch. Pharm. 216, 415—459*). Die von Musculus und von Mering (*diese Berichte VIII, 662*) nach Eingabe von Chloralhydrat im Harn entdeckte Urochloralsäure entsteht im Organismus nicht, wenn demselben Chloroform allein oder zugleich mit ameisensaurem Alkali zugeführt wird. Sie wird ferner ausserhalb des Organismus, wenn man frisches Blut mit Chloralhydrat digerirt, nicht gebildet. Das spec. Drehungsvermögen der Lösungen der Urochloralsäure wird durch Zusatz von überschüssigem Bleiacetat erhöht; durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat zu Harn, welcher Urochloralsäure enthält, kann indessen derselbe ohne merkbaren Fehler zum Zwecke der Bestimmung der Urochloralsäure durch Circumpolarisation entfärbt werden. Die Menge von Urochloralsäure, welche aus gleichen Quantitäten Chloralhydrat im Organismus innerhalb eines Tages gebildet und durch die Nieren ausgeschieden wird, unterliegt beträchtlichen Schwankungen. Beim Stehen von Harn, welcher neben Urochloralsäure Zucker enthält, wird der letztere zuerst zersetzt; später wird auch die Urochloralsäure umgewandelt. Am Schlusse werden die Reaktionen von Traubenzucker mit denen der Urochloralsäure in Lösungen verschiedener Concentration verglichen. Baumann.

Ueber das Fixationsvermögen gewisser Organe für Alkaloïde, welche in das die Organe durchströmende Blut eingeführt werden von M. P. Héger (*Compt. rend. 90, 1226—1227*). Von sämmtlichen Organen ist die Leber am meisten im Stande, dem Blut beigemengte Alkaloïde festzuhalten: von Nicotin, Atropin, Chinin etc. bleibt fast die Hälfte im Parenchym zurück und wird erst nach Stunden wieder ausgeschieden. (Nicotin verlässt das Organ vorzugsweise durch die Lymphe, Strychnin durch die Galle.) Die Muskeln

lassen ungefähr $\frac{6}{7}$ der eingeführten Menge des Alkaloïds durch, die Lungen dagegen nehmen fast nichts auf. C. Preusse.

Ueber die Stätigkeit der Zusammensetzung der Pflanzen. Analysen von Soja hispida, der chinesischen Fetterbse, von H. Pellet (*Compt. rend. 90, 1177*). Hr. Pellet lässt es sich angelegen sein, für seine Ansicht, dass die Schwankungen in der Zusammensetzung der Pflanzenaschen nur scheinbare sind, indem die Basen einander in gewissen Grenzen vertreten können, die organischen und mineralischen Bestandtheile in der Pflanze selbst aber nur geringen Schwankungen unterworfen sind, weitere Belegbeispiele beizubringen. Die Analyse von drei Mustern der Samen von Soja hispida, I. aus China, II. aus Ungarn (Pressburg), III. aus Frankreich (Etampes) ergab folgende sehr nahe übereinstimmende Resultate:

	I.	II.	III.
Wasser	9.0	10.16	9.74
Fett	16.4	16.60	14.12
Proteïnkörper	35.5	27.75	31.75
Amylum, Dextrin und Zucker	3.21	3.21	3.21
Cellulose	11.65	11.65	11.65
Ammoniak	0.29	0.274	0.304
Schwefelsäure	0.065	0.234	0.141
Phosphorsäure	1.415	1.554	1.631
Chlor	0.036	0.035	0.037
Kali	2.187	2.204	2.317
Kalk	0.432	0.316	0.230
Magnesia	0.397	0.315	0.435
In Säuren unlösliches	0.052	0.055	0.061
Natron, Eisen und andere Mineralstoffe	0.077	0.104	0.247
Salpetersaures Ammon	0.230	0.225	0.250
Gesammtstickstoff	5.91	4.72	5.44
Asche	4.86	4.87	5.15

Die Asche der drei Muster hatte folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlensäure	4.10	1.20	1.00
Phosphorsäure	29.13	31.92	31.68
Schwefelsäure	1.37	4.80	2.74
Chlor	0.75	0.75	0.75
Kali	45.02	45.27	45.02
Kalk	8.92	6.50	4.48
Magnesia	8.19	6.48	8.47
Unlösliches	1.10	1.10	1.20
Spuren von Natron, Eisen u. s. w.	1.50	2.15	4.83.

Mylius.

Ueber das Vorkommen einer in Alkohol löslichen Substanz, welche leicht in Glucose übergeht, in der Soja hispida (Fetterbse) von A. Levallois (*Compt. rend. 90, 1293*). Die Fetterbse enthält 9—11 pCt. dieser Substanz, welche von dem Dextrin sich durch die grössere Leichtigkeit, mit welcher sie sich in Traubenzucker umwandelt, unterscheidet. Baumann.

Ueber die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der Pflanzen von H. Pellet (*Compt. rend. 90, 1361*). Aus Analysen von H. Joulie ergiebt sich ein constanter Gehalt von Phosphorsäure in der ganzen Pflanze (Knollen und Kraut) und im Mehl von verschiedenen Arten der Kartoffel, die auf verschiedenem Boden und zu verschiedenen Zeiten gezogen worden waren. Die Summe der mineralischen Bestandtheile in dem Kartoffelmehl ist nach Abzug der Kieselsäure ziemlich gleichbleibend; dagegen zeigen sich grosse Unterschiede hinsichtlich des Gehaltes an Calcium und Kalium. Diese können sich in der Weise gegenseitig ersetzen, dass die Menge der Schwefelsäure, welche erforderlich ist, um alle Basen zu neutralisiren, fast gleich bleibt. Der Gehalt an Kieselsäure, desgleichen an Stickstoff, wechselt innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Baumann.

Analyse von Zuckerrübensamen von Pellet und Liebschütz (*Compt. rend. 90, 1363*).

Analytische Chemie.

Ueber Flusswasser von Meymott Tidy (*Chem. societ. 1880, I, 268*). Ein Fluss vermag sich sowohl von der vegetabilischen als von der animalischen Verunreinigung selbst zu reinigen. Dieser Process vollzieht sich einmal durch Absitzen der Verunreinigungen, dann mit Hilfe der Fische, vor Allem aber durch den vom Wasser absorbirten Sauerstoff der Luft.[1]) Die Schnelligkeit der Reinigung hängt ab von dem Grad der Verdünnung, von der Länge des Flusslaufs, von der Stromgeschwindigkeit, von der Temperatur und von der physikalischen Beschaffenheit des Flussbetts. Hat der Fluss Stromschnellen oder Wasserfälle, so genügen zuweilen wenige Meilen, um ein durch Pflanzenreste schwarzes Wasser klar zu machen. Der völligen Oxydation mag ein Bleichen der organischen Substanz vorhergehen, so dass ein farbloses Wasser doch noch organische Substanz enthalten kann: von praktischem Werth ist die Unterscheidung zwischen Bleichen und Oxydiren nicht. Der zerstörenden Wirkung des Wassers können auch

[1]) Vgl. diese Berichte XIII, 1366.

die organisirten Theile nicht widerstehen, die man in jüngster Zeit als Ursache verschiedener Krankheiten ansieht, indem die Zellwände durch die endosmotische Gewalt des Wassers gesprengt werden und die Zelle dann der Oxydation verfällt. Die Sterblichkeitstatistiken von 18 mit Quell- oder Brunnenwasser und 18 mit filtrirtem Flusswasser versorgten Städten mit bezüglicher gleicher Einwohnerzahl zeigen keine wesentlichen Unterschiede. In London, das theils mit Brunnen-, theils mit Flusswasser versorgt wird, spricht die Statistik für die Versorgung mit Flusswasser. Verfasser will nicht absolut dem Flusswasser einen Vorzug vor dem Brunnenwasser geben, in jedem einzelnen Fall vielmehr soll man sich für dasjenige Wasser entscheiden, welches nach der chemischen Analyse das reinste ist. Wesentlich beeinflusst wird die gewöhnliche Beschaffenheit des Flusswassers durch eine von Regengüssen herbeigeführte Fluth. In den ersten Tagen der Fluth zeigt sich im Allgemeinen eine Zunahme der organischen und unorganischen Bestandtheile, in den folgenden Tagen geht dieses Maximum der Verunreinigung langsam in ein Minimum über. Besondere Einflüsse üben ausserdem bei der Fluth die geologische Beschaffenheit des Flussgebiets und die Jahreszeit, indem ein Winterregen das Wasser viel mehr verdirbt, als der in den ausgetrockneten Sommerboden fallende. Von Vortheil ist es daher auch, wenn im Sommer der Zeitraum zwischen zwei Fluthen lang ist, umgekehrt im Winter. Ein kurzer heftiger Regen endlich schadet mehr, als ein die gleiche Wassermenge zuführender, dauernder. Was die künstliche Reinigung des Wassers betrifft, so kann diese bei unreinen Quellen nichts leisten. Das von animalischen Bestandtheilen freie Wasser soll durch Aufspeichern, Absitzenlassen und Filtration gereinigt werden. Das beste Filtrirmaterial ist Sand, wegen seiner Wirksamkeit, Beständigkeit und der geringen Kosten. Der Sand sei reiner Sand, frei von Feldspath und Kaolin, die Körner gleichmässig von mittlerer Grösse. Nach gewissen Zeiten soll der Sand vollständig, und zwar zuletzt mit denkbar reinstem filtrirten Wasser gewaschen werden. Wirksam ist der Sand circa 2 Jahre, während welcher Zeit man zuweilen die oberste zollhohe Schicht durch frischen Sand ersetzen soll. — Die im Obigen mitgetheilten Ansichten des Verfassers basiren auf zahlreichen, in der Originalarbeit ausführlich angegebenen Untersuchungen der verschiedensten Wässer.

Schotten.

Die Abwesenheit des Quecksilbers in dem Wasser der Rocherquelle zu St. Nectaire (Puy de Dome) von J. Lefort (*Monit. scient. 1880, 731—734*). Kupfer- resp. Zinkplatten wurden auf 18 Stunden bis zu 10 Tagen in die Quelle gesenkt: auf ersteren schied sich nur Eisenoxyduloxyd ab, auf letzteren bildete sich ein ebenfalls quecksilberfreier Ueberzug. Die Goldplatte eines Smithson'schen Goldzinn-

elements zeigte keine Amalgamirung; ebensowenig liess sich in den Quellabsätzen Quecksilber nachweisen. Gabriel.

Ueber die Reflektion vom Kupfer und über die colorimetrische Bestimmung des Kupfers mittels des „Reflektions-Cuprimeter" von Th. Bayley (*Chem. societ. 1880, 1, 418*). Ueber einem um eine horizontale Achse drehbaren Kupferspiegel befinden sich vertikal und nebeneinander in einem geeigneten, das Licht abschliessenden Kasten zwei graduirte Glascylinder. Diese sind unten mit Glasplatten verschlossen und mit seitlichem Tubulus versehen, an den sich ein Gummischlauch befestigen lässt; sie sind durch Convexlinsen zu bedecken, welche die Lichtstrahlen auf halbdurchsichtige, mit Glycerin getränkte Stückchen Seidenpapier werfen. Der eine Cylinder wird mit einer salpeter-schwefelsauren Kupferlösung von bekanntem Gehalt so weit gefüllt, bis der durch ihn betrachtete Kupferspiegel durch Absorption der überschüssigen rothen Strahlen silberweiss erscheint. Nunmehr wird in den andern Cylinder von der abgemessenen Lösung von unbekanntem Gehalt so viel eingefüllt, bis derselbe Effect erreicht ist, und der Gehalt durch Vergleichung der beiden an der Graduirung abgelesenen Volumina ermittelt. Es empfiehlt sich mehrere Proben anzustellen, um eine Durchschnittszahl zu gewinnen. Eisen in Form von Oxydul beeinträchtigt die Wirkung des Apparates nicht, selbst, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, als das Kupfer. Schotten.

Ueber die Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper von W. H. Perkin (*Chem. societ. 1880, I, 457*). In einer früheren Mittheilung (s. *diese Berichte XIII, 581*) war empfohlen, beim Verbrennen im Sauerstoffstrom statt des hierbei nicht anwendbaren metallischen Kupfers Kaliumchromat vorzulegen. Es hat sich gezeigt, das letzteres nicht ausreichend oxydirt, wenn man mit Bleichromat statt mit Kupferoxyd verbrennt. Vollständige Absorption der Oxyde des Stickstoffs wird aber erreicht, wenn man eine 6 Zoll lange Schicht eines Gemisches von 2 Theilen Kaliumchromat und 1 Theil gefälltem Mangansuperoxyd vorlegt. Das Kaliumchromat enthalte circa 10 pCt. Bichromat, wegen der im MnO_2 enthaltenen Pottasche; die Mischung muss dann natürlich vorher ausgeglüht werden. Während der Verbrennung soll sie auf nur 200—250° erhitzt werden. Schotten.

Zur Veranschaulichung chemischer Curven, ein Vorlesungsversuch von E. Mills (*Chem. societ. 1880, I, 453*). In einem eigenen Gestell befinden sich nebeneinander 16 Glascylinder in pneumatischen Wannen; mit ihnen sind 16 Retorten verbunden, die mit Schwefelsäure und reinem Zink beschickt werden. Der in den Cylindern sich ansammelnde Wasserstoff zeigt einmal den in gleicher Zeit durch die verschiedene Concentration der Säure in den einzelnen Cylindern,

dann den bei gleicher Concentration der Säure durch die Dauer der Einwirkung bedingten Fortschritt der chemischen Reaktion, so zwar, dass sich durch die resp. Niveaus krumme Linien legen lassen. Statt des Zinks und der Schwefelsäure lässt sich auch Aluminium und Natronlauge verwenden. Die geringen Fehler, welche der verschiedene Luftdruck in den Cylindern und die bei concentrirterer Säure grössere Wärmeentwicklung mit sich bringen, beeinträchtigen nicht die Darstellung der Curven. Schotten.

Fabrikation von Phosphorsäure von A. Colson (*Bull. soc. chim. XXXIII, 563—564*). Natürliches, nicht zerstossenes Phosphat wird in hölzernen Gefässen circa 24 Stunden mit verdünnter Salzsäure in Berührung gelassen, die klare Flüssigkeit vom Bodensatz abgegossen und mit Schwefelsäure von 50° B. vermischt, wobei ein Brei entsteht, der beim Abpressen Calciumsulfat hinterlässt, während er eine Flüssigkeit abwirft, welche nach dem Eindampfen per Liter 400—500 g Phosphorsäureanhydrid und 100—40 g Salzsäure enthält. Je kalkärmer das Phosphat ist, um so weniger Schwefelsäure wird verbraucht, und um so weniger Phosphorsäure geht mit den Pressrückständen (sie halten bis zu 15 pCt. zurück) verloren. Die bei der Concentration der Säurelaugen entweichende Salzsäure wird condensirt und weiter verwerthet. Gabriel.

Erwiderung auf Hrn. W. Hempels Abwehr von Ernst von Meyer (*Journ. pr. Chem. N. F. 22, 108*). Hrn. Hempel wird erwidert, dass bei seinen Versuchen freie Milchsäure vorhanden gewesen sein muss, da neben soviel Milchsäure, wie das phosphorsaure Natron etwa binden konnte, viel freie Salicylsäure vorhanden war, durch welche ein Theil der Milchsäure ausgeschieden werden musste. Der Vorwurf, dass durch Trocknen von Salicylsäure bei 40° so viel verloren gehe „dass jeder Werth zu erlangen sei“, treffe die Versuche von Kolbe und Meyer nicht, da die erhaltene Salicylsäure nur 2 Stunden lang auf 40° erwärmt worden sei, unter welchen Umständen, wie Belegversuche zeigten, ein merkbares Verdampfen von Salicylsäure nicht stattfindet, ebensowenig beim Verdunsten einer ätherischen Lösung derselben. Mylius.

Ueber die Desinfection und Conservirung thierischer Stoffe von Vautelet (*Compt. rend. 90, 1365*). Nach Zusatz von schwefelsaurer Thonerde, Schwefelsäure und Salpetersäure zu thierischen Abfällen, insbesondere Blut, können diese Stoffe als Dünger längere Zeit aufbewahrt werden. Baumann.

Aschenanalysen des Holzes von Eucalyptus rostrata und E. globulus von W. Smith (*Chem. societ. 1880, I, 416*). Es muss auf das Original verwiesen werden.

Notiz über Verbrennungsprodukte von Kohlengas von L. Wright (*Chem. societ. 1880, I, 422*). Der im Gas enthaltene Schwefel verbrennt nur zu Schwefligsäure, nicht zu Schwefelsäure. Die schweflige Säure lässt sich durch Jodlösung tritrimetrisch bestimmen, wenn man der letzteren etwas reines Natriumbicarbonat zusetzt. Bei der Verbrennung von Gas entsteht kein Ozon; die von anderer Seite beobachteten, auf Ozon deutenden, Reaktionen rühren von Oxyden des Stickstoffs her und werden dann nicht wahrgenommen, wenn sowohl das Gas als die zur Verbrennung dienende Luft von Ammoniak vollständig gereinigt ist. Schotten.

Ueber die Herstellung der zur Jodgewinnung dienenden Aschen von Meerpflanzen (Varech) von Tiercelin (*Bull. soc. chim. XXXIII, 559—563*). Verfasser beschreibt einen zur bequemeren und continuirlichen Einäscherung der Pflanzen dienenden Reverberirofen, dessen Feuergase für Trocknung der später zu verbrennenden Massen und für Erhitzung von Abdampfpfannen verwerthet werden. Wenn man die Pflanzen vor dem Einäschern mit Wasser übergossen gähren lässt, so enthält die resultirende Flüssigkeit nach 3—4 Tagen — darnach tritt Fäulniss ein — bis zu 1 pCt. Alkohol: durch diese Gährung vor der Einäscherung soll die Bildung flüchtigen Jodcyanids bei der Verbrennung vermieden werden. Die zur Verwendung gekommene Pflanze war *fucus digitatus*; sie wurde das ganze Jahr über gesammelt; ihr Jodgehalt schwankt mit der Jahreszeit; im Sommer wurden 0.52, im Winter 1.4—1.5 pCt. Jod gewonnen.

Gabriel.

---

360. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Alfred Rangod Pechiney in Salindres. Gewinnung von Schwefel als Nebenprodukt der Sodafabrikation für Abfälle. (Engl. P. 3194 vom 8. August 1879.) Die aus den Sodarückständen erhaltene gelbe Lauge wird durch Injection von Luft theilweise oxydirt, derart, dass noch keine schweflige Säure entstanden ist, dass aber auf Zusatz von Säure kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wird. Dann wird die dem vorhandenen Calcium äquivalente Menge Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt, wodurch der gesammte Schwefel ausfällt. Man kann auch so verfahren, dass ein Theil der gelben Lauge vollständig oxydirt und dann mit nicht oxydirter Lauge versetzt wird. Bei Anwendung eines Gemisches von Luft und Dampf geht die Oxydation rascher vor sich.

Bei der Oxydation der gelben Lauge scheidet sich, wie der Erfinder gefunden hat, ungefähr $\frac{1}{4}$ des darin enthaltenen Calciums als

freies Kalkhydrat ab. Die Lösung wird zweckmässig von diesem Niederschlag decantirt.

Bei den bisher schon vielfach ausgeführten Oxydationen der gelben Laugen wurden Calciumthiosulfat und Calciumsulfit erzeugt, so dass beim Fällen mit Säure nur ein Theil Schwefel gefällt wurde und der Rest als schweflige Säure erhalten wurde.

Hier entsteht aber Calciumthiosulfat und Calciumpolysulfid, aus welchem der gesammte Schwefel ausgefällt wird:

1) $4\,CaS_2 + 4\,O = CaO + CaS_2O_3 + 2\,CaS_3$;

2) $CaS_2HO_3 + 2\,CaS_3 + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 8\,S$.

Sidney Gilchrist Thomas. Fabrikation von Phosphaten für Abfälle. (Engl. P. 3196 vom 9. August 1849.) Die bei dem Thomas'schen Entphosphorungsverfahren erhaltenen Schlacken mit 15 bis 20 pCt. Phosphorsäure wieder gepulvert und mit Salzsäure behandelt. Die abfiltrirte Lösung wird zunächst mit Braunstein oder Chlor oxydirt, um das Eisen in phosphorsaures Eisenoxyd umzuwandeln. Die siedende Lösung wird mit Kalk oder Dolomit nahezu neutralisirt. Der Niederschlag von Eisenphosphat wird mit Natriumsulfat und Kohle gemischt und geglüht. Beim Schluss des Glühens wird Luft eingeblasen, welche die Schmelze aufrührt und den Schwefel verbrennt, so dass schliesslich Eisenoxyd und Trinatriumphosphat zurückbleiben. Letzteres wird aufgelöst und mit Kalk gefällt, so dass man neben Calciumphosphat noch Aetznatrum erhält. Die vom Eisenphosphat filtrirte Lösung wird mit Kalk oder Dolomit gekocht, um Manganoxyd (und ein wenig Eisenoxyd) zu fällen. Wenn der Niederschlag bei Anwendung von Dolomit auch Magnesia enthält, so wird er wiederum zur Fällung von Manganoxyd benutzt.

Nach einem zweiten Verfahren wird aus der ersten salzsauren Lösung direct die Phosphorsäure als Eisenphosphat vermittelst Kalk gefällt. Dies geschieht, wenn wenig oder kein Mangan zugegen ist, wenn also mit Braunstein nicht oxydirt war. Der Niederschlag wird wie vorher behandelt.

Dr. Moritz Freytag in Bonn. Anwendung von Schwefelsäure zur Absorption der in Röstgasen aus Zink-, Blei- oder Kupferhütten enthaltenen Schwefelsäure in Thürmen aus Blei, Stein oder Thonwaaren. (D. P. 9969 vom 26. November 1879.) Um die in Zink-, Blei- und Kupferröstgasen meistens vorhandene Schwefelsäure von der darin in grösserer Menge enthaltenen schwefligen Säure zu trennen, wendet Erfinder Thürme aus Mauerwerk, Stein oder Blei an, die mit Coks, Thonscherben, Steinen u. s. w. angefüllt sind, und in denen von oben Schwefelsäure den von unten emporsteigenden Röstgasen entgegenrieselt.

Alexander Müller in Berlin. Verfahren zur Desinfection, Reinigung und Verwerthung faulender Abwässer durch rationelle Cultur von hefenartigen Organismen. (D. P. 9792 v. 11. December 1878.) Um Organismen in Abflusswässern durch eine beschleunigte Fäulniss oder Gährung zu zerstören, werden Bakterien resp. der Hefe ähnliche Organismen darin gezüchtet.

Die zur Verwendung kommenden Abflusswässer müssen frei von Metallsalzen und antiseptischen Beimengungen sein und eventuell mit Kalk neutralisirt werden. Sie werden dann in grossen im Boden ausgehobenen Bassins auf 25 bis höchstens 40° C. erwärmt und mit einer Decke bedeckt, um die Wärmeausstrahlung und die Abkühlung der Luft möglichst zu verhindern.

Man setzt der Masse nöthigen Falls stickstoffhaltige Nährstoffe, wie Blut und dgl. und organische Salze zu; ein directes Aussäen von hefenartigen Organismen ist nur selten nöthig.

Nach der nöthigen Zeit wird die Flüssigkeit in den Bassins von dem Bodensatz abgezogen und auf Filter von Sand, Kohle und dgl., die mit Drainröhren durchzogen sind, gebracht. Die bei der Fäulniss sich bildenden Gase werden dadurch beseitigt, dass man sie in ein System von Drainröhren, das in ein Feld eingelegt ist, leitet. Die hier ablaufende Flüssigkeit ist genügend gereinigt. Der Bassin- und Filterschlamm wird zum Düngen benutzt.

Joseph Schmidlin in Hyde. Drucken mit Anilinschwarz. (Egl. P. 3161 v. 6. August 1879). Mit Chromsäure entwickeltes Anilinschwarz kann nicht zusammen mit Alizarinroth und andern rothen Theerfarben zusammen auf ein Gewebe gebracht werden, wenn die letzteren Farben den mit dem Anilinsalz vorzunehmenden Reaktionen nicht unterzogen werden können. Um dies zu ermöglichen setzt der Erfinder dem Gemisch von Anilinsalz und Kaliumchlorat ein unlösliches Chromat und ein Eisenoxydsalz zu.

Eugen Stutzer in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Kunstwolle. (D. P. 10122 v. 19. October 1879.) Die Kunstwolle wird aus einer Mischung von vegetabilischen Faserstoffen wie Jute, Hanf, Nessel, Flachs u. s. w. mit Wolle hergestellt.

Die Pflanzenfasern werden mit kaustischer Lauge bei 175° eine halbe Stunde lang gekocht und gewaschen, dann werden während wiederholten Kochens in einem zweiten Gefäss auf 100 grm Kupfervitriol-Ammoniak und 2 kg Soda zugesetzt. Hierauf wird die Waare ausgewaschen, getrocknet und mit der Wolle vermischt.

Hermann Krupp in Wien. Verfahren eine grössere Festigkeit des Silberüberzugs auf Metallwaaren herbeizuführen. (D. P. 9976 v. 21. Januar.) Die Gegenstände werden zu-

nächst galvanisch vernickelt, darauf in ein Kupferbad getaucht und schliesslich galvanisch versilbert.

Nicolaus Stenzel in Prag und Ladislaus Broz in Rokcyan. Verfahren zum Auftragen der Emailmasse auf den Kern der Gussform. (D. P. 9621 v. 12. Juli 1879.) Der Kern wird mit einem Ueberzug von Graphit versehen; auf diesen wird die in Wasser angerührte Emailmasse gleichmässig aufgetragen. Die Kerne werden dann vorsichtig getrocknet und in die Form gebracht. Kommt beim Giessen das flüssige Eisen mit dem Email in Berührung, so schmilzt dieses, und die Vereinigung des Eisens mit demselben wird sehr innig. Die angewendeten Emailmassen sind Natron-Kalk-Gläser.

Joseph Martial Aug. Deherrypon in Paris. Verfahren zum Enthärten des Glases. (D. P. 9930 v. 23. September 1879.) Durch schnelles Abkühlen gehärtetes Glas wird durch Erwärmen und langsames Abkühlen in besonders construirten Oefen wieder enthärtet.

Jul. Wilh. Klinghammer in Braunschweig. Apparat zur systematischen Auslaugung von Körpern mittelst warmer, leicht siedender Flüssigkeiten. (D. P. 9826 v. 30. März 1879.) Ein System zweckmässig construirter Apparate zum Erwärmen der Extractionsflüssigkeit, zur Auslaugung, zur Condensation der Dämpfe der Auslaugeflüssigkeit und Bestimmung des Volumgewichts der condensirten Flüssigkeit.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Juli 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Berichtigungen:

Jahrgang XI,	S. 909,	Z. 5	v. o.	lies: „Sauerstoffs“ statt „Wasserstoffs“.
- XII,	- 553,	- 5	v. u.	lies: „116“ statt „115“ und „132“ statt „131“.
- - ,	- 555,	- 4	v. o.	lies: „Les numeros cidessous sont exprimés en dixmillionèmes de millimetre“ statt „Les numeros donnés cidessou, indiquent en mesure millimetrique, des centmillièmes de la longueur d'onde“.
Jahrgang XII,	S. 555,	Z. 18	v. u.	lies: „pie“ statt „peu“.
- - ,	- 557,	- 4	v. o.	lies: „Atomgewicht ab“ statt „Atomgewicht zu“.

Sitzung vom 26. Juli 1880.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Hugo Vosswinkel,
Theodor Lupp,
Anton Heyroth,
Friedrich Bloem,
Dr. E. Simon,
} Berlin;

J. P. Venable, Bonn;
Alexander K. Miller, Würzburg;
Dr. Otto Mittenzwey, Erlangen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Georg Grund,
Max Pröpper,
Eugen Waas,
Reinhard Wagner, Dresdenerstr. 20 I.,
} Physiol. chem. Laborat. des Hofrath Wicde-mann,
} Leipzig (durch A. Keil und C. Councler);

Dr. K. Böhmer, Assist. d. agriculturchem. Versuchs-Station, Münster i./W. (durch A. Hilger und J. Volhard);

Dr. Paul Degener, Laborator. des Vereins für Rübenzucker-Industrie,
Dr. H. Troschke, Laborat. des landwirthschaftl. Instituts,
} Berlin N., Invalidenstrasse 42/47 (durch H. Landolt und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

867. Schmidt, Carl. Chemische Untersuchung der Ackerkrume und des Untergrundes aus 8 Arten der Schwarzerderegion und ihres Grenzgebietes. Dorpat 1880. Sep.-Abdr. (Verf.)

1039. Berger, Franz. Zur Kenntniss guanidinartiger Verbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1880. (Verf.)
1040. Hehner, Otto. Alcohol tables. London 1880. (Verf.)
1041. Möller, Hermann. Die Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1880. (Verf.)
1042. Spring, Walthère. Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression. Bruxelles 1880. Sep.-Abdr. (Verf.)
1043. Deutsch, Alfred. Ueber schwefelhaltige Derivate des Diphenyls. Beiträge zur Kenntniss der Dicyanamidobenzoësäure und der Aether der Orthoameisensäure. Inaug.-Diss. Berlin 1880. (Verf.)
1044. Czyrniański, Emil. O przyciąganiu jako objawie dopełniczym ruchu chemicznego. W Krakowie 1880. (Verf.)
66. Polytechnisches Notizblatt 1880. Nos 13 und 14. (Vom Herausgeber.)
368. Kopp, Hermann. Aurea catena Homeri. Braunschweig 1880.

Im Anschluss an die Mittheilung des Hrn. Bibliothekars bemerkt der Vorsitzende, dass er sich glücklich schätze, noch ein weiteres Geschenk anzeigen zu können, welches, er zweifle nicht daran, die Gesellschaft aus mehr als einem Grunde in freudiger Dankbarkeit entgegennehmen werde. Es sei dies eine Schrift unseres Hrn. Präsidenten, welche er im Auftrage desselben überreiche. Das Interesse an dem Inhalte des Büchleins werde in diesem Falle noch besonders durch den Umstand erhöht, dass dasselbe als Festschrift bestimmt sei, den am 31. d. M. stattfindenden Geburtstag Friedrich Wöhlers, an welchem unser Ehrenmitglied und früherer Präsident sein achtzigstes Lebensjahr zurücklegen wird, zu verherrlichen. Das Buch führe den Titel: Aurea catena Homeri. Ueber den Inhalt desselben sage Hr. Kopp in der Zueignung an F. Wöhler unter Anderem folgendes:

„Die goldene Kette des Homer ist der Gegenstand des Angebindes, welches ich dir widme. Diese goldene Kette ist nicht ein Ergebniss von Ausgrabungen, wie sie in neuerer Zeit mit so staunenswerthen Resultaten ausgeführt worden sind. Aber Etwas wie eine Ausgrabung gehört doch auch wesentlich mit zu dem, was das vorliegende Schriftchen etwa Nützliches bringen mag: dass in ihm an's Licht gezogen wird ein vor 134 Jahren begrabener Mann, der wohl auch bei Lebzeiten nur wenigen als Schriftsteller bekannt war, und dessen dann gar nicht mehr gedacht worden ist, und welcher doch durch ein Werk im vorigen Jahrhundert auf unzählige, unter diesen auch auf Göthe in der Jugend desselben, erheblichen Einfluss ausgeübt hat, und hiernach, dass man sich seiner erinnere, mehr verdient, als Viele, deren Namen sich in der Literär-Geschichte erhalten haben.“

Im Anschluss an diese Mittheilung lenkt der Vorsitzende die Aufmerksamkeit der Versammlung auf ein von dem Bildhauer Hrn. Prof. Ed. Lürssen ausgestelltes schönes Marmorrelief Friedrich

Wöhler's in prachtvoll gegliederter Bronzeumrahmung, sowie auf eine goldene Gedächtnissmedaille, Ehrengeschenke, welche Freunde, Schüler und Fachgenossen dem verehrten Meister am 31. Juli als Angebinde zu seinem Geburtstage überreichen werden.

An der Feier dieses Geburtstages will sich auch die Gesellschaft betheiligen, und der Vorsitzende wird beauftragt, ihrem Ehrenmitgliede die herzlichen Geburtstagswünsche der Vereinsgenossen in einem Festtelegramm auszusprechen.

Hr. Landolt glaubt eine die Mitglieder der Gesellschaft interessirende Angelegenheit zur Sprache zu bringen, indem er den Sekretär fragt, bis zu welchem Zeitpunkt die Veröffentlichung des mit Ungeduld erwarteten Registers über die ersten 10 Jahrgänge der Berichte entgegengesehen werden könne. Der Sekretär erwidert, dass Sach- und Autorenregister fertig gedruckt vorliegen, dass Herr Dr. Bischoff zur Zeit mit der Abfassung des systematischen Registers beschäftigt sei, und dass seitens des Sekretariats Schritte geschehen werden, um die Vollendung des Werkes bis zum Anfang des Wintersemesters zu ermöglichen.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied der Gesellschaft, Herrn Dr. F. Fischer aus Hannover.

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

Mittheilungen.

361. Richard Meyer und Albert Baur: Ueber Hydroxylirung durch direkte Oxydation.

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

Im weiteren Verfolg unserer Untersuchungen [1]) haben wir nun auch das Verhalten des Cymols gegen übermangansaures Kalium geprüft. Da dieses nach zahlreichen Untersuchungen jetzt wohl zweifellos als normales Propyltoluol zu betrachten ist, so war es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass es sich direkt in eine Oxyverbindung überführen lassen würde; denn nach den bisherigen Erfahrungen gelingt dies nur bei solchen Körpern, welche tertiäre Wasserstoffatome enthalten.

[1]) Diese Berichte XI, 1288, 1787, 1790, 2172. XII, 1071, 2288.

Das Cymol (aus Campher) wurde, ebenso wie früher das Cumol und das normale Propylbenzol, in Form der Sulfosäure angewendet. Das Baryumsalz der letzteren zeigte ganz die bekannten Eigenschaften und seine Analyse ergab die gewöhnliche Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}.SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Es wurde in das Kaliumsalz verwandelt und dieses in der früher beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Sobald eine Menge des Oxydationsmittels eingewirkt hatte, welche 4 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül cymolsulfosaures Kalium entspricht, trat weitere Entfärbung auch bei längerem Kochen nicht ein, und es wurde dann die Operation unterbrochen.

Die Extraktion und Reinigung des Oxydationsproduktes geschah in ganz ähnlicher Weise wie in den früher mitgetheilten, analogen Fällen; nur war es nothwendig dasselbe von einer kleinen Menge einer schmierigen Beimengung zu trennen. Dies gelang durch Behandlung mit kaltem absolutem Alkohol, welcher die Verunreinigung auflöste, das Hauptprodukt aber zurückliess. Letzteres wurde dann aus kochendem, 80procentigem Alkohol, oder durch freiwillige Verdunstung einer wässerigen Lösung umkrystallisirt. Im ersteren Falle wurden schöne, glänzende Nadeln erhalten, im letzteren sehr charakteristische, rhombische Tafeln, welche oft eine beträchtliche Grösse erlangten. Lässt man eine wässerige Lösung des Salzes vollkommen eintrocknen, so zeigen die grossen, zurückbleibenden, rhombischen Krystalle einen lebhaften, durch totale Reflexion zwischen den Lamellen bedingten Glimmerglanz.

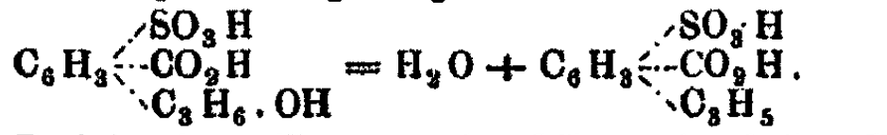
Die nadelförmigen und die rhombischen Krystalle sind nur verschiedene Formen eines und desselben Salzes. Werden sie gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet, so zeigen sie nach zahlreichen Analysen übereinstimmend die Formel $C_{10}H_{10}SO_6K_2 + 2H_2O$. Durch längeres Stehen über Schwefelsäure werden sie wasserfrei. Krystallisirt man die Nadeln aus Wasser um, so erhält man die rhombischen Tafeln.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung passt auf das Kaliumsalz einer Oxypropylsulfobenzoësäure, welche aus der Cymolsulfosäure nach der Gleichung

$$C_6H_3\begin{cases}SO_3H\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + O_4 = C_6H_3\begin{cases}SO_3H\\CO_2H\\C_3H_6.OH\end{cases} + H_2O$$

entstanden ist, indem erstens die Methylgruppe der letzteren carboxylirt und zweitens die Propylgruppe hydroxylirt worden ist. Dass die Hydroxylgruppe wirklich in die Seitenkette und nicht etwa in den aromatischen Kern eingetreten ist, darf wohl zum mindesten als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Es wäre zu beweisen gewesen durch Abspaltung der Sulfogruppe, wodurch die früher von R. Meyer

beschriebene Oxypropylbenzoësäure oder die aus derselben erhaltene ungesättigte Propenylbenzoësäure, event. eine Isomere derselben entstehen müsste. Ein dahin abzielender Versuch blieb aber ohne Resultat, da Salzsäure erst bei sehr hohen Temperaturen einwirkt, und dann eine tiefer greifende, von Verkohlung begleitete Zersetzung bewirkt. Dagegen wird die aufgestellte Constitutionsformel durch die Beobachtung gestützt, dass unser Kaliumsalz durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure die Eigenschaft erhält, Brom zu entfärben, wodurch die Bildung einer ungesättigten Säure bewiesen wird:



Diese Reaktion ist vollkommen der früher mitgetheilten Ueberführung der Oxypropylbenzoësäure in die ungesättigte Propenylbenzoësäure analog. Sie wurde übrigens auch in ganz gleicher Weise bei dem oxypropylbenzolsulfosauren Kalium beobachtet. — Noch sei bemerkt, dass das oxypropylsulfobenzoësaure Kalium mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, was ebenfalls für die Annahme spricht, dass die Hydroxylgruppe in die Seitenkette eingetreten ist.

Wie man sieht, hat in diesem Falle der Oxydationsprocess einen andern Verlauf genommen, als nach den bisherigen Erfahrungen erwartet werden durfte: die normale Propylseitenkette des Cymols, welche zweifellos auch in der Sulfosäure angenommen werden muss, ist durch Aufnahme eines Sauerstoffatomes hydroxylirt worden.

Die Cymolsulfosäure verhält sich in dieser Beziehung nicht wie die analog constituirte normale Propylbenzolsulfosäure, sondern wie die Cumol-(Isopropylbenzol-)sulfosäure. Hiernach könnte es fast scheinen, als ob die früher aufgestellte Regel, wonach nur tertiäre Wasserstoffatome direkt in Hydroxyl übergeführt werden können, sich in diesem Falle nicht bestätigte. Bedenkt man aber die zahlreichen Fälle molekularer Umlagerung, welche zwischen Propyl- und Isopropylverbindungen constatirt sind, so erscheint es wohl bei weitem wahrscheinlicher, dass bei der von uns beobachteten Reaktion der Oxydation eine solche Umlagerung vorangegangen, der Oxydationsprocess selbst aber normal verlaufen sei. Gerade in der Cymolreihe sind die mannigfachsten derartigen Uebergänge beobchtet worden. Der Cuminalkohol (Isopropylbenzalkohol) geht durch blosses Kochen mit Zinkstaub in Cymol oder normales Propyltoluol über [1]), und das Cymol wird umgekehrt beim Durchgang durch den thierischen Organismus ganz glatt zu Cuminsäure (Isopropylbenzoësäure) oxydirt [2]). Im letzteren Falle findet Carboxylirung der Methylgruppe und zugleich Umlagerung

[1]) Kraut, Liebig's Annalen 192, 222.

[2]) Nencki und Ziegler, diese Berichte V, 749. — Gerichten, diese Berichte XI, 369.

des normalen Propyls in Isopropyl statt. Das nämliche dürfte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geschehen.

Noch in anderer Beziehung gleicht die von uns beobachtete Reaktion dem Verhalten des Cymols im Organismus. Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes mit Salpetersäure oder Chromsäure wird immer zuerst die Propylgruppe angegriffen und dann die Methylgruppe: es wird zuerst Paratoluylsäure, dann Terephtalsäure gebildet. Die Oxydation im Organismus verläuft im umgekehrten Sinne: hier wird das Methyl in Carboxyl verwandelt, das Propyl aber nur umgelagert, und es entsteht Cuminsäure. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat verläuft genau in der gleichen Weise; nur folgt hier noch eine Hydroxylirung des durch die Umlagerung gebildeten Isopropyls, wie es nach allen bisherigen Erfahrungen erwartet werden muss.

In neuerer Zeit sind einige Oxydationsprocesse von Cymolderivaten beobachtet worden, welche in gleicher Weise wie die Oxydation im Organismus zu verlaufen scheinen. Gerichten [1]) erhielt durch Oxydation eines Chlorcymols aus Thymol eine Säure von der Formel $C_{10}H_{11}ClO_2$, welche vermuthlich die Constitution $C_6H_3Cl{<}^{CO_2H}_{C_3H_7}$ besitzt, und Claus und Wimmel [2]) stellten in gleicher Weise aus einem Dibromcymol die Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ dar, vermuthlich $C_6H_2Br_2{<}^{CO_2H}_{C_3H_7}$. Ob auch in diesen beiden Fällen Umlagerung der Propylgruppe stattfindet, ist bis jetzt nicht untersucht.

Bei allen hier besprochenen Reaktionen wurde nicht Cymol, sondern ein Substitutionsprodukt desselben oxydirt. Es schien deshalb von Interesse, auch das Verhalten des Kohlenwasserstoffes selbst gegen Kaliumpermanganat kennen zu lernen. Wie zu erwarten, wird er von dem Reagens nur schwierig angegriffen; als Oxydationsprodukt konnte indessen nur eine Substanz von den Eigenschaften der Terephtalsäure aufgefunden werden. — Die von Etard [3]) angegebene Oxydation des Cymols zu Cuminaldehyd durch CrO_2Cl_2 würde dagegen in vollkommener Uebereinstimmung mit dem im Organismus stattfindenden Processe sein.

Wir haben die Oxydation der Cymolsulfosäure auch mit Salpetersäure ausgeführt und dabei eine Paratoluylsulfosäure erhalten. Aus ihrem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und aus Wasser krystallisirt, bildet dieselbe kleine, nicht hygroskopische

[1]) Diese Berichte XI, 364.
[2]) Ebendas. XIII, 902.
[3]) Compt. rend. 87, 989; 90, 534.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

Nadeln, welche lufttrocken die Formel $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\SO_2H\\CH_3\end{cases} + 2H_2O$ besitzen. Ueber Schwefelsäure verlieren sie 1 Molecül Wasser. Die Salze krystallisiren im Allgemeinen nicht besonders schön. Das Kaliumsalz, $C_8H_6SO_5K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist sehr leicht löslich; das Magnesiumsalz hat die Formel $C_8H_6SO_5Mg + 7H_2O$; das Baryumsalz, $C_8H_6SO_5Ba + 4H_2O$, bildet körnige Krystalle; das Bleisalz, $C_8H_6SO_5Pb + 3\frac{1}{2}H_2O$, ist dem vorigen ähnlich. Das Silbersalz, $C_8H_6SO_5Ag_2 + H_2O$, wurde in mikroskopischen Nadeln erhalten. Das Amid, $C_6H_3\begin{cases}CONH_2\\SO_2NH_2\\CH_3\end{cases} + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen, weissen Nadeln. Schmelzpunkt 218°.

Paratoluylsulfosäuren wurden bisher beschrieben von Flesch [1]), Bechler [2]), Fittica [3]) und Fischli [4]). Genau charakterisirt ist unter ihnen nur die letztere, und mit dieser scheint unsere Säure identisch zu sein. Zwar haben wir die Salze nicht so schön krystallisirt erhalten wie Fischli, und beim Baryum- und Bleisalze fanden wir einen etwas abweichenden Wassergehalt; aber der Wassergehalt des Magnesium- und Silbersalzes sowie des Amids, und insbesondere der Schmelzpunkt des letzteren stimmen genau mit denen von Fischli überein. (Fischli giebt den Schmelzpunkt zu 228° an; aber eine uns freundlichst zur Verfügung gestellte Probe seines Amids schmolz mit dem unsrigen am gleichen Thermometer gleichzeitig bei 218°.)

Noch schien es uns von Interesse, einige andere Verbindungen, welche tertiäre Wasserstoffatome enthalten, aber in anderer Anordnung als die bisher untersuchten, auf ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat zu prüfen. Wir wählten zunächst die Zimmtsäure, $C_6H_5.CH=CH.COOH$. Kaliumpermanganat wirkt auf diese bereits in der Kälte ein, und augenblicklich tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Als Oxydationsprodukt erhielten wir nur Benzoësäure; eine Abänderung des Versuches, welche darauf abzielte, die Einwirkung des Reagens zu mässigen, hatte nur zur Folge, dass die Oxydation grösstentheils bei der Bildung des Benzaldehyds stehen blieb, welcher als Hauptprodukt der Reaktion, neben etwas Benzoësäure gewonnen wurde. Glücklicher war Tanatar [5]), welchem es inzwischen gelungen ist, die analog constituirte Fumarsäure durch Kaliumpermanganat in Dioxyfumarsäure überzuführen.

---

[1]) Diese Berichte VI, 478.
[2]) Journ. f. pr. Chem. [2] 8, 170.
[3]) Liebig's Annalen 172, 328.
[4]) Diese Berichte XII, 615.
[5]) Diese Berichte XII, 2293; XIII, 159.

Auch die Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).COOH$, haben wir mit Kaliumpermanganat oxydirt. Bei derselben war zu erwarten, dass nach der Hydroxylirung Wasserabspaltung eintreten und demgemäss Benzoylameisensäure, $C_6H_5.CO.COOH$, entstehen würde. Diese Oxydation haben Hunäus und Zincke [1]) bereits mittelst Salpetersäure ausgeführt und sie erhielten in der That Benzoylameisensäure. Bei der Oxydation der Mandelsäure durch Kaliumpermanganat erhielten wir gleichfalls reichliche Mengen Benzoylameisensäure. Dieselbe konnte durch ihren Habitus und Schmelzpunkt, durch die Eigenschaften ihres Kaliumsalzes, endlich durch Eigenschaften und Analyse des Silbersalzes identificirt werden.

Diese Reaktion ist das Gegenstück zu der von Claisen [2]) beobachteten Reduktion der Benzoylameisensäure zu Mandelsäure.

Chur, 8. Juli 1880.

---

362. H. Chapmann Jones: Ueber Fünffachschwefelnatrium.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nachfolgende Untersuchung wurde durch die Absicht veranlasst gewisse Verbindungen von doppelt gebundenem Kohlenstoff darzustellen. Da indessen die hierzu nöthigen Angaben über Bereitung und Eigenschaften von Natriumpolysulfiden fast völlig fehlen, so mussten in erster Linie diese untersucht werden, wobei es als zweifellos betrachtet werden konnte, dass sie sich wenigstens in einzelnen Punkten wesentlich von den entsprechenden Kaliumverbindungen unterschieden.

Die Analysen der dargestellten Sulfide habe ich aus unten näher zu erörternden Gründen mit ihren Lösungen ausgeführt. Die gefundenen Werthe wurden dann auf die Gesammtmenge des vorhandenen Natriums bezogen; letzteres wurde als Sulfat bestimmt. Der Schwefel wurde durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in Natriumhydroxydlösung und Fällung der gebildeten Schwefelsäure durch Chlorbaryum in Baryumsulfat verwandelt. Die angewandte Natronlauge war aus metallischem Natrium bereitet, da kein käufliches Produkt hinlänglich frei von Sulfat war. Der Schwefel im übermangansauren Kali wurde ermittelt und in die Zahlenergebnisse eingerechnet. Zwei Proben enthielten bezüglich 0.1 und 0.066 pCt. davon.

Zur Bestimmung des in der wässrigen Lösung vorhandenen Sulfats wurde in abgemessener Quantität in einen Ueberschuss von nahezu

---

[1]) Diese Berichte X, 1489.
[2]) Diese Berichte X, 847.

siedender verdünnter Salzsäure gegossen, damit bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt, filtrirt und durch Chlorbaryum niedergeschlagen.

Mit Hülfe von Cadmiumcarbonat kann das Polysulfid aus seinen wässrigen Lösungen völlig entfernt werden. Indessen muss man beachten, dass der erhaltene Niederschlag in alkalischer Polysulfidlösung sich löst, so dass man, um sicher zu sein, dass die Fällung eine vollständige ist, die Mischung eine Zeit lang stehen lassen muss. Der nach der Behandlung mit Essigsäure und dem nachfolgenden Waschen gewonnene Niederschlag enthält stets weniger Schwefel, als durch die Formel des alkalischen Sulfids angezeigt wird; auch fand ich, dass der Gehalt an Sulfat in der Lösung immer zu hoch war, obgleich sich das erzeugte Cadmiumsulfid während des Waschprocesses sehr langsam oxydirte.

Die hier erörterten Sulfide wurden, falls es nicht anderweitig erwähnt ist, durch direkte Vereinigung von Natrium und Schwefel bereitet. Doch sind die erhaltenen Produkte niemals chemisch reine Körper, nicht einmal völlig in Wasser oder Alkohol löslich. Der unlösliche Theil ist hauptsächlich unveränderter Schwefel, manchmal grau durch die Gegenwart einer schwarzen Substanz [1]), öfters indessen blau durch eine unlösliche, blaue Verbindung, welche beim Aussetzen an die Luft nach einigen Stunden weiss wird.

Die Bereitungsweise auf trocknem Wege bringt, wenn sie auch noch so sorgfältig vorgenommen wird, einen grossen Mangel an Homogenität mit sich, doch nähert sich der lösliche Theil in seiner Zusammensetzung der Formel Na_2S_4 eher als Na_2S_5, wenn man auch einen Ueberschuss an Schwefel anwendet und die Masse lange Zeit geschmolzen erhält.

Eine Quantität der besterhaltenen Probe wurde mit Schwefel gemischt und in einer kleinen Retorte erhitzt, bis sie bei Rothglühhitze ruhig floss. Der Natriumgehalt der Probe stieg bei dieser Operation von 24.1 auf 27.7 pCt., was ungefähr der Umwandlung von Na_2S_5 in Na_2S_4 (berechnet 22.3 auf 26.4 pCt.) entspricht. Diese Zersetzung von Fünffach- in Vierfachschwefelnatrium und Schwefel wird durch die Thatsache veranschaulicht, dass Natriumhyposulfid beim Erhitzen Schwefel, gemäss der Gleichung abgiebt:

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_4 + S,$$

und erklärt dies die Schwierigkeit Fünffachschwefelnatrium zu bereiten, da das geschmolzene Sulfid da, wo es nicht mit Schwefel in Berührung ist, die Neigung hat Vierfachschwefelnatrium zu bilden.

Gleichwohl kann man feste Verbindungen erhalten, welche bei der Extraktion mit Wasser Lösungen geben, die Schwefel und

[1]) Vergl. Chem. News 41, 244; auch diese Berichte XIII, 1864.

Natrium im Verhältniss von 5 zu 2 enthalten[1]). Die hierbei einzuhaltende Vorsicht besteht darin, dass man den Schwefel genügend im Ueberschuss hält, dann, nachdem das Natrium in kleinen Stücken dem geschmolzenen Schwefel hinzugefügt ist, die Masse so lange erhitzt, bis die überstehende Schicht Schwefel siedet, und nun langsam erkalten lässt.

Wendet man aber nun Alkohol anstatt Wasser zur Lösung an, so findet man eine bedeutend grössere Menge unveränderten Schwefels und digerirt man die Natriumpolysulfide in alkoholischer Lösung mit Schwefel längere Zeit (etwa 5 Monate), so löst sich davon eine ungefähr dem Verhältniss $Na_2S_7 \cdot {}_{32}$ entsprechende Menge. Um zu bestimmen, ob dieser Ueberschuss von Schwefel gebunden oder nur gelöst ist und ob das Natriumpentasulfid nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden könnte, wurde eine Lösung, welche einen sehr bedeutenden Schwefelüberschuss enthielt, mit Hülfe einer Sprengel'schen Pumpe zur Trockne verdampft. Der Ueberschuss von Schwefel krystallisirte auch wirklich heraus, aber das Sulfid war selbst nach zweimonatlicher Verdunstung völlig amorph. Es entsprach der Analyse nach der Formel des Pentasulfids.

Natriumpentasulfid löst in wässriger Lösung nur eine kleine Menge Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur auf. Nach mehrmonatlichem Digeriren hatte sich weniger Schwefel gelöst, als dem Verhältniss von 0.15 Atome Schwefel auf 1 Molekül Natriumpentasulfid entspricht; erwärmt man indessen die Lösung des letzteren, so löst sich eine beträchtliche Menge von Schwefel, scheidet sich aber sofort wieder aus, sobald die Temperatur sinkt.

Natriumpentasulfid absorbirt Sauerstoff aus der Luft mit besonderer Heftigkeit, augenscheinlich gemäss der Gleichung:

$$Na_2S_5 + O_3 = Na_2S_2O_3 + S_3.$$

In alkoholischen Lösungen krystallisirt Natriumbisulfit allein aus und kann leicht durch Hinzufügen einer kleinen Menge Wassers wieder gelöst werden. In wässrigen Lösungen scheidet sich dagegen der Schwefel allein ab. Wiederholentlich habe ich mich davon überzeugt, dass kein Sulfat bei der freiwilligen Oxydation dieser hohen Polysulfide in alkoholischen Lösungen entsteht.

Eine wässrige Lösung von Natriumpentasulfid entwickelt bei schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff; beim Kochen mit Wasser sollte man einen Niederschlag von nur gelöstem Schwefel erhalten, doch habe ich niemals beobachtet, dass derartige Lösungen beim Kochen auch nur die entfernteste Neigung Niederschläge fallen zu lassen zeigten. Diese Thatsache giebt einen weiteren Beweis, dass aller Schwefel zu Natriumpentasulfid wirklich gebunden ist.

---

[1]) Vergl. Chem. News 1880, I. 461.

Die eben erwähnte, beim Erwärmen von Natriumpentasulfid erhaltene Lösung nach der Gleichung:

$$Na_2S_5 + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 3SH_2,$$

mag vielleicht als Zwischenprodukte die Körper $Na_2S_4O_2$ und $Na_2S_3O_2$ erzeugen.

Um mich zu vergewissern, ob dies der Fall ist, analysirte ich derartig bereitete Lösungen und auch solche nach zehnstündigem und nach zwanzigstündigem Kochen, und erhellt es daraus, dass sich sofort Sulfite bilden und die Zusammensetzung des Sulfids selbst unverändert bleibt. Zur Analyse wurde das letztere jedes Mal mit Cadmiumcarbonat niedergeschlagen und dann im Niederschlage das Verhältniss von Schwefel zum Cadmium bestimmt.

Im Hinblick auf die Zusammensetzung von Natriumpentasulfid steht das Verhalten des letztgenannten Körpers durchaus mit der Annahme im Einklang, dass er Tetrasulfit ist. Die grosse Leichtigkeit, mit welcher er in Monosulfid und darauf in Sulfat verwandelt werden kann (bei Anwendung von Silbersalz um das letzte Atom des doppelt gebundenen Schwefels zu ersetzen) weisen vornehmlich darauf hin. Die als Zwischenkörper gedachten Körper Di- und Trisulfit, welche allerdings nicht durch Ersatz des Schwefels im Tetrasulfid nachzuweisen waren, hoffe ich noch durch Oxydation niederer Sulfide zu erhalten. Wenigstens erhielt ich bisweilen eine Substanz, die wahrscheinlich diesen Körper repräsentirt und eine dunkelgrüne Lösung mit charakteristischen Absorptionsbändern giebt. Vielleicht gelingt es mir auch die Natur dieser interessanten Verbindungen nach dem Studium des Natriumtetrasulfids zu ergründen.

---

363. Em. Schöne: Ueber die Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat.[1])

(Eingegangen am 19. Juli; vorgetr. in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Durch frühere Arbeiten[2]) habe ich den Beweis beigebracht, dass das Wasserstoffhyperoxyd ein normaler Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist. Hierdurch ist es erforderlich geworden die Frage über die Existenz des atmosphärischen Ozons einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. In der gegenwärtigen Mittheilung beabsichtige ich nur die Beweise, welche man von verschiedenen Seiten für

---

[1]) Die obige Mittheilung ist ein Auszug aus einer ausführlichen Abhandlung in russischer Sprache: „Zur Frage über das Vorkommen von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft", welche als Festschrift zur Feier des Jahresaktes der land- und forstwirthschaftlichen Akademie in Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau im November 1877 gedruckt wurde.

[2]) Schöne, diese Berichte VII, 1693 und XI, 482, 561, 874 und 1028.

die Existenz des atmosphärischen Ozons angeführt hat, einer kurzen Kritik zu unterziehen.

Es giebt drei Kategorien von Vertheidigern des atmosphärischen Ozons, als deren Vertreter man Schönbein, Houzeau und Andrews nennen kann.

Schönbein schliesst aus folgenden Reaktionen: 1) Aus Jodkalium wird freies Jod ausgeschieden und kaustisches Kali gebildet [1]); 2) Papiere, welche mit einer Lösung von schwefelsaurem Mangan getränkt sind, werden gebräunt in Folge der Bildung von Mn_2O_3 [2]); 3) Thalliumoxydul wird zu Thalliumoxyd [3]) oxydirt. Schönbein giebt das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der Luft zu, ja er ist einer der ersten gewesen, welche es mit Sicherheit im Regen nachgewiesen haben. Er behauptet aber, dass diese Verbindung die ebengenannten Oxydationswirkungen nicht hervorbringe.

Allein sehr sorgfältige Untersuchungen, welche ich über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu den genannten Reagentien angestellt habe, haben gezeigt, dass diese Behauptung Schönbein's nicht im Einklang mit den Thatsachen steht. Meine Arbeiten bezüglich des Jodkaliums [4]) und Thalliumoxyduls [5]) habe ich bereits veröffentlicht. Was das Mangansulfat betrifft, so werden mit dieser Verbindung getränkte Papierstreifen, welche gleichzeitig mit einer langsam verdunstenden, schwachen Wasserstoffhyperoxydlösung z. B. unter eine auf geschliffener Glasplatte stehende Glasglocke gebracht werden, allerdings nicht gebräunt. Allein jede normale Luft enthält geringe Mengen Ammoniumcarbonat. Führt man nun auch nur eine Spur dieser Verbindung in die Glocke ein, so findet die Bräunung der Manganpapiere statt, und zwar nicht nur unter dem Einfluss des Wasserstoffhyperoxyddampfes, sondern auch, wenn auch langsamer, durch gewöhnlichen Sauerstoff allein. Also auch diese Reaktion liefert keinerlei Argument für die Existenz des atmosphärischen Ozons.

Der zweite Vertheidiger des atmosphärischen Ozons, Houzeau [6]), sucht den Beweis auf dem Wege der Elimination zu führen. Es ist ihm in der That gelungen festzustellen, dass die Ausscheidung des Jods aus Jodkalium weder von freien Halogenen, noch von freien

---

[1]) Schönbein, Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege. Basel 1844; S. 103.

[2]) Schönbein, Pogg. Ann. 72, 468, und 75, 366.

[3]) Schönbein, Sitzgsber. d. bayer. Akad. d. Wiss. 1864, II, 3, 268, ferner Zeitschr. f. Biologie 3, 101. — S. auch R. Böttger, Journ. f. pr. Chem. 95, 311; Huizinga, ebendas. 102, 193; Lamy, Bull. soc. chim. [2] 11, 210; endlich Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 161, 282.

[4]) Schöne, Ann. Chem. Pharm. 195, 228, und diese Berichte XIII, 627.

[5]) Schöne, Ann. Chem. Pharm. 196, 58.

[6]) Houzeau, Compt. rend. 46, 89; 61, 40 und 1118; Ann. chim. phys. [4] 27, 13.

Säuren bewirkt werden kann (da sich gleichzeitig kaustisches Kali bildet), auch nicht von salpetriger oder Untersalpetersäure. Indessen Houzeau hat selbst gefunden, dass Wasserstoffhyperoxyd, namentlich in dampfförmigem Zustande, aus Jodkalium sowohl Jod ausscheidet, als kaustisches Kali bildet; es gelang ihm nicht, Wasserstoffhyperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen aufzufinden, ohne Zweifel wohl nur deshalb, weil er sich dazu Reagentien bediente, welche nicht genug empfindlich waren.

Der Vertreter der dritten Kategorie endlich, Andrews[1]), ignorirt das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd gänzlich. Er (und später auch Corn. Fox[2]) fand, dass Luft, welche auf Jodkalium reagirte, diese Fähigkeit verlor durch Erwärmung auf 260°, sowie auch durch Berührung mit Manganhyperoxyd, und er sieht hierin das experimentum crucis, welches beweisen soll, dass der Körper, welcher in der atmosphärischen Luft das Jodkalium zersetzt, in der That Ozon ist. Allein der Versuch Andrews' erklärt sich ebenso gut, ja noch besser, durch die Existenz des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds.

Das einzige uns bekannte Reagens, durch welches man die Existenz des atmosphärischen Ozons mit Sicherheit beweisen könnte, ist metallisches Silber. Keiner der genannten Forscher hat jemals eine Schwärzung des Silbers in normaler (und von Schwefelverbindungen freier) Luft beobachtet. Auch Frémy[3]) kam zu einem negativen Resultat und sprach eben deshalb seine Zweifel an der Existenz des atmosphärischen Ozons aus. Houzeau wand Frémy ein, dass die Schwärzung des Silbers nur deshalb nicht beobachtet werde, weil die Menge des Ozons in der Luft eine zu geringe sei: er fand, dass ein Gemisch von 50 L Luft mit 10 mg Ozon das Silber unverändert liess. Allein man sollte erwarten, dass selbst bei sehr geringem Gehalt der Luft an Ozon seine Wirkung auf Silber sich schliesslich geltend machen müsste, wenn man das letztere nur genügend lange Zeit in der Luft lässt. Ich habe auch mehrere Male in dem Parke der landwirthschaftlichen Akademie bei Moskau reines Silberblech wochenlang ausgehängt, wobei dafür gesorgt war, dass es dauernd mit reinem Wasser benetzt blieb: einmal vom 6. December 1874 bis zum 23. Januar 1875, also 7 Wochen, das zweite Mal im Frühling vom 29. April bis 2. Juni 1875, d. i. 5 Wochen, das dritte Mal im Sommer vom 22. Juni bis 3. August 1875 oder 6 Wochen. In den beiden letzteren Fällen war keinerlei Veränderung des Metalls zu constatiren. Das im Winter ausgehängt gewesene Blech zeigte auch keine Ver-

---

[1]) Andrews, Phil. Mag. [4] 34, 315, u. Pogg. Ann. 131, 659. — Nature, 8, 347 u. 364, oder Pogg. Ann. 152, 311.

[2]) Corn. Fox, Ozone and Antozone, London 1873, 48 u. 216.

[3]) Frémy, Compt. rend. 61, 939.

änderung der Oberfläche, wenn man senkrecht auf dieselbe blickte; bei der Betrachtung unter einem sehr spitzen Winkel liess sich jedoch ein höchst geringfügiger, bräunlicher Anflug bemerken, welcher beim Befeuchten mit einer angesäuerten Wasserstoffhyperoxydlösung verschwand. Da jedoch diese Lösung ebenso auf ein Silberblech wirkte, welches in schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwach gebräunt war, so konnte der in der freien Luft erhaltene, schwache Anflug auch von Fäulnissprodukten herrühren, zumal da während der Zeit des Aushängens der Wind zeitweis von der akademischen Farm her wehte. Ebenso wird die Beobachtung Lippincotts[1]) (in dem dichtbevölkerten und fabrikreichen England) zu erklären sein.

Aus dem Gesagten erhellt, dass wir bis jetzt keine chemische Reaktion besitzen, durch welche der Beweis für die Existenz des Ozons in der Luft beigebracht werden könnte.

Es ist vielfach auf den Geruch[2]) hingewiesen worden, welcher in der Nähe von Orten beobachtet wurde, wo der Blitz einschlug. Schönbein und Andere schreiben ihn dem Ozon zu. So viel mir bekannt, ist keiner der Zeugen eines derartigen Ereignisses vorher mit dem Geruch des Ozons bekannt gewesen. Einige, welche nachher Gelegenheit hatten sich mit ihm bekannt zu machen, fanden Aehnlichkeit. Im August 1876 hatte ich selbst Gelegenheit, einen Geruch in Folge des Einschlagens des Blitzes in nächster Nähe zu beobachten. Ich kenne den Geruch des Ozons sehr genau, aber ich muss sagen, dass ich nicht die entfernteste Aehnlichkeit von ihm mit dem Blitzgeruch entdecken konnte; letzterer erinnerte am meisten an den, welchen man beim Abbrennen von Schiesspulver beobachtet. Und in der That kann eine Ozonisirung des atmosphärischen Sauerstoffs durch den Blitz nicht wohl zugegeben werden im Hinblick auf die Angaben von Frémy, Bequerel, Meissner,[3]) Houzeau[4]) und Saint-Edme,[5]) welche die bereits von Cavendish constatirte Thatsache bestätigen, dass der elektrische Funke in einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff nur Untersalpetersäure erzeugt, während die Bildung von Ozon nur durch die sogenannte stille Entladung erfolgt.

Dagegen besitzt die gewöhnliche Luft, namentlich auf dem Lande, auf Bergen und im Winter häufig einen Geruch, der in hohem Grade an denjenigen des Ozons erinnert. Houzeau[6]) giebt an, dass er, und auch Chevreul, Boussingault und Wurtz ihn oft beob-

---

[1]) Lippincott, Chem. News 17, 48 u. 60; s. auch Leeds ebendas. 38, 257.
[2]) Vgl. Corn. Fox, Ozone and Antozone, S. 8.
[3]) Meissner, Untersuch. ü. d. Sauerstoff; Göttingen 1868, S. 145.
[4]) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 27, 60.
[5]) Saint-Edme, Compt. rend. 73, 680.
[6]) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 27, 14.

achteten. Ich selbst habe ihn häufig bemerkt. Derselbe Geruch haftet den Kleidern von Personen an, welche, besonders im Winter, aus dem Freien in's Zimmer treten. Ozon besitzt die Eigenschaft sich thierischen Substanzen anzuheften.[1]). Die Chemiker bedienen sich häufig des Geruchs, um gewisse Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure, Ammoniak, Blausäure u. a., nachzuweisen. Ich würde auch bereit sein den genannten Geruch, wenn auch nicht als einen strengen Beweis, so doch als einen Hinweis auf die Existenz des atmosphärischen Ozons anzuerkennen, wenn nicht folgender Umstand es wieder zweifelhaft machte. Wie aus der folgenden Mittheilung ersichtlich ist, habe ich Beobachtungen mit Papieren, welche mit Thalliumoxydul getränkt waren, ausgeführt. Wenn nun die Papiere aus der freien Luft in einem verschlossenen Gefäss in's Zimmer gebracht wurden, so haftete ihnen nicht selten, besonders im Winter, der an Ozon erinnernde Geruch an; nun stand aber die Intensität desselben durchaus nicht im direkten Verhältniss zur Intensität der Färbung. Papiere, welche kaum gefärbt waren, zeigten ihn häufig weit stärker als tiefer gefärbte; auch das Entgegengesetzte kam vor. Es ist aber wohl kaum zuzugeben, dass ein so energisch durch Ozon oxydirbarer Körper, wie Thalliumoxydul, neben Ozon auf den Papieren längere Zeit unverändert bleiben könnte.

Man hat endlich auch auf die Existenz elektrischer Spannungen in der atmosphärischen Luft hingewiesen und daraus geschlossen, dass unter ihrem Einfluss der Sauerstoff der Luft sich theilweise ozonisiren müsse. Ehe wir jedoch so deduciren, müssen wir genauer über das Wesen der atmosphärischen Elektricität unterrichtet werden, über welches wir — ich stütze mich auf einen Ausspruch von W. Thomson — vor der Hand noch durchaus im Unklaren sind.

Die Abwesenheit stichhaltiger Beweise schliesst selbstverständlich die Möglichkeit des Vorkommens des Ozons in der atmosphärischen Luft keineswegs aus. Ich stelle diese Möglichkeit a priori auch durchaus nicht in Abrede — trotz der streng bewiesenen Gegenwart des dampfförmigen Wasserstoffhyperoxyds in der Luft.

Das letztere zersetzt sich allerdings mit dem Ozon, indessen, wie Andere und ich[2]) gezeigt haben, langsam. Wenn daher dauernde Quellen für beide oxydirenden Substanzen beständen — und diese Quellen könnten sein: für das Wasserstoffhyperoxyd die Sonnenstrahlen, für das Ozon die atmosphärische Elektricität — so würde es keine Schwierigkeiten haben, die gleichzeitige Existenz beider Körper in unserer Atmosphäre zuzulassen.

---

[1]) Vgl. Houzeau, l. c. und Schöne, diese Berichte VI, 1224.

[2]) Schöne, Ann. Chem. Pharm. 196, 240. — S. daselbst die übrige Literatur darüber.

Berlin, den 12. Juli 1880.

P. S. „Erst nach meinem Vortrag in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 12. Juli hatte ich Gelegenheit mich mit dem neuesten, vortrefflichen Werk von C. Engler, Historisch-kritische Studien über das Ozon, Halle 1879, bekannt zu machen. Hr. Engler hält den Beweis für den Ozongehalt normaler Luft für erbracht (S. 46) und stützt sich dabei, wie es scheint, vorzugsweise auf die Reaktion der Houzeau'schen Jodkaliumlakmuspapiere, d. h. darauf, dass kaustisches Kali gebildet wird. Allein Houzeau[1]) hat selbst constatirt, dass seine Papiere durch den Dampf des Wasserstoffhyperoxyds ebenso gebläut werden, wie durch Ozon; und diese Thatsache habe ich durch eigene Versuche bestätigt[2]). Daher ist diese Reaktion nicht beweisend für den Ozongehalt der Luft, weil die letztere Wasserstoffhyperoxyd sicher enthält. Was den Beweis durch Deduktion aus dem Vorhandensein von Ozonquellen in der atmosphärischen Luft betrifft, so verweise ich auf die vorstehende und folgende Mittheilung, möchte jedoch bezüglich der Ozonbildung bei Verbrennungsprocessen noch hinzufügen, dass die über Flammen von Kohlenwasserstoffen u. s. w. erhaltene Reaktion mit Jodkalium auch durch die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd erklärt werden kann; denn wasserstofffreie Brennstoffe, wie Holzkohle, geben nach Thau die Jodkaliumreaktion nicht. Dass aber beim Brennen von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Körpern unter gewissen Umständen sich Wasserstoffhyperoxyd bilden kann, ist mehrfach beobachtet, z. B. von H. Struve, Rud. Böttger u. A. (ich bin hier leider nicht im Stande, die Literatur hierüber anzuführen)."

Carlsbad, 17. Juli 1880.

364. Em. Schöne: Ueber Beobachtungen in der atmosphärischen Luft mit Thalliumpapieren[3]).

(Eingegangen am 19. Juli; vorgetr. in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Es ist bekannt, ein wie hohes und allgemeines Interesse Schönbein hervorgerufen hat für die Frage über die Gegenwart des Ozons in der atmosphärischen Luft, nicht nur unter den Chemikern, sondern auch unter den Meteorologen, Physiologen, Medicinern und Hygienikern.

---

[1]) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 18, 114 Anm., und Compt. rend. 66, 45; auch Ann. chim. phys. [4] 27, 9 ff.

[2]) Schöne, Ann. Chem. Pharm. 195, 289.

[3]) Ueber das in dieser Mittheilung Enthaltene habe ich bereits in den ersten Tagen des Januars dieses Jahres auf der Versammlung russischer Naturforscher einen Vortrag gehalten, welche zu jener Zeit in St. Petersburg stattfand.

Seitdem er, um das Jahr 1850, seine bekannte Vorrichtung zum Messen des oxydirenden Princips der Luft, das sogenannte „Ozonometer“ [1]), in Vorschlag gebracht hatte, haben sich — Dank der Bequemlichkeit der Methode — regelmässige „ozonometrische“ Beobachtungen nach und nach fast in der ganzen Welt Eingang verschafft. Die Zahl der Punkte, an welchen man beobachtet, ist bis zu mehreren Hunderten angewachsen; die Zahl der einzelnen Beobachtungen, die bereits gemacht sind, übersteigt aller Wahrscheinlichkeit nach sehr weit eine Million.

Neben der vorzugsweise angewandten Schönbein'schen Methode, bei welcher nach der Intensität der Färbung geschätzt wird, die das aus Jodkalium ausgeschiedene Jod mit Stärke erzeugt, besteht bekanntlich die Methode Houzeau's [2]), welcher von der Färbung des Lakmus durch das sich bei der Zersetzung des Jodkaliums bildende kaustische Kali Gebrauch macht.

Nach dem in der vorhergehenden Mittheilung Dargelegten ist es klar, dass von Messungen der Schwankungen in der Menge des Ozons vermittelst dieser Jodkaliumpapiere keine Rede sein kann. Selbst wenn die Existenz des atmosphärischen Ozons keinem Zweifel unterläge, so würden wir mit ihnen Resultate erhalten, welche aus der Einwirkung mehrerer oxydirender Körper hervorgingen: des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons und vielleicht auch noch anderer, uns bisher nicht bekannter Bestandtheile der Luft.

Aber wenn man sich auch mit der Bestimmung der Summe der oxydirenden Bestandtheile der Luft begnügen wollte, so besitzen die Jodkaliumpapiere, sowohl die Schönbein'schen wie die Houzeau'schen, Mängel, welche ihre Anwendung selbst für Bestimmungen der rohsten Art unbrauchbar machen. Ich will diese Mängel hier nicht aufzählen. Andere haben sie bereits gebührend hervorgehoben, am eingehendsten F. Dohrandt im 3. Bande des Repertoriums für Meteorologie der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften. Ich möchte nur auf einen Umstand aufmerksam machen, der zwar bekannt ist, dessen Einfluss auf die Färbung der Jodkaliumpapiere aber nicht gehörig gewürdigt worden ist: das ist der Einfluss der relativen Feuchtigkeit der Luft und der Hygroskopicität der zu den Papieren gebrauchten Materialien; dieser Einfluss ergiebt sich auf das Evidenteste aus der ganzen, ungeheuren Masse früherer „ozonometrischer“ Beobachtungen, sowie auch aus meinen eigenen.

Es ist von verschiedenen Forschern gefunden, dass völlig trocknes Ozon auf Jodkalium gar nicht einwirkt. Dass bei sich gleich bleibendem Gehalt der Luft an Ozon die Intensität der Färbung der Jodkalium-

[1]) Schönbein, Ann. Chem. Pharm. 89, 266.
[2]) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 27, 20.

stärkepapiere wächst mit der relativen Feuchtigkeit, davon kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man schwach ozonisirte Luft durch eine Reihe von Glasgefässen leitet, in welchen, nach Regnault, durch Schwefelsäure verschiedener Concentration die ozonisirte Luft mit verschiedenen Mengen Wasserdampf versehen wird und in welchen gleichzeitig „ozonoskopische" Papiere angebracht sind. Ein geringer Ozongehalt bei starker Sättigung mit Feuchtigkeit kann viel tiefere Färbung hervorrufen, als ein höherer Ozongehalt bei grösserer Trockenheit.

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass man an Orten, wo starke Wasserverdunstung statthat, z. B. an Gradirwerken, bei Wasserfällen u. dgl., stärkere Reaktion mit den Schönbein'schen Papieren erhalten hat als gewöhnlich [1]). Man hat daraus den irrigen Schluss gezogen, dass sich Ozon durch Wasserverdunstung bildet. Hier hat nur die höhere Feuchtigkeit Einfluss ausgeübt, nicht aber der höhere Gehalt an oxydirendem Agens. Neuerdings hat noch Rud. Böttger [2]) behauptet, dass sich auch bei der Verdunstung von Aether Ozon bilde, da Jodkaliumpapier, welches mit Aether getränkt wird, nach der Verdunstung des letztern stark gebläut erscheint. In diesem Falle liegt eine Verwechselung von Ozon mit Wasserstoffhyperoxyd vor, welches, wie Schönbein [3]), v. Babo [4]) und Al. Schmidt [5]) gezeigt haben, sich im Aether unter dem Einfluss von Luft, Licht und Wasser bildet und fast in jedem käuflichen Aether enthalten ist, und zwar in solcher Menge, dass man meistens die gar nicht einmal so sehr empfindliche, aber für das Hyperoxyd charakteristische Reaktion mit Chromsäure erhält.

Dass das Wasserstoffhyperoxyd zur Einwirkung auf Jodkalium gleichfalls der Vermittlung des Wassers bedarf, erhellt aus meiner Untersuchung über diese Reaktion [6]).

Ferner spielt auch die Hygroskopicität der Materialien, welche zur Bereitung der Jodkaliumstärkepapiere verwendet werden, eine Rolle, woraus es sich erklärt, dass an ein und demselben Ort, mit Papieren verschiedener Herkunft die verschiedensten und einander widersprechendsten Resultate erhalten werden.

In der That, graphische Darstellungen meiner Beobachtungen mit Jodkaliumstärkepapieren und gleichzeitig ausgeführte psychrometrische

---

[1]) Scoutetten, Compt. rend. 42, 941 und 43, 98. — Poeg, Compt. rend. 57, 848. — Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 161, 232. — Lender, Oestr. Ztschr. f. Meteorol. 13, 301. — Baxendall, ebendas. 13, 208. — Bellucci, diese Berichte VIII, 905 und IX, 681. — Morin, Compt. rend. 57, 720. — Ascherson, Stzber. d. math. ph. Cl. d. Münch. Akad. 1877, Heft I, S. 77 u. 274—275.

[2]) Rud. Böttger, Chem. Centr. 1880, 275 aus Pol. Notizbl. 35, 95.

[3]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 75, 80; 78, 71 u. 79; 80, 269; 98, 258.

[4]) v. Babo, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 296.

[5]) Al. Schmidt, Hämatolog. Studien; Dorpat 1865, S. 93.

[6]) Schöne, Ann. Chem. Pharm. 195, 228.

zeigen, dass die Curven des Ozonometers und der relativen Feuchtigkeit parallel laufen: das Schönbein'sche „Ozonometer" ist höchstens ein rohes Hygrometer, etwa in der Art der „fleures barométriques"; über die Gehalte der Luft an oxydirendem Princip macht es durchaus falsche Angaben.

Die Bequemlichkeit der Beobachtung mit auszuhängenden Reagenspapieren liess es wünschenswerth erscheinen das Jodkalium durch ein sicherer wirkendes Reagens zu ersetzen. Dazu eignet sich das bereits zu diesem Zweck vorgeschlagene Thalliumoxydulhydrat, TlOH. Die Oxydation dieser Verbindung zu braunem Oxyd sowohl durch Ozon, wie durch Wasserstoffhyperoxyd bedarf der Vermittlung des Wassers nicht, und die Färbung der Thalliumpapiere in der atmosphärischen Luft ist durchaus unabhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt. Ein weiterer Vorzug dieser Papiere besteht darin, dass die einmal erhaltene Färbung, natürlich bei vorsichtiger Aufbewahrung in einem geschlossenen Raum, keine Aenderung erfährt; so besitze ich eine Tafel, auf welcher sämmtliche Papiere, die im Laufe des Jahres 1879 Tags und Nachts ausgehängt wurden, in chronologischer Reihenfolge der Art aufgeklebt sind, dass jedem Monat eine horizontale Reihe entspricht; dieselbe giebt ein anschauliches Bild von den Schwankungen in den Mengen des oxydirenden Princips der Luft während des genannten Zeitraums [1]).

Ich bereite die Thalliumpapiere wie folgt: durch Zersetzung äquivalenter Mengen Thalliumsulfat und Baryumhydrat, und zwar bereite ich durch Eintragung einer Lösung des ersteren in eine kochende Lösung des letzteren eine Lösung von Thalliumoxydulhydrat, welcher ich durch Abdampfen im Vacuum eine Concentration von 10 g Thalliumoxydulhydrat in 100 ccm gebe. Streifen schwedischen Filtrirpapiers werden nicht allzulange, nicht mehr als 2 bis 3 Tage vor dem Gebrauch, damit getränkt, möglichst schnell im Zimmer getrocknet, und bis zum Aushängen an freier Luft in einem verschlossenen Gefäss am besten über gebranntem Kalk aufbewahrt. Jedes Papier bleibt 12 Stunden in der Luft, entweder am Tage von 6 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends, oder Nachts von 6—6 Uhr.

Ausserdem habe ich auch mit Papieren beobachtet, welche mit einer 2procentigen Lösung getränkt waren; diese blieben 36 Stunden in der Luft, je 3×12 Stunden an 3 auf einander folgenden Tagen oder Nächten, gleichfalls von 6—6 Uhr.

Gleichzeitig und an demselben Ort wurden Beobachtungen mit dem Schönbein'schen „Ozonometer" ausgeführt, ebenso Beobachtungen über die gewöhnlichen meteorologischen Elemente.

[1]) Der Verfasser legte diese Tafel in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vor; die auf ihr befindlichen Papiere waren mit 2procentiger Thalliumoxydullösung getränkt und 3mal 12 oder 36 Stunden der Luft ausgesetzt.

In folgender Tabelle gebe ich die Monatsmittel, welche im Laufe des Jahres 1879 erhalten sind. Ich habe die Farbenintensitäten in der Weise durch Zahlen ausgedrückt, dass ich mir aus den Papieren selbst, welche in der Luft ausgehängt gewesen waren, eine Farbenskala von 11 Nummern zusammengestellt habe; dieselbe lässt eine ziemlich sichere Bestimmung der Farbenintensität zu. Es versteht sich von selbst, dass auf diese Weise nur Angaben über Mehr oder Weniger, über die Schwankungen in der Menge der oxydirenden Bestandtheile der Luft erhalten werden können und dass wir nichts über die absoluten Mengen dieser Bestandtheile erfahren; mehr kann bei Beobachtungen dieser Art nicht erzielt werden und es genügt für die Schlüsse, die wir aus ihnen ziehen.

Vergleicht man zunächst die Resultate, welche mit den Thalliumpapieren erhalten sind, mit den durch das Schönbein'sche „Ozonometer" erzielten, so sieht man wenig Uebereinstimmung; im Grossen und Ganzen sind die Angaben beider Papiere entgegengesetzt. Die Thalliumpapiere erscheinen, bei übrigens gleichen Umständen, ohne Ausnahme am Tage stärker gefärbt, die Schönbein'schen meistens in der Nacht [1]). Construirt man sich aus den angegebenen Zahlen Jahrescurven, so sieht man, dass auch in dieser Beziehung die Schönbein'schen Papiere den Thalliumpapieren sich meistens entgegengesetzt verhalten: ein Steigen der Ozonometerlinie entspricht gewöhnlich einem Fallen der Linie der Thalliumpapiere. Ferner geht die Ozonometerlinie in demselben Sinne wie die Linien der relativen Feuchtigkeit, der Bewölkung und des Niederschlags; die Thalliumlinie bietet auch in dieser Beziehung das Gegentheil dar [2]).

Bei einem Vergleich der durch die Thalliumpapiere erhaltenen Resultate mit den gleichzeitig ausgeführten meteorologischen Beobachtungen ergiebt sich, dass auf die Intensität der Färbung hauptsächlich Einfluss haben: 1) die Tageszeit: wie gesagt, bei übrigens gleichen Umständen, werden die Papiere am Tage stärker gefärbt als bei Nacht, und zwar ist im Laufe des Jahres dieser Unterschied zwischen Tag und Nacht desto grösser, je länger die Tage sind [3]); 2) die Windrichtung, besonders im Winter: bei südlichen Winden ist stärkere Färbung; 3) ganz besonders aber alle meteoro-

---

[1]) Wegen des höheren Feuchtigkeitsgehalts der Nachtluft.

[2]) Die „Ozonometer"- und Thalliumpapierangaben zeigen in der Beziehung Uebereinstimmung, dass bei lange anhaltendem, feintropfigem Regen (Landregen) in beiden Fällen Abnahme der Färbung beobachtet wird, was man dadurch erklären kann, dass das oxydirende Princip ausgewaschen wird. Auch bei gewissen Nebeln (bei denen, deren Feuchtigkeit unmittelbar aus dem Boden stammt) bleiben beide Papiere ganz oder fast ganz ungefärbt.

[3]) Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass Papiere, welche in einer verschlossenen Flasche, sei es mit trockner, sei es mit feuchter Luft dem direkten

1879 (neuen Styls). Monatsmittel.

		Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jahres-mittel	Mittel von Apr.–Dec.
Thalliumpapiere. [2-proc. Lösg. — 36 Std. Scala v. 11 Nummern]	Tag . . .	4.77	4.46	6.35	7.30	7.87	4.97	3.69	2.84	6.23	5.44	4.50	6.75	5.44	5.51
	Nacht . .	4.42	4.00	4.63	5.00	4.68	2.87	1.89	1.34	3.30	3.66	4.05	6.54	3.86	3.70
	Mittel . .	4.60	4.23	5.49	6.15	6.27	3.92	2.79	2.09	4.77	4.55	4.27	6.65	4.65	4.60
Thalliumpapiere. 10-proc. Lösg. — 12 Std. Scala v. 11 Nummern]	Tag . . .	—	—	—	4.91	3.47	1.70	1.42	0.93	2.43	1.40	2.06	3.49	—	2.38
	Nacht . .	—	—	—	3.34	1.90	0.82	0.79	0.50	1.13	0.87	1.63	2.79	—	1.50
	Mittel . .	—	—	—	4.13	2.69	1.26	1.11	0.71	1.78	1.14	1.84	3.14	—	1.94
Jodkaliumstärke-papiere. [Scala v. 10 Nummern]	Tag . . .	8.10	9.14	7.52	7.33	6.21	5.83	5.65	5.94	4.93	7.21	7.90	7.79	6.95	6.53
	Nacht . .	8.23	9.37	7.77	7.62	6.77	6.07	5.15	4.84	5.32	6.52	7.77	7.89	6.92	6.43
	Mittel . .	8.16	9.26	7.65	7.47	6.49	5.95	5.40	5.39	5.13	6.86	7.83	7.84	6.94	6.48
Relative Feuchtigkeit in pCt.		87.21	91.07	83.12	79.07	74.97	77.80	80.80	82.67	77.01	86.00	89.00	84.90	82.75	81.37
Bewölkung (Tags 6 Vm. — 6 Nm.) . .		5.55	9.14	6.20	6.33	6.37	6.52	6.88	6.55	3.84	8.13	8.41	7.41	6.76	6.72
Niederschlag (Tagesmittel)		0.26	0.80	0.22	1.40	1.17	3.09	3.72	2.36	0.72	2.00	1.73	0.44	1.50	1.85
Windstärke. (Kilometer in 12 Stunden)	Tag . . .	—	—	—	235.3	238.6	232.8	210.2	197.9	200.6	207.6	254.6	252.1	—	225
	Nacht . .	—	—	—	206.5	145.2	139.0	134.2	112.0	113.6	160.5	213.6	271.2	—	166
	Summe in 24 Std.	—	—	—	441.8	383.8	371.8	344.4	309.9	314.2	368.1	468.2	523.3	—	391

logischen Phänomene, welche von der Verdichtung des atmosphärischen Wasserdampfs abhängig sind, nämlich Bewölkung und Niederschlag: je stärker letztere sind, desto geringer ist die Färbung der Thalliumpapiere. Zu bemerken ist noch, dass auch die Windstärke die Färbung beeinflusst, jedoch wohl nur insofern, als bei schnellerer Luftströmung in dem gegebenen Zeitraum eine grössere Menge des oxydirenden Agens mit den Papieren in Berührung kommt [1]).

Zum Schluss weise ich darauf hin, dass die mit den Thalliumpapieren bis jetzt erhaltenen Resultate im Grossen und Ganzen im Einklang mit denjenigen sind, welche ich vermittelst genauerer Bestimmungsmethoden bei meinen Untersuchungen über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd erhalten habe: Die Momente, welche den Gehalt der Luft an letzterem erhöhen, bedingen auch eine stärkere Intensität der Färbung der Thalliumpapiere und darum kann die Oxydation des Thalliumoxyduls zu Oxyd durch die Annahme erklärt werden, dass sie durch das Wasserstoffhyperoxyd allein bewirkt wird, und es ist nicht nöthig ausser dem Wasserstoffhyperoxyd ein anderes oxydirendes Agens, wie Ozon, in der Luft anzunehmen. Allein die Entscheidung dieser delicaten Frage erheischt noch weitere Untersuchungen, welche ich auch die Absicht habe vorzunehmen.

Berlin, den 12. Juli 1880.

---

365. G. Carnelutti und R. Nasini: Ueber das Alkannin.

(Eingegangen am 19. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Wir theilen nachstehend einige Resultate unserer Untersuchungen über das Alkannin mit und hoffen in Kürze Weiteres darüber berichten zu können.

Der reine Farbstoff wurde aus dem rohen käuflichen Alkannin (von Trommsdorff aus der Wurzel der Anchusa tinctoria durch Ausziehen mit Petroleumäther gewonnen) durch Extrahiren mit schwacher Kalilauge, mehrmaliges Schütteln der indigblauen Lösung mit Aether, der eine zwiebelroth gefärbte Substanz aufnimmt, und Fällen mittelst Kohlensäure; dieser Process wurde zweimal wiederholt; es wird dadurch ermöglicht, die in Aether lösliche Substanz sowohl, als die aus der alkalischen Lösung nicht durch Kohlensäure, wohl aber

---

Sonnenlicht ausgesetzt werden, sich nicht färben. Hieraus folgt, dass es nicht das Licht ist, welches die Oxydation des Thalliumoxyduls bedingt, sondern eine oder mehrere in der Luft befindliche Substanzen.

[1]) Bei allen obigen Schlüssen ist dieser Einfluss der Windstärke berücksichtigt.

durch Salzsäure fällbare, rothbraune Säure zu entfernen. Beide Verunreinigungen waren jedenfalls in den Präparaten von Pelletier, von Bolley und Wydler und von Lepage enthalten. Das gefällte und im Vacuum getrocknete Alkannin wurde zur Entfernung der Mineralbestandtheile in Aether gelöst und durch Verdunsten der filtrirten Lösung rein erhalten.

Es stellt, so gewonnen, eine dunkelbraunrothe, leicht zerreibliche Masse mit metallischem Reflex dar, welche unter 100° erweicht, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu haben. Es ist in den meisten Lösungsmitteln nicht besonders leicht löslich, am besten noch in Eisessig und Chloroform. Seine alkoholische Lösung wird auch nach mehrstündigem Kochen und nach längerem Verweilen am Tageslichte nicht merklich verändert.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1985 g Subst. gaben 0.5072 g CO_2 und 0.1000 g H_2O,
0.3115 - - - 0.7924 - - - 0.1600 - -
0.3238 - - - 0.8261 - - - 0.1630 - -.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$
C	69.67 pCt.	69.38 pCt.	69.58 pCt.	69.72 pCt.
H	5.59 -	5.68 -	5.59 -	5.42 -

Die Formel berechnet sich demnach zu $C_{15}H_{14}O_4$, welche von denen Pelletier's, $C_{17}H_{10}O_4$, Bolley und Wydlers, $C_{35}H_{20}O_8$, bedeutend abweicht.

Das Alkannin wird beim Erhitzen mit Acetyl- und Benzoylchlorür fast gar nicht angegriffen; wenn man dasselbe hingegen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat am Rückflusskühler längere Zeit im Sieden erhält und die Lösung dann in Wasser giesst, so scheidet sich ein braunes Pulver ab, das mit Wasser und Aether gewaschen wird. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig entsprechend gereinigt, stellt es schmutziggelbe, unter dem Mikroskope krystallinische Körner dar, welche als ein Diacetylderivat des Alkannins zu betrachten sind.

0.3325 g Substanz gaben 0.8109 g CO_2 und 0.1613 g H_2O.

	Berechn. für $C_{19}H_{18}O_6$	Gefunden
C	66.51 pCt.	66.66 pCt.
H	5.39 -	5.26 - .

Eine Acetylbestimmung nach der Methode von Schiff ergab:

0.8937 g Substanz erforderten 5.52 ccm Normalkalilauge, entsprechend 26.55 pCt. Acetyl.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$ = 25.14 pCt.

Das Baryumsalz des Alkannins wurde durch Fällen der alkoholischen Lösung mittelst einer ammoniakalischen Chlorbaryumlösung dar-

gestellt; es bildet ein dunkelblaues Pulver, welches im Wasser vollständig unlöslich ist. Zwei Baryumbestimmungen in zwei Präparaten verschiedener Darstellungen ergaben folgende Resultate:

0.17 g Subst. gaben 0.05 g $BaSO_4$ entsprechend 17.05 pCt.
0.3198 - - - 0.0926 - - - 17.01 Ba pCt.

Für ein Salz, das auf 5 Moleküle 2 Atome Baryum enthält, berechnet sich 17.56 pCt. Ba. Weder Weingeist noch Aether zogen aus dem Niederschlage etwa mechanisch mitgerissenes Alkannin aus.

Durch verdünnte und concentrirte Salpetersäure, sowie durch Brom in alkalischer Lösung wird das Alkannin zu Oxal- und Bernsteinsäure oxydirt; in seinen Lösungen in Eisessig und Chloroform wird es von Brom fast gar nicht angegriffen; erst auf das trockene Pulver reagirt Brom sehr heftig.

Aus der Formel ergiebt sich, dass das Alkannin sich vom Santalin durch 1 Atom Sauerstoff oder durch CH_2 unterscheidet, je nachdem man die Formel von Weyermann und Haeffely, $C_{15}H_{14}O_5$, oder die von Weidel, $C_{14}H_{12}O_4$, betrachtet.

Auch sonst zeigen die beiden Farbstoffe viel Uebereinstimmung miteinander und wir sind eben mit dem weiteren Studium beider Substanzen beschäftigt.

Rom, Istituto chimico, im Juli 1880.

---

366. S. Cannizzaro und J. Carnelutti: Ueber einige Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 19. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Wir haben vor einiger Zeit mitgetheilt (diese Berichte XII, 1574), dass die santonige und die isosantonige Säure beim Schmelzen mit Barythydrat einen phenolartigen Körper von der Zusammensetzung eines Aethyl- oder eines Dimethylnaphtols, $C_{12}H_{12}O$, lieferten.

Das weitere Studium dieser Substanz hat nun wirklich ergeben, dass es ein Dimethylnaphtol ist, in welchem die beiden Methylgruppen dieselben relativen Stellungen einnehmen wie die beiden Bromatome und Glaser's Bibromnaphtalin vom Schmelzpunkt 80.5—81°.

Destillirt man nämlich obige, phenolartige Substanz im Wasserstoffstrome über Zinkstaub, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche zur Entfernung des unzersetzt verflüchtigten Phenols mit Kalilauge geschüttelt, dann im Wasserdampfstrome und später mehrmals über Natrium destillirt wird. Beim Umdestilliren im Vacuum bei der Temperatur des Wasserbades erhält man anfangs eine kleine Quantität Naphtalin und später eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Drucke bei 262—264° siedet und welcher

nach der Dampfdichte und Zusammensetzung die Formel $C_{12}H_{12}$ zukommt.

Dieser Kohlenwasserstoff besitzt vom Aethylnaphtalin Fittig und Remsen's (Ann. Chem. Pharm. 79, 118), durchaus verschiedene Eigenschaften, erwies sich jedoch identisch mit dem Dimethylnaphtalin, welches Mono durch Einwirkung von Methyljodür auf das Glaser'sche Bibromnaphtalin erhalten hat. Es giebt nämlich eine bei 139° schmelzende, in orangefarbigen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, während das Aethylnaphtalinpikrat bei 98° schmilzt und citronengelbe, feine Nadeln darstellt, welche denen des Naphtalinpikrats sehr ähnlich sind. Lässt man einen grossen Ueberschuss von Brom auf das Dimethylnaphtalin einwirken, so erhält man ein über 228° schmelzendes, krystallisirtes Tribromderivat, $C_{12}H_9Br_3$; das entsprechende Tribromäthylnaphtalin, auf ähnliche Weise erhalten, schmilzt bei 127°. Mono's Dimethylnaphtalin hat sich nach seinen physikalischen Eigenschaften und durch die Pikrinsäure- und Bromderivate als mit dem unsrigen durchaus identisch erwiesen. — Wenn man die santonige Säure über Zinkpulver destillirt, so erhält man eine gewisse Menge desselben Dimethylnaphtols, welches man beim Schmelzen des Barythydrats erhält, überdies obiges Dimethylnapthalin und Propylengas, welches durch Brom absorbirt wurde. Offenbar sind Propylen und Dimethylnaphtol die ersten Zersetzungsprodukte der santonigen Säure, $C_{15}H_{20}O_3$; das Dimethylnaphtalin bildet sich weiter durch Reduktion des Dimethylnaphtols.

Im rohen Destillate findet sich ausserdem eine äusserst geringe Quantität einer bei 135—138° siedenden Flüssigkeit, von welcher die Dampfdichte bestimmt wurde; sie ist wahrscheinlich eines der Xylole.

Auf Betrachtungen über die Constitution des Santonins wollen wir uns vorläufig noch nicht einlassen.

Rom, Istituto chimico, im Juli 1880.

---

367. O. Hesse: Bemerkungen über die officinelle Chininprobe und über den Krystallwassergehalt des Chininsulfats.

(Eingegangen am 17. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die deutsche Pharmakopöe schreibt zur Prüfung des Chininsulfats vor, dass man 2 g von diesem Sulfat mit 20 ccm destillirten Wassers von 15° in geeigneter Weise extrahiren und 5 ccm der erhaltenen Lösung mit 7 ccm Salmiakgeist von $d = 0.96$ vermischen soll, wobei alsbald, oder kurze Zeit darauf eine völlig klare Flüssigkeit entsteht. Diese Probe, welche vor längerer Zeit von Kerner erfunden wurde,

habe ich wiederholt empfohlen, zuletzt in diesen Berichten X, 2154, wozu ich, wie ich glaube, damals allen Grund hatte.

Denn ich hatte gefunden, dass, wenn man Gemische von Chinin- und Cinchonidinsulfat, welche durch Vermischen der beiden, reinen Sulfate hergestellt wurden, nach dieser Vorschrift prüft, das Cinchonidinsulfat angezeigt wird, wenn davon mehr wie etwa 1 pCt. vorhanden ist. Eine kleinere Menge Cinchonidinsulfat, als die eben angegebene, liess sich allerdings auf solche Weise nicht nachweisen.

Neuerdings hat nun Kerner[1]) seine Probe so „erweitert", dass mittelst derselben, wie Kerner glaubt, noch $\frac{1}{10}$ pCt. betragende Mengen Cinchonidinsulfat bestimmt werden können. Es geschieht dies in der Weise, dass man eine zur Lösung der ausgeschiedenen Alkaloïde ungenügende Menge Salmiakgeist hinzufügt und nun die Menge des zur völligen Auflösung dieser Substanzen erforderlichen Salmiakgeistes volumetrisch bestimmt.

Diese Erweiterung dürfte indess werthlos sein, weil sich das Cinchonidin, frisch gefällt, leichter in Salmiakgeist löst, als Chinin. Späterhin erfolgt allerdings eine Ausscheidung von krystallisirtem Cinchonidin, während die ammoniakalische Chininlösung klar bleibt; wenigstens innerhalb der Zeitdauer von einigen Stunden.

Uebrigens habe ich schon vor zwei Jahren eine Eigenschaft an der officinellen Probe bemerkt, welche durchaus nicht derart ist, dass sie noch fernerhin brauchbar zu nennen wäre.

Ich muss hier einschalten, dass das Cinchonidinsulfat nicht in der Weise in das originale Chininsulfat gelangt, dass es demselben nachträglich beigemischt wird, sondern durch Krystallisation. Dabei nimmt es aber eine Form an, in welcher es der officinellen, oder Kerner'schen Probe mehr oder weniger entgeht, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Wir ersehen hieraus, dass das Fabrikat F bei dem eminenten Gehalt von 9.07—13.02 pCt. Cinchonidinsulfat die officinelle Chininprobe noch recht gut bestand. Etwas besser reagirte diese Probe bei E und D, jedoch nicht kräftig genug; denn in beiden Fällen hätten starke Niederschläge erhalten werden sollen.

Von Interesse dürfte daher noch die Bemerkung sein, dass die Präparate D bis F, meiner Chininprobe unterworfen, sofort eine starke Abscheidung von Cinchonidin gaben, woraus folgen würde, dass dieselben „wenigstens 3 pCt. Cinchonidinsulfat" enthalten. Hingegen hielten die Präparate A bis C meine Probe, wenn auch Ac knapp, insofern sich in diesem Falle nach 1½ Stunden einige Krystalle in der betreffenden Aetherschicht bildeten.

---

[1]) Archiv für Pharmacie, 216, 200.

Bezeichnung des Chininsulfats	Gehalt an Cinchonidinsulfat in pCt. [1])	Verhalten zur officinellen Probe
A a	1.10	klare Lösung,
b	1.93	- -
c	2.27	- -
B	1.50	- -
C	1.90	- -
D	10.78	mässig starke Trübung,
E	9.66	sehr schwache Trübung,
F a	9.97	nach kurzer Zeit klare Lösung,
b	9.07	sogleich klare Lösung,
c	13.02	nach kurzer Zeit klare Lösung,
d	12.92	- - - - - -

Da das Cinchonidinsulfat mit 13.7 pCt. = 6 H_2O und das Chininsulfat in seiner Verbindung mit diesem Salz, wie wir sie in dem käuflichen Chininsulfat annehmen müssen, anscheinend ebenfalls 6 Moleküle Wasser enthält, während das chemisch reine Chininsulfat mit 8 Molekülen = 16.17 pCt. Wasser krystallisirt, so folgt daraus, dass der Gehalt des Chininsulfats an Cinchonidinsulfat auf dessen procentischen Krystallwassergehalt zurückwirken muss. In der That findet man, dass, je reiner ein käufliches Chininsulfat ist, desto mehr sich dessen Wassergehalt der Zahl von 16.17 nähert, vorausgesetzt, dass dasselbe vollkommen trocken, dabei aber noch unverwittert ist. Allerdings trifft man im Handel selten ein noch unverwittertes und dabei reines, oder annähernd reines Chininsulfat an; meist ist der Krystallwassergehalt auf etwa 15.3 pCt. gesunken. In diesem Falle erkennt man jedoch die Verwitterung erst mit dem Mikroskop, während, wenn der Krystallwassergehalt noch weiter, etwa auf 14.4 pCt., gesunken ist, man dieselbe schon mit unbewaffnetem Auge, eventuell mit der Lupe erkennen kann. Auch Jörgensen [2]) fand Chininsulfat mit 14.4 pCt. Krystallwasser deutlich verwittert.

Ueberhaupt habe ich im Laufe von zwanzig Jahren, währenddessen ich mich ganz speciell mit der Fabrikation von Chininsulfat befasse, niemals ein Sulfat bemerkt, das 14.4 pCt. Krystallwasser entsprechend der älteren Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$, $SO_4H_2 + 7H_2O$ enthielt und dabei unverwittert war.

---

[1]) Nach meiner optischen Probe bestimmt, welche demnächst an anderem Orte ausführlich beschrieben werden wird.

[2]) Journal für praktische Chemie II, 14, 242.

Wenn daher neuerdings Kerner behauptet, dass gutes Sulfat des Handels im ganz frischen Zustande und sorgfältig vor Verwitterung geschützt zwischen 14.38—14.80 pCt. Krystallwasser enthalte, so kann dieses Resultat, welches derselbe vielfach erhalten haben will, nur dafür sprechen, dass das fragliche Salz einen bedenklichen Procentsatz von Cinchonidinsulfat enthielt. Im Allgemeinen ist dieser geringere Wassergehalt daher eine Mahnung für uns, das fragliche Sulfat auf Cinchonidin zu prüfen, was, wie ich glaube, am besten nach meiner Chininprobe geschehen kann.

Bisweilen trifft man im Handel ein sogenanntes gutes Sulfat an, das sogar stark verwittert ist und deshalb nur etwa 10—11 pCt. Krystallwasser enthält. Bei näherer Prüfung desselben findet man aber, dass dessen anscheinend grösserer Handelswerth in reichlichem Maasse durch das beigemengte Cinchonidinsulfat wieder ausgeglichen ist. Auch in diesem Falle dürfte es sich empfehlen, die sogenannten „Spuren“ von Cinchonidinsulfat, welche das fragliche Sulfat enthalten soll, mittelst meiner Probe zur Ansicht zu bringen.

---

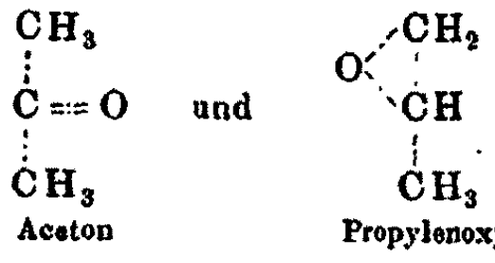
368. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.

III. Mittheilung.

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

Durch die bekannten Untersuchungen von Landolt und von Gladstone und Dale ist gezeigt worden, dass isomere Verbindungen in der Regel identische Molekularrefraktion besitzen. Ich habe seither nachgewiesen [1]), dass dies mit grösserer oder geringerer Annäherung allgemein für die Körper der Fettreihe gilt, streng genommen aber nur für die eigentlichen gesättigten Isomeren unter ihnen, d. h. für solche, in denen keinerlei unmittelbare mehrfache Bindungen benachbarter Atome vorkommen.

Es ist z. B. mit Sicherheit vorauszusehen, dass die isomeren Fettkörper



Aceton — Propylenoxyd

[1]) Diese Berichte XII, 2135 und XIII, 1119; Ann. Chem. Pharm. 200, 189 und 208, 1.

verschiedene Molekularrefraktion besitzen, da dem an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoff eine andre Atomrefraktion zukommt als dem mit zwei Atomen vereinigten Sauerstoff.

In der vorliegenden Mittheilung, welche einen Auszug aus der in Liebig's Annalen, Bd. 103, S. 255 erscheinenden Abhandlung bildet, werde ich zunächst den Satz, dass die Molekularrefraktion der gesättigten Substanzen von der Atomgruppirung unabhängig ist, durch neues Beobachtungsmaterial bestätigen. Weiter werde ich aber hier nachweisen, dass, und unter welchen Umständen, auch die Molekularrefraktion ungesättigter Körper identisch sein kann.

Die folgende Tabelle enthält das specifische und das molekulare Brechungsvermögen, bezogen auf den Index μ_α, für eine Anzahl gesättigter Verbindungen. In der Columne V findet man die aus der Zusammensetzung jener Substanzen berechnete Molekularrefraktion M_α.

Tabelle I.

I	II	III $\frac{\mu_\alpha - 1}{d\,^{20}_4}$	IV $P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d\,^{20}_4}\right)$	V M_α
Aethylenchlorid . . .	$C_2 H_4 Cl_2$	0.3529	34.94	34.8
Aethylidenchlorid . . .	$C_2 H_4 Cl_2$	0 3527	34.92	34.8
Propylalkohol	$C_3 H_8 O$	0.4767	28.60	28.2
Isopropylalkohol . . .	$C_3 H_8 O$	0.4763	28.58	28.2
Propylbromid	$C_3 H_7 Br$	0.3190	39.24	39.4
Isopropylbromid . . .	$C_3 H_7 Br$	0.3224	39.66	39.4
Propyljodid	$C_3 H_7 J$	0.2874	48.85	49.0
Isopropyljodid	$C_3 H_7 J$	0.2907	49.42	49.0
Normaler Butylalkohol .	$C_4 H_{10} O$	0.4903	36.28	35.8
Isobutylalkohol	$C_4 H_{10} O$	0.4887	36.16	35.8
Trimethylcarbinol . . .	$C_4 H_{10} O$	0.4905	36.30	35.8
Normales Butyljodid . .	$C_4 H_9 J$	0.3068	56.46	56.6
Isobutyljodid	$C_4 H_9 J$	0.3064	56.37	56.6

Werfen wir zunächst einen Blick auf die Verticalcolumne III, so ergiebt sich, dass das specifische Brechungsvermögen der isomeren Körper so nahe übereinstimmt, als dies in Anbetracht der Versuchs-

fehler nur erwartet werden kann. Die Molekularrefraktion dieser Substanzen zeigt natürlicher Weise ganz dasselbe Verhalten, und vergleicht man diese letzteren Werthe mit den durch Rechnung ermittelten M_α, so findet man ebenfalls eine fast vollkommene Identität.

Es kann demnach in der That als zweifellos hingestellt werden, dass das Brechungsvermögen gesättigter isomerer Substanzen nahezu gleich ist, und dass somit die Atomgruppirung auf das specifische und das molekulare Refraktionsvermögen solcher Verbindungen von keinem wesentlichen Einfluss ist.

Die nächste Tabelle umfasst dieselben Constanten für eine Anzahl ungesättigter Körper.

Tabelle II.

I	II	III $\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d\,{}^{20}_{4}}\right)$	IV $P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d\,{}^{20}_{4}}\right)$	V M_α
Propylaldehyd	$C_3\,H_6\,O$	0.4483	26.00	26.2
Aceton	$C_3\,H_6\,O$	0.4509	26.15	26.2
Butylaldehyd	$C_4\,H_8\,O$	0.4678	33.68	33.8
Isobutylaldehyd . . .	$C_4\,H_8\,O$	0.4673	33.64	33.8
Buttersäure	$C_4\,H_8\,O_2$	0.4128	36.33	36.6
Isobuttersäure	$C_4\,H_8\,O_2$	0.4119	36.25	36.6
Butyrylchlorid	$C_4\,H_7\,Cl\,O_2$	0.3987	42.46	42.3
Isobutyrylchlorid . . .	$C_4\,H_7\,Cl\,O_2$	0.3986	42.45	42.3

Auch hier bemerkt man eine gleich grosse Annäherung der entsprechenden experimentellen Werthe bei den isomeren Substanzen und ebenso eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie.

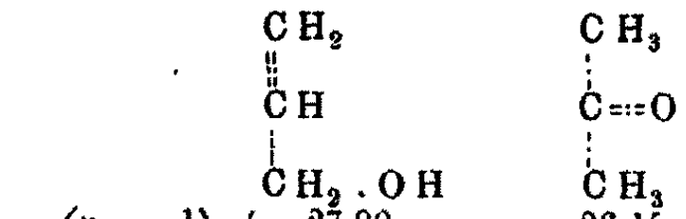
Diese Körper enthalten sämmtlich mehrfache Bindungen von Atomen, sind also ungesättigt. Die Zahl und die Art dieser mehrfachen Bindungen ist aber bei je zwei Isomeren dieselbe, sie enthalten alle ein zweifach verkettetes Sauerstoffatom (dessen Atomrefraktion $r_\alpha\,O'' = 3.4$).

Durch zahlreiche Beobachtungen von Landolt und von Gladstone ist ferner festgestellt, dass die Fettsäuren ein nahezu gleiches Brechungsvermögen besitzen, wie die ihnen isomeren Ester. Da

beide Arten von Körpern zu den ungesättigten gehören, so geht aus allen diesen Untersuchungen übereinstimmend hervor, dass auch die Molekularrefraktion der isomeren, ungesättigten Substanzen identisch sein kann; sie ist es also in dem Falle, wenn die Zahl und die Art der in solchen Körpern vorkommenden mehrfachen Bindungen dieselbe ist, gleichgültig in welcher Weise die Atome sonst gruppirt sind.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergiebt sich also, dass die verschiedene Anordnung der Atome allein unter keinen Umständen auf das Refraktionsvermögen der Substanzen von Einfluss sein kann; dasselbe wird vielmehr ausser durch das Mischungsverhältniss der Elemente nur durch das Maass und die Art der Beanspruchung der Valenz beeinflusst.

Durch die Molekularrefraktion lässt sich also nur nachweisen, ob und wie viele mehrfache Anziehungen von Atomen in einer Substanz vorkommen, ferner kann hierdurch noch ermittelt werden, welcher Art dieselben sind, ob sie zwischen Kohlenstoff- oder zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen stattfinden. So ist z. B. jene Constante für Allylalkohol, Aceton und Propylenoxyd verschieden:



$P\left(\frac{\mu_\infty - 1}{d\,^{20}_4}\right)$			
27.90	26.15	—	gefunden
27.90	26.20	25.60	berechnet.

Bei den gesättigten Körpern, bei welchen das Verbindungsvermögen der Atome immer ganz verbraucht ist, und wo demnach die Isomerie ausschliesslich auf einer verschiedenen Atomgruppirung beruht, kann also die Molekularrefraktion niemals zur näheren Erforschung der chemischen Constitution dienen, und ebensowenig zur Unterscheidung solcher ungesättigten Isomeren, bei denen Zahl und Art der mehrfachen Bindungen gleich ist. Das letztere ist hier an den Fettkörpern nachgewiesen worden und wird mit aller Wahrscheinlichkeit auch für die andern Reihen zutreffen. Wie die verschiedene Stellung der doppelten Sauerstoffbindung in der Molekel, so wird auch die Situation der Kohlenstoffdoppelbindung — entsprechend der allgemeinen Indifferenz der Molekularrefraktion gegen die blosse Gruppirung der Atome — auf die genannte Constante von keinem Einfluss sein. So werden beispielsweise die isomeren Crotonsäuren, Benzolderivate etc. gleiche Molekularrefraktion besitzen.

Diese Constante kann nach alledem nur zur Unterscheidung solcher Isomerie benutzt werden, deren Ursache ein ungleicher Sättigungsgrad der Valenz ist.

Es war daher wichtig sich nach Hülfsmitteln umzusehen, welche auch jene feinere Art von Isomerie, die bei gleicher Beanspruchung und Vertheilung der Verwandtschaftskraft nur auf einer verschiedenen Anordnung der Atome beruht, physikalisch zu unterscheiden gestatten würden.

Es ist mir in der That gelungen, derartige Hülfsmittel aufzufinden.

Nachdem im vorhergehenden gezeigt wurde, dass das molekulare und das specifische Brechungsvermögen der Isomeren von gleichem Sättigungsgrade identisch ist, fragt es sich nun, in welcher Weise diese Gleichheit zu Stande kommt.

Bezeichnet man Brechungsindex und Dichte zweier derartigen isomeren Substanzen mit

$$n \text{ und } n_1, \text{ respective } d \text{ und } d_1,$$

so verlangt die Identität des specifischen Brechungsvermögens, wie sie experimentell bewiesen ist, die Gleichung:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}.$$

Diese Gleichung kann dadurch bestehen, dass

$$n = n_1$$

und

$$d = d_1;$$

in diesem Falle würden die Brechungsindices und die Dichten kein Mittel bieten, um die Isomeren von einander zu unterscheiden.

Es kann aber auch

$$n \gtrless n_1$$

sein und dann muss ebenso

$$d \lessgtr d_1$$

sein.

Die Erfahrungen von Landolt und von Gladstone und Dale haben nun schon längst gezeigt, dass dieser letztere Fall in der That eintrifft, d. h. dass Körper von gleichem Brechungsvermögen verschiedene Brechungsindices und Dichten besitzen. Eine nähere Nachforschung ergab nun, dass eine ganz bestimmte Regelmässigkeit zwischen den Brechungsindices und der Dichte der Isomeren besteht, derart, dass diese Constanten zur Unterscheidung der Körper dienen können.

Aus dem Umstand, dass das specifische Brechungsvermögen der isomeren Körper von gleichem Sättigungsgrade identisch ist:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1},$$

während ihre Dichten und ihre Brechungsindices verschieden sind:

$$n \gtrless n_1$$

$$d \lessgtr d_1$$

folgt unmittelbar, dass die Brechungsindices dieser Substanzen mit der Dichte steigen und fallen müssen, und zwar in dem Verhältniss:

$$n - 1 : n_1 - 1 = d : d_1 ;$$

d. h.: die um die Einheit verminderten Brechungsindices oder die „brechenden Kräfte" sind den specifischen Gewichten dieser Isomeren proportional.

Ganz anders stellt sich nun die Sache bei den isomeren Körpern dar, in welchen ein verschiedener Sättigungsgrad die Ursache der Isomerie bildet.

Es ist in den vorhergehenden Mittheilungen nachgewiesen worden, dass ganz allgemein die mehrfache Anziehung von Atomen das Brechungsvermögen der Körper erhöht und in noch stärkerem Maasse als die Doppelbindung des Sauerstoffs wirkt in dieser Hinsicht die zweifache Anziehung zwischen Kohlenstoffatomen.

Bei solchen Isomeren, welche sich betreffs ihres Sättigungsgrades unterscheiden und deren specifisches Brechungsvermögen (wie das molekulare) also verschieden ist:

$$\frac{n-1}{d} \gtrless \frac{n_1 - 1}{d_1}$$

sind somit die brechenden Kräfte den Dichtigkeiten nicht proportional:

$$n - 1 : n_1 - 1 \gtrless d : d_1 .$$

Das specifische Brechungsvermögen der ungesättigten Körper ist, wie gesagt, stets grösser als das der isomeren gesättigten, und wenn jene Substanzen Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, so ist es grösser als wenn der Sauerstoff zweifach verkettet ist, also:

$$\frac{n-1}{d} > \frac{n_1 - 1}{d_1}$$

und daraus folgt:

$$n - 1 : n_1 - 1 > d : d_1 ,$$

d. h. das Verhältniss der brechenden Kräfte ist grösser als das der Dichtigkeiten oder: die mehrfache Bindung der Atome, und namentlich der Kohlenstoffatome, erhöht die brechende Kraft in höherem Grade als die Dichte.

Fasst man das Resultat dieser Betrachtungen zusammen, so ergiebt sich, dass bei Körpern gleicher empirischer Zusammensetzung, bei welchen die Isomerie nicht auf verschiedener Beanspruchung der Valenz, sondern nur auf einer andern Atomgruppirung beruht, dass bei solchen Substanzen die

Fortpflanzung des Lichtes einfach nur von der Stoffmenge abhängt, welche sich in einem gegebenen Raume vorfindet. Je dichter dieser Stoff ist, desto mehr wird der Lichtstrahl von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt.

Die brechende Kraft der Körper, welche sich betreffs ihres Sättigungsgrades unterscheiden, ist dagegen auch hiervon und also nicht allein von ihrer Dichte abhängig.

Isomere Substanzen, in denen keine mehrfachen Anziehungen von Atomen vorkommen, oder gleich viele und gleicher Art, müssten nach dem vorher Gesagten bei gleicher Dichtigkeit optisch identisch sein.

Die thatsächliche Verschiedenheit der Brechungsindices solcher Isomeren beruht also wesentlich auf ihrer ungleichen Dichtigkeit, und diese Constante ist daher für Körper der erwähnten Art eine der allerwichtigsten.

Es wird daher gerechtfertigt erscheinen, wenn wir der Untersuchung der Beziehungen dieses Werthes zur chemischen Constitution besondere Sorgfalt zuwenden. — Da, wie erörtert wurde, die brechenden Kräfte dieser Substanzen ihren Dichtigkeiten proportional sind, so bestehen alle Beziehungen, welche sich im Nachstehenden zwischen der Dichte und der Atomgruppirung solcher Verbindungen ergeben werden, auch zwischen der lichtbrechenden Kraft und der chemischen Constitution.

In diesem Aufsatze sollen vorzugsweise die Körper der Fettreihe betreffs ihrer physikalischen Constanten verglichen werden, in einer späteren Mittheilung werde ich das Verhalten von Substanzen anderer Reihen erörtern. —

Die folgende Tabelle enthält die Dichte und einen der vier beobachteten Brechungsindices, μ_α, der in den vorhergehenden Tafeln angeführten Fettkörper.

Ueberblickt man die Columnen, welche die Dichte oder den Brechungsindex der in dieser Tabelle verzeichneten 21 Körper enthalten, so ergiebt sich sofort die merkwürdige Erscheinung, dass ausnahmslos beide Constanten der normalen und primären Verbindungen grösser sind, als die der übrigen Isomeren.

Die Brechungsindices der Isomeren differiren, wie man sieht, in der Regel um mehrere Einheiten der dritten Decimale. Die Dichte dieser Körper unterscheidet sich aber fast durchgehends schon in der zweiten. Da beide Constanten bis auf vier Decimalen genau ermittelt wurden, so kann die Summe aller Fehlerquellen, namentlich auf die Differenzen der Dichte, von keinem wesentlichen Einfluss sein.

Tabelle III.

		d_4^{20}	μ_α
$C_2 H_4 Cl_2$	Aethylenchlorid . . .	1.2521	1.44189
	Aethylidenchlorid . . .	1.1743	1.41423
$C_3 H_8 O$	Propylalkohol	0.8044	1.38345
	Isopropylalkohol . . .	0.7887	1.37569
$C_3 H_6 O$	Propylaldehyd	0.8066	1.36157
	Aceton	0.7920	1.35715
$C_3 H_7 Br$	Propylbromid	1.3520	1.43128
	Isopropylbromid . . .	1.3097	1.42230
$C_3 H_7 J$	Propyljodid	1.7427	1.50082
	Isospropyljodid . . .	1.7033	1.49519
$C_4 H_{10} O$	Normaler Butylalkohol .	0.8099	1.39712
	Isobutylalkohol	0.8062	1.39395
	Trimethylcarbinol . . .	0.7864	1.38572
$C_4 H_8 O$	Butylaldehyd	0.8170	1.38222
	Isobutylaldehyd . . .	0.7938	1.37094
$C_4 H_8 O_2$	Buttersäure	0.9587	1.39578
	Isobuttersäure	0.9490	1.39093
$C_4 H_7 Cl O_2$	Butyrylchlorid	1.0277	1.40971
	Isobutyrylchlorid . . .	1.0174	1.40551
$C_4 H_9 J$	Normales Butyljodid . .	1.6166	1.49601
	Isobutyljodid	1.6056	1.49192

Vergleicht man zunächst die Derivate des Propans, so ergiebt sich, dass die primären sämmtlich ein grösseres specifisches Gewicht besitzen als die secundären oder Isopropylabkömmlinge, und diese Regel ist in der allgemeinen Erscheinung begründet, dass von isomeren Körpern derjenige die grösste Dichte besitzt, welcher aus einer ununterbrochenen Kette von Kohlenwasserstoffresten besteht.

Den näheren Nachweis dieses Satzes wird man in den Annalen finden, hier bemerke ich nur, dass die Dichte der Säuren stets grösser ist als die der isomeren Ester und ebenso die Dichte der Alkohole

grösser als die der isomeren Aether. Dasselbe gilt, nach dem früher Gesagten, auch für die brechenden Kräfte.

Nach den Propylverbindungen ist in der Tabelle III eine Anzahl von Butylderivaten angeführt.

Es geht aus dem Vergleich dieser 21 Körper übereinstimmend hervor, dass von isomeren Substanzen diejenige das grösste specifische Gewicht besitzt, deren Kohlenstoffskelett sich in einer ununterbrochenen graden Linie erstreckt, und die Dichte wird um so kleiner, je mehr sich die Molekel verzweigt.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob solche Beziehungen, wie sie hier zwischen der Raumerfüllung und der brechenden Kraft isomerer Körper gleichen Sättigungsgrades und andererseits der Anordnung ihrer Atome nachgewiesen wurden, nicht auch bei andern physikalischen Eigenschaften stattfinden.

In der That besteht derselbe Zusammenhang auch zwischen der chemischen Constitution und dem Siedepunkt jener Verbindungen.

Die isomeren Körper in der Tabelle III sind so geordnet, dass zuerst der primäre, dann der secundäre und zuletzt der tertiäre angeführt ist, und in derselben Ordnung nehmen Dichte und Brechungsindices ab und fallen bekanntlich auch die Siedepunkte.

Die einzigen Isomeren von den hier verzeichneten 21 Körpern, bei welchen der Siedepunkt nicht in derselben Reihenfolge steht, wie Dichte und Brechungsindices, sind Propylaldehyd und Aceton:

		Siedepunkt	d_4^{20}	μ_α
C_3H_6O	Propylaldehyd . .	47—48°	0.8066	1.36157
	Aceton	56.5°	0.7920	1.35715.

Die Analogie, welche zwischen Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex aller übrigen Aethan-, Propan- und Butanabkömmlinge besteht, zeigt sich auch bei andrer Art von Isomerie. So ist im Vorhergehenden erwähnt worden, dass die Alkohole eine grössere Dichte und brechende Kraft besitzen als die isomeren Aether und ebenso die Säuren grössere als die Ester derselben empirischen Zusammensetzung, und es ist bekannt, dass die Siedepunkte der Alkohole und Säuren gleichfalls höher sind als die der isomeren Aether und Ester.

Es scheint demnach eine Regel zu sein, dass bei isomeren Körpern gleichen Sättigungsgrades Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices sich analog verhalten.

Der merkwürdige Zusammenhang, welcher zwischen dem Siedepunkt, der Dichte, den Brechungsindices der flüssigen organischen Körper und ihrer chemischen Constitution besteht, brachte mich naturgemäss auf den Gedanken, auch die andern bisher untersuchten physikalischen Aeusserungen in dieser Hinsicht einem vergleichenden Studium zu unterziehen, und es ergab sich in der That, dass zu den schon erwähnten Constanten zunächst auch die Transpirationszeit in einfacher Beziehung steht.

Durch die Untersuchungen von Graham [1]), Rellstab [2]) und Guerout [3]) ist nachgewiesen worden, dass die Durchflusszeiten der Flüssigkeiten bei der Fortbewegung in Capillargefässen, in homologen Reihen mit den Molekulargewichten wachsen.

Durch eine neuere Arbeit von Přibram und Handl [4]) ist jenes Resultat bestätigt und ferner gezeigt worden, dass Substanzen von gleichem Molekulargewicht aber verschiedenartiger chemischer Constitution sehr ungleiche Durchflusszeiten beanspruchen.

Die folgenden kleinen Tabellen enthalten die von den letztgenannten Forschern angegebene Transpirationszeit einiger isomerer Verbindungen nebst den übrigen, theils von Landolt, theils von mir bestimmten Constanten dieser Körper:

		Transpirationszeit für molek. Mengen		Siedepunkt	d_4^{20}	μ_α
C_3H_8O	Norm. Propylalkohol	630.4	bei 13°	97°	0.8044	1.3835
	Isopropylalkohol .	442.7		82°	0.7887	1.3757
$C_4H_8O_2$	Buttersäure . . .	516.0	bei 15°	162°	0.9587	1.3958
	Isobuttersäure . .	418.0		153°	0.9490	1.3909
C_7H_7Cl	Benzylchlorid . .	531.8	bei 15°	176°	1.1070	—
	Chlortoluol (para) .	373.5		160°	1.0800 [5])	—

Die Transpirationszeit von molekularen Mengen der hier verzeichneten Isomeren ist, wie man sieht, um so grösser, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex der Verbindung.

Es wurde vorhin erwähnt, dass diese Constanten der Fettsäuren grösser sind als diejenigen isomerer Ester, und das Gleiche ergiebt sich auch für die Transpirationszeit:

---

[1]) Graham, Philos. Transact. 1861, S. 373.
[2]) Rellstab, Inaug.-Dissert., Bonn 1868.
[3]) Guerout, Compt. rend. Bd. 81, S. 1025 und Bd. 83, S. 1291.
[4]) Richard Přibram und Al. Handl, Wien. Acad. Ber. Bd. 78, S. 113 und Bd. 80, S. 17.
[5]) d bei 14°, Limpricht, Liebig's Annal. 139, 303.

		Transpirationszeit für molek. Mengen bei 15°	Siedepunkt	$d\,\frac{20}{4}$	μ_α
	Propionsäure . .	269.0	140.7°	0.9946	1.3846
$C_3H_6O_2$	Aethylformiat .	119.9	55°	0.9064	1.3580
	Methylacetat . .	113.8	55°	0.9039	1.3592
	Buttersäure . . .	516.0	162°	0.9587	1.3958
$C_4H_8O_2$	Propylformiat . .	164.0	81°	—	—
	Aethylacetat . .	155.0	77°	0.9007	1.3707
	Valeriansäure . .	842.0	175°	0.9298	1.4022
	Isobutylformiat .	260.0	96.5°	—	—
$C_5H_{10}O_2$	Methylbutyrat . .	213.6	96°	0.8962	1.3869
	Propylacetat . .	187.0	101°	0.8856	1.3824

Wie man bemerkt, unterscheiden sich die entsprechenden Constanten der isomeren Ester viel weniger von einander, als von den Constanten der ihnen isomeren Säuren.

In den vorhergehenden Betrachtungen wurde auch erwähnt, dass Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices der Alkohole grösser sind, als die der isomeren Aether, und in derselben Weise scheint sich auch die specifische Zähigkeit dieser Körper zu verhalten:

		Transpirationszeit für molek. Mengen bei 13°	Siedepunkt	$d\,\frac{20}{4}$	μ_α
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol .	1016.0	108°	0.8020	1.3939
	Aethyläther . .	78.6	35.5°	0.7157	1.3511.

Die hier angeführten Zahlen lassen zur Genüge erkennen, dass die Transpirationszeit der flüssigen organischen Verbindungen mit der übrigen physikalischen Beschaffenheit derselben im engsten Zusammenhang steht.

Es ist demnach höchst wahrscheinlich eine allgemeine Regel, dass von isomeren Körpern eine gleiche Anzahl von Molekeln zum Durchfliessen einer Capillare um so mehr Zeit gebraucht, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices der Verbindung; dass somit die specifische Zähigkeit der organischen flüssigen Substanzen zu deren chemischer Constitution in desselben Beziehung steht, wie ihre übrigen physikalischen Constanten.

Im Vorhergehenden wurde unter anderm nachgewiesen, dass die Constanten der normalen und primären Fettkörper grösser sind, als der Isoverbindungen, der secundären und tertiären. Das Gleiche wird sich voraussichtlich auch für die specifische Zähigkeit ergeben und in der That liegen bereits einige Versuche vor, welche diesen

Satz bestätigen. So ist z. B. die molekulare Transpirationszeit des Propylalkohols, wie aus der ersten Tabelle dieses Abschnitts zu ersehen ist, grösser als des Isopropylalkohols und ebenso die Transpirationszeit der Buttersäure grösser als die der Isobuttersäure.

Dass übrigens die Correlation der physikalischen Eigenschaften nicht allein bei den Körpern der Fettreihe stattfindet, geht daraus hervor, dass auch bei den Isomeren Benzylchlorid und Chlortoluol sämmtliche Constanten der Grösse nach in derselben Reihenfolge stehen.

Es mag nun schliesslich noch der Frage Erwähnung geschehen, wie sich das specifische Volumen der Körper zu ihren übrigen physikalischen Constanten verhält. Hierüber lässt sich leider nur wenig Experimentelles anführen, da das vorhandene Beobachtungsmaterial weder zahlreich genug, noch auch immer genügend genau ist.

Durch die Arbeiten Hermann Kopp's wissen wir zunächst, dass der Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ihr Atomvolumen mit der Art ihrer Bindung ändern. Ein Gleiches ist später von H. L. Buff [1]) für das Atomvolumen des Kohlenstoffs nachzuweisen versucht worden. Er zeigte, dass eine Anzahl von „ungesättigten" Verbindungen ein grösseres Molekularvolumen besitzen, als sich aus den von Kopp ermittelten Constanten für die Elemente berechnet:

		Molekularvolumen			
		Gefunden	Beobachter	Berechn.	Differenz.
Dichloräthylen	$C_2H_2Cl_2$	79.9	Kopp	78.6	1.3
Perchloräthylen	C_2Cl_4	115.4	„	113.2	2.2
Amylen	C_5H_{10}	111.24—112.47	Buff	110	1.24—2.47
Diallyl	C_6H_{10}	126.7—127	„	121	5.7—6
Valerylen . . .	C_5H_8	103.27—104.48	„	99	4.27—5.48.

Wie man sieht, erhöht eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome das Molekularvolumen ungefähr um zwei Einheiten und zwei doppelte Bindungen um circa vier. — Aus diesen Zahlen scheint demnach die bemerkenswerthe Thatsache hervorzugehen, dass der Einfluss der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Molekularvolumen proportional ist demjenigen auf die Molekularrefraktion.

Aus der neulich (im Juni) erschienenen Fortsetzung der Untersuchungen von T. E. Thorpe [2]) über das Molekularvolumen der Körper ersehe ich, dass die eben geäusserte Ansicht über die Wechselbeziehung von Molekularvolumen und Molekularrefraktion — welche ich bereits in der im April an die Liebig'schen Annalen eingesandten Abhandlung (Bd. 203, S. 278) ausgesprochen hatte — auch von

[1]) Liebig's Annalen, Suppl. 4, S. 129 und diese Berichte IV, 647.
[2]) Journ. of the Chem. Society, London, 1880, p. 379.

Hrn. Thorpe getheilt wird, ohne dass diesem Forscher meine letztgenannte Publikation schon bekannt sein konnte. Derselbe macht nämlich ebenfalls darauf aufmerksam, dass der von mir nachgewiesene Zusammenhang zwischen chemischer Consitution und molekularem Brechungsvermögen der Körper sich vermuthlich auch bezüglich ihres Molekularvolumens ergeben wird, und begründet diese Anschauung durch Anführung einer Reihe von Thatsachen.

Er weist unter Anderm nach, dass sich nach Beobachtungen von Kopp die Benzolderivate betreffs ihres Molekularvolumens, wie auch bezüglich ihrer Molekularrefraktion, von den gesättigten Körpern unterscheiden. Während indessen Buff nachzuweisen versuchte, dass das Molekularvolumen der ungesättigten Verbindungen grösser ist als das nach Kopp berechnete, würden nach den Bestimmungen dieses Forschers das Benzol und seine Abkömmlinge ein kleineres Molekularvolumen (also eine grössere Molekulardichte) besitzen, als sich aus den empirischen Formeln dieser Substanzen ergiebt:

	Molekularvolumen		
	Gefunden	Berechnet	Diff.
Benzol	95.9	99.0	3.1
Phenol	103.6	106.8	3.2
Benzylakohol . . .	123.7	128.8	5.1
Benzoësäure	126.9	130.0	3.1
Benzaldehyd. . . .	118.4	122.2	3.8
Cymol	183.5	187.0	3.5.

Welche der beiden einander geradezu entgegengesetzten Anschauungen der Wirklichkeit entspricht, d. h. ob das Molekularvolumen oder die Molekulardichte durch mehrfache Bindung des Kohlenstoffs wächst, ist heute zu entscheiden unmöglich. Diese wichtige Frage kann offenbar nur durch ein neues und umfangreiches Beobachtungsmaterial beantwortet werden. Das aber scheint aus allen bisher vorliegenden Untersuchungen hervorzugehen, dass das Molekularvolumen der ungesättigten Körper, ebenso wie dies für die Molekularrefraktion nachgewiesen ist, ein von den gesättigten Substanzen abweichendes Verhalten zeigt.

Das Molekularvolumen ist ferner nicht allein abhängig von dem Sättigungsgrade der Verbindungen, sondern es wird — wie ich dies in der vorliegenden Abhandlung an vier anderen physikalischen Constanten nachgewiesen habe — auch bei gleicher Beanspruchung der Verwandtschaftskraft, noch von der Anordnung der Atome beeinflusst.

So ist z. B. nach Beobachtungen von Thorpe das Molekularvolumen des Aethylen-Chlorids, -Bromids und -Chlorojodids erheblich kleiner, als sich aus den von Kopp gegebenen Werthen für das Atomvolumen der Elemente berechnet:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Aethylen-Chlorid	85.3	89.5	4.2
- -Bromid	97.1	99.5	2.4
- -Chlorojodid	101.0	104.2	3.2.

Das Molekularvolumen der Körper muss daher von ihrer chemischen Constitution abhängig sein. Dasselbe ist nach Thorpe in der That verschieden für die Isomeren Anilin und Picolin, deren Molekularrefraktion, nach Bestimmungen von Gladstone[1]), ebenfalls ungleich ist:

	Molekularvolumen	Molekularrefraktion
Anilin	106.4	51.1
Picolin	111.5	47.7.

Dass die Anordnung der Atome auf das Molekularvolumen von Einfluss ist, geht also aus allen hier angeführten Untersuchungen übereinstimmend hervor. Der von Kopp ausgesprochene Satz, dass das Molekularvolumen isomerer Körper gleich sei, ist daher jedenfalls nicht allgemein gültig und wenn er für gewisse Körperklassen, z. B. isomere Ester, wirklich zutrifft, so kann ihm doch unzweifelhaft nur eine beschränkte Gültigkeit zuerkannt werden.

Es scheint dies auch aus der Regelmässigkeit des specifischen Gewichts isomerer Verbindungen hervorzugehen, welche wir in dieser Abhandlung nachgewiesen haben.

Da beispielsweise sich ergeben hat, dass von isomeren Substanzen die normale und primäre ausnahmslos die grösste Dichte besitzt, so lässt sich erwarten, dass diese Erscheinung sich nicht nur bei 20°, sondern auch bei anderen Temperaturen zeigen wird. Ob dasselbe auch bei gleichen Dampfspannungen, also bei den entsprechenden Siedetemperaturen, stattfindet, kann allerdings nur experimentell entschieden werden. So unterscheidet sich in der That nach Beobachtungen von Thorpe die Dichte des Aethylenchlorids von derjenigen des Aethylidenchlorids bei ihren respectiven Siedepunkten in gleichem Sinne, wie dies nach meinen Messungen bei 20° stattfindet. Das specifische Gewicht der symmetrischen Verbindung ist in beiden Fällen das grössere, das Molekularvolumen des Aethylenchlorids ist demnach kleiner als dasjenige des Aethylidenchlorids:

	Specif. Gewicht bei 20°	Specif. Gewicht beim Siedepunkt	Specif. Volumen
Aethylenchlorid	1.2521	1.1564	85.34
Aethylidenchlorid	1.1743	1.1092	88.96.

Sollte sich diese Uebereinstimmung des specifischen Gewichts bei gleichen Temperaturen und gleichen Dampfspannungen allgemeiner bestätigen, so würde von isomeren Verbindungen gleichen

[1]) Journ. of the Chem. Society, May 1870.

Sättigungsgrades die Molekulardichte derjenigen sich als die grössere ergeben (ihr Molekularvolumen also als das kleinere), deren Siedepunkt, specifisches Gewicht, Brechungsindices und Transpirationszeit die grösseren sind.

Es ist das allerdings bisher nichts mehr als eine Vermuthung, welche indessen, wie ich glaube, einige Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, dass zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper einerseits und ihrer Atomgruppirung andererseits ein inniger Zusammenhang besteht. Derselbe wurde hier an drei Arten von Constanten experimentell genügend nachgewiesen — nämlich für die Dichte, die lichtbrechende Kraft und den Siedepunkt — und für zwei andere: die Transpirationszeit und das Molekularvolumen ist die Wahrscheinlichkeit gleicher Beziehungen mehr oder weniger begründet worden.

Einen Versuch, diesen Zusammenhang chemischer und physikalischer Beziehungen zu erklären, wird man in den Annalen finden.

Die Erkenntniss der erörterten Beziehungen zwischen der chemischen Constitution der Körper und ihren physikalischen Eigenschaften hat natürlich nicht allein theoretisches Interesse, sondern wird auch auf praktischem Felde ihre Früchte tragen.

Es ist ersichtlich, dass man zunächst die Dichte und die Brechungsindices der Körper zur Erforschung der Atomgruppirung wird benutzen können. Da zu solchen Messungen nur sehr geringe Quantitäten Substanz nothwendig sind (zur Ermittlung des Brechungsindex genügen wenige Tropfen), so werden diese beiden Constanten in manchen Fällen anwendbar sein, wo eine Bestimmung der Atomgruppirung auf anderem Wege, sei es an der ungenügenden Menge des Untersuchungsmaterials, sei es an der Zersetzlichkeit desselben bei der Destillation oder chemischen Einwirkung, scheitern würde.

Bei den Substanzen, in welchen, ihrer empirischen Formel gemäss, mehrfache Bindungen von Atomen vorkommen können, ist es, wie wir im Verlauf dieser Betrachtungen kennen gelernt haben, vorzugsweise die Molekularrefraktion, welche zur Erforschung der chemischen Struktur herangezogen werden kann, und in Fällen, wo diese Constante keine entscheidenden Resultate zu liefern vermag, also bei Untersuchung der Atomgruppirung von Isomeren gleichen Sättigungsgrades, da bieten andere Constanten so reichen Ersatz, dass je nach Gefallen bald die eine, bald die andere den chemischen Zwecken dienstbar gemacht werden kann. In der vorliegenden Abhandlung ist dies namentlich an den Körpern der Fettreihe nachgewiesen worden, es ist jedoch fast selbstverständlich, dass dieselben Erscheinungen sich auch in an-

deren Reihen zeigen werden. Die isomeren Benzolderivate, z. B. die vier Körper von der empirischen Formel $C_7 H_7 Cl$: Benzylchlorid, Ortho-, Meta- und Para-Chlortoluol werden gleiche Molekularrefraktion besitzen, da die Art und Zahl der in diesen Substanzen vorkommenden mehrfachen Atombindungen gleich ist. Aber ihre Siedepunkte, Dichten, Brechungsindices, Transpirationszeiten und wahrscheinlich auch ihre Molekularvolumina sind verschieden und diese Constanten werden daher zur Unterscheidung dieser Körper dienen können.

Da nun, wie wir gesehen haben, alle physikalischen Eigenschaften zu einander in einfacher Beziehung stehen und sich daher gegenseitig controlliren, so wird der Bestimmung der chemischen Constitution, welche sich auf den Vergleich dieser Constanten stützt, ein Grad von Sicherheit ertheilt, wie er auf andere Weise kaum zu erreichen sein dürfte.

Eine der wesentlichsten Bedingungen zur erfolgreichen Einführung der physikalischen Untersuchungsmethode in die Chemie ist die Auffindung der Correlation zwischen den verschiedenen Aeusserungen des physikalischen Zustandes der Körper. Es handelt sich also darum, diese hier nachgewiesenen Wechselbeziehungen allseitig zu verfolgen, und sie werden sich gewiss am leichtesten enthüllen, wenn dieselben Fragen von verschiedenen Seiten zu lösen versucht, d. h. wenn dieselben Körper betreffs aller ihrer wichtigsten physikalischen Eigenschaften geprüft werden.

Lemberg (Oesterreich), im Juli 1880, k. k. technische Hochschule.

---

369. F. Fittica: Ueber neue Nitrophenole.

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

Die früher[1]) von mir veröffentlichten Untersuchungen über ein viertes Mononitrophenol habe ich in der Folge durchaus bestätigen können. Ich habe nur noch hinzuzufügen, dass der Siedepunkt des neuen Körpers von mir nicht genau bestimmt werden konnte, da er bei dieser Temperatur eine partielle Umwandlung in das gewöhnliche Orthonitrophenol erleidet; er liegt indess ungefähr bei 205°. Bei Sommertemperatur bleibt das neue Nitrophenol sehr lange flüssig, ohne dass man ihm in diesem Zustande eine Verunreinigung (etwa mit Phenol) nachweisen könnte.

Was das vierte Amidophenol insbesondere betrifft, so kann ich darüber jetzt ausführlicher mittheilen. Am vortheilhaftesten geschieht die Darstellung desselben (wie ich schon früher erwähnte) mittelst des

[1]) Diese Berichte XIII, 711.

entsprechenden Nitrophenol-Phenols, wozu das nur noch sehr wenig Orthonitrophenol enthaltende Produkt benutzt werden kann, welches nach der früheren [1]) Vorschrift durch wiederholte Destillation des über Chlorcalcium gestandenen Oels mit Wasserdampf gewonnen wird. Dasselbe bringt man mit Zinn und Salzsäure unter sehr gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade zusammen und kühlt die Masse ab, sobald sich eine heftige Reaktion zeigen sollte. Es ist ferner zweckmässig zwar Zinn, aber keine Chlorwasserstoffsäure im erheblichen Ueberschuss anzuwenden, widrigenfalls manchmal die Umwandlung in Orthoamidophenol erfolgt. Auch aus dem reinen, vierten Nitrophenol lässt sich das vierte Amidophenol mit Sicherheit bereiten, falls man die Einwirkung von Zinn und Salzsäure unter beständiger Abkühlung vornimmt. Durch sorgfältige Untersuchung wurde übrigens noch dargethan, dass im letzteren Falle bei Beobachtung der Vorsichtsmassregeln sich nicht eine Spur von Orthoamidophenol bildet. Man erhält durch verschiedene Krystallisationen des zersetzten, salzsauren Salzes Krystalle vom Schmelzpunkt 148 bis 150°, 150° und 145°, welche sämmtlich, aus Alkohol umkrystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt 151° zeigen. Umkrystallisiren aus Wasser ist unzweckmässiger.

Das chlorwasserstoffsaure Salz des neuen Amidophenols krystallisirt wie dieses in weissen, bis grauen Nadeln; es sublimirt bei cr. 230° anfangend, ohne vorher zu schmelzen, unter Zersetzung. Bei der Bestimmung des Chlors in der gewöhnlichen Weise mittelst Silberlösung wurden übrigens keine sehr günstigen Resultate erhalten, vielleicht weil die organische Substanz zersetzend auf das Chlorsilber wirkte

I. 0.2843 g gaben 23.51 pCt. Cl.
II. 0.2369 g gaben 23.58 pCt. Cl.

(Berechnung für $C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$, HCl = 24.39 pCt. Cl).

Das schwefelsaure Salz bildet ein weisses, aus kleinen, bei 220° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln bestehendes, in Wasser, wie das chlorwasserstoffsaure Salz, leicht lösliches Pulver.

Bei der vorschriftsmässigen Darstellung des vierten Nitrophenols verbleibt im Kolben nach der ersten Destillation mit Wasserdampf eine theerartige, dickflüssige Masse. Aus dieser lässt sich ein neues (fünftes) Nitrophenol auf folgende Weise gewinnen: Man giesst das obenstehende Wasser ab und lässt den Theer mit Natronlauge einige Zeit stehen. Das so gewonnene, feste Natronsalz wird abgepresst, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das ausfallende Oel von neuem mit Natronlauge behandelt, wiederum zersetzt und nun mit Wasser und Thierkohle gekocht. Nach dem Filtriren scheidet sich ein gelbes, nach

[1]) Diese Berichte XIII, 714.

sehr langer Zeit theilweise erstarrendes Oel ab. Um es weiter zu reinigen, lösst man es in Aether auf, und lässt die Lösung an der Luft verdunsten, wodurch man eine mit wenig Oel durchtränkte Krystallmasse erhält. Diese schmilzt nach dem Abpressen und Umkrystallisiren (sowohl aus Aether als auch Wasser) bei 105—106° (Paranitrophenol, womit es am ehesten zu vergleichen wäre, schmilzt bei 114°), bildet schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln und liefert mit Zinn und Salzsäure ein, wie es scheint, bei 150° schmelzendes Amidoprodukt (Paramidophenol schmilzt bei 184°). Hiernach wie nach den übrigen äusseren Eigenschaften betrachte ich den Körper als ein isomeres, fünftes Mononitrophenol

0.2822 g gaben 51.54 pCt. C und 4.15 pCt. H

(Berechnung für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}$ = 51.799 pCt. C und 3.59 pCt. H).

Ueber das Reduktionsprodukt dieses Körpers hoffe ich demnächst eingehender zu berichten.

Was die neuesten Angriffe von Claus [1]) sowohl in Rücksicht auf das vierte Nitrophenol, als auch die „citronengelben" Nitrobenzoësäuren betrifft, so möchten für jenes vorstehende Untersuchungen als Erwiderung wohl ausreichend sein und würde ich durch den Schlusssatz seiner Abhandlung kaum Veranlassung haben, auf die Nitrobenzoësäuren zurückzukommen. Allein von einer gründlichen Kritik hätte man auch eine gründlichere Berücksichtigung meiner Darstellungsmethoden, Ueberführung in die Amidosäuren und die neue Oxybenzoësäure [2]) erwarten dürfen. Es wird sich wohl allgemein in Zukunft zeigen, dass Isomerien der aromatischen Körper sich nicht nur in den durch die Benzolhypothese gezogenen Schranken bewegen und, wenn man durch eine Reihe von Umwandlungen eines Körpers stets neue Produkte erhält, so dürfte damit die einheitliche Natur desselben feststehen. Dass Farbe und Löslichkeit nicht immer wesentlich zur Charakterisirung sind, ist nicht anderen allein, sondern auch mir bekannt, ebensowohl, dass diese durch Verunreinigungen selbst kleiner Art erheblich modificirt werden können. Aber solche Verunreinigungen dürften meine, durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren und zweimalige Behandlung mit Thierkohle (wie ich neuerdings noch constatirte), sowie Abscheidung durch die Baryumsalze gewonnenen Säuren nicht einschliessen. Dass viele derselben krystallographisch identisch sind und sich durch leichte Umwandlung in einander auszeichnen, wird für eine chemische Identität allgemein nicht beweisend sein können. Beispiele gleicher Krystallform und verschiedener Zusammensetzung, beziehungsweise Constitution hat man von

[1]) Diese Berichte XIII, 891 f.
[2]) Diese Berichte XI, 1207.

jeher in Menge gehabt und gerade von mehr oder weniger verunreinigten Körpern hätte man im Gegentheil verschiedene Krystallform erwarten sollen. Und endlich ist die neuerdings noch constatirte, leichte Umwandlung des Maleïnsäureäthers in den Fumarsäureäther [1]), wie die der längst bekannten von Fumarsäure in Maleïnsäure und anderer Umwandlungen den von mir beobachteten durchaus an die Seite zu stellen.

Endlich möchte ich einen Satz in der vorigen Abhandlung berichtigen. An der dort [2]) in der Anmerkung (4) erwähnten Thatsache habe ich selbst Schuld. Ich hatte im mündlichen Vortrage den Zusatz von Aethyläther erwähnt, aber in der schriftlichen Ausarbeitung zu erwähnen vergessen.

Marburg, 19. Juli 1880.

---

370. R. Anschütz: Ueber das Drehungsvermögen des Rechtsweinsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der kürzlich von Hrn. Amé Pictet und mir publicirten Mittheilung [3]): „Ueber ein Verfahren zur Darstellung der Weinsäure- und Traubensäureäther“, findet sich in einer kleinen Tabelle, in der die Zahlen für das Rotationsvermögen von drei homologen Rechtsweinsäureäthern zusammengestellt sind, ein Irrthum, auf den Hr. Professor Landolt die Gefälligkeit hatte mich aufmerksam zu machen. Bei der Berechnung des specifischen Drehungsvermögens der drei Aether wurde nämlich das specifische Gewicht nicht berücksichtigt, ein Versehen, welches in der folgenden Tabelle verbessert ist:

Name des Aethers	Beob. Ablenkungswinkel	$[\alpha]_D$	M	Differenz
Dimethyläther (flüssig)	+ 5.40	+ 1.83	+ 3.26	12.13
Diäthyläther	+ 19.88	+ 7.47	+ 15.39	12.90
Dinormalpropyläther .	+ 30.30	+ 12.09	+ 28.29	

Auch die jetzt gegebene Zusammenstellung ist nur eine provisorische, die bald durch eine andere ersetzt werden soll, in der die

[1]) Diese Berichte XI, 1644; XII, 2095 und 2280.
[2]) Diese Berichte XIII, 712.
[3]) Diese Berichte XIII, 1177.

Ablenkungswinkel mit Hülfe eines für constante Temperatur eingerichteten Instrumentes beobachtet sind.

Durch die angebrachte Correktur haben sich die Werthe für das specifische und molekulare Drehungsvermögen der drei Aether nicht unbeträchtlich geändert, allein das Hauptresultat, die annähernde Gleichheit der Differenzen des molekularen Drehungsvermögens je zweier aufeinander folgender Glieder und die daraus gezogenen Schlüsse bleiben davon unberührt.

Bonn, den 16. Juli.

---

371. R. Anschütz u. Wilhelm Petri: Ueber Itaconsäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf der Untersuchungen des einen von uns über die Einwirkung von Acetylchlorid auf zweiatomige, zweibasische Säuren[1]) hatte sich ergeben, dass in dieser Weise die Anhydride der leicht Wasser abspaltenden, zweibasischen Säuren mühelos in vollkommen reinem Zustande erhalten werden können. Von besonderem Interesse musste die Einwirkung des Acetylchlorids auf die aus der Citronensäure entstehenden, drei isomeren Säuren, die Mesa-, Citra- und Itaconsäure sein; um so mehr, als die nächst niederen, homologen Säuren, Fumarsäure und Maleïnsäure, sich in ihrem Verhalten gegen Acetylchlorid scharf unterscheiden. Die Fumarsäure wird von Acetylchlorid nicht angegriffen, während die Maleïnsäure in glatt verlaufender Reaktion das Anhydrid liefert[2]), wodurch gleichzeitig nachgewiesen ist, dass die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure nicht durch trockne Salzsäure bewirkt wird, sondern dass dabei die Anwesenheit von Wasser nothwendig ist.

Von den drei Säuren Mesa-, Citra- und Itaconsäure entspricht die Mesaconsäure ganz entschieden der Fumarsäure, während die Maleïnsäure gewissermaassen durch zwei Säuren repräsentirt wird, die Citraconsäure und die Itaconsäure. Wie Acetylchlorid auf Mesaconsäure wirkt, ist noch nicht untersucht; die Citraconsäure wird durch dasselbe in ihr Anhydrid übergeführt[3]) und neuerdings haben wir gefunden, dass Itaconsäure mit Acetylchlorid nicht etwa Citraconsäureanhydrid, sondern ein ihr entsprechendes, eigenes Anhydrid liefert.

Uebergiesst man bei gewöhnlicher Temperatur reine, trockne, gepulverte Itaconsäure mit Acetylchlorid, so findet keine Einwirkung

---

[1]) Diese Berichte X, 825, 1881.
[2]) Diese Berichte XII, 2281.
[3]) Diese Berichte XII, 2281 Anm.

statt, aber schon bei ganz gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad wird Salzsäure entwickelt und die Itaconsäure löst sich allmählig auf. Wird dann die Lösung in einem Natronkalkexsiccator unter verminderten Druck gebracht, so krystallisirt das Itaconsäureanhydrid in säulenförmigen Krystallen aus.

Itaconsäureanhydrid, $C_5H_4O_3$, ist ein farbloser, aus Eisessig in compakten, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen krystallisirender Körper, der bei 68° constant schmilzt, sich in Chloroform sehr leicht löst und beim Verdunsten prismatische, klare Krystalle des rhombischen Systems liefert, die an der Luft bald matt werden. Im Vacuum lässt es sich unzersetzt destilliren und sein Siedepunkt liegt bei einem Druck von etwa 30 mm Quecksilber im Apparat bei 139—140°, während das Citraconsäureanhydrid unter denselben Druckverhältnissen niedriger siedet. So lange das Anhydrid noch mit Eisessig oder mit etwas Citraconsäureanhydrid verunreinigt ist, bleibt es leicht im Zustande der Ueberschmelzung, während die reine Substanz sofort krystallinisch erstarrt, wenn sie etwas unter den Schmelzpunkt abgekühlt wird. Das unter vermindertem Druck rektificirte Anhydrid gab bei der Analyse mit den aus der Formel abgeleiteten Werthen scharf stimmende Zahlen. Das flüssige, nicht ganz reine Anhydrid bildet mit Wasser übergossen ein in Wasser untersinkendes Oel, das sich rasch mit Wasser mischt. Löst man abgewogene Mengen von krystallisirtem Itaconsäureanhydrid unter Erwärmen in Wasser auf, so bleibt nach dem Verdunsten der Lösung die berechnete Menge reiner, bei 161—162° schmelzender Itaconsäure zurück, deren Krystalle die für Itaconsäure charakteristische Spaltbarkeit zeigen. Versucht man das Itaconsäureanhydrid bei 760 mm Druck zu destilliren, so verwandelt es sich in bei 209—210° (Quecksilber des Thermometers bis 100° in Dampf) constant übergehendes, völlig farbloses Citraconsäureanhydrid, aus welchem durch Wasser ausschliesslich bei 90° schmelzende Citraconsäure entsteht. In seinem Aussehen, in der Art wie es sich aus seinen Lösungen in Eisessig und Chloroform abscheidet, ist das Itaconsäureanhydrid dem Maleïnsäureanhydrid recht ähnlich.

Ueber die Einwirkung des Acetylchlorids auf Mesaconsäure, sowie über die Additionsprodukte des Itaconsäureanhydrids hoffen wir bald berichten zu können.

Bonn, 24. Juli 1880.

372. R. Anschütz: Ueber den Zersetzungsprocess der Citronensäure bei der Destillation.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Destillation der Citronensäure können aus dem Destillat zwei Säuren, Itaconsäure und Citraconsäure, krystallisirt erhalten werden. Die Erklärung des Auftretens der Citraconsäure bietet keine Schwierigkeit, da diese Säure ein flüchtiges Anhydrid zu bilden vermag. Dagegen war das Vorhandensein der Itaconsäure, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich bei der Destillation in Citraconsäureanhydrid und Wasser verwandelt, schwer zu begreifen. Nachdem sich nun gezeigt hatte[1]), dass die Itaconsäure mit Acetylchlorid in ein unter geeigneten Bedingungen unzersetzt flüchtiges Anhydrid übergeht, schien es sehr wahrscheinlich, dass bei der Destillation der Citronensäure gleichfalls Itaconsäureanhydrid entsteht, welches durch das im Destillat vorhandene, überschüssige Wasser in Itaconsäure übergeführt wird. Es handelte sich also darum, den experimentellen Nachweis zu erbringen, dass das Itaconsäureanhydrid in erheblichen Mengen im Destillat der Citronensäure vorhanden ist.

Bei der Befolgung von Crasso's[2]) Vorschrift erhält man aus Citronensäure bekanntlich dann die höchste Ausbeute an Itaconsäure, wenn man die Retortenwände möglichst vor der direkten Einwirkung der Flamme schützt. Nach Crasso erstarrt sogar bei gut geleiteter Operation das Destillat schon während des Herausfliessens aus dem Kühler, eine Erscheinung, die ich bis jetzt nie beobachtet habe. Bis 200° geht vorzugsweise ein wässriges Destillat über. Der von 200 bis 215° oder 220° aufgefangene Theil dagegen sondert sich deutlich in zwei Schichten, eine schwerere, ölige und eine oben auf schwimmende, leichtere, wässrige Schicht. Die letztere Fraktion erstarrt beim Mischen der beiden Schichten allmählich unter starker Wärmeentwicklung zu einer ölgetränkten, weissen, krystallinischen Masse. Die abgepressten Krystalle sind Itaconsäure, das Oel ist Citraconsäureanhydrid. Führt man nun die Destillation so aus, dass der von 200—220° übergegangene Theil direkt in einem Scheidetrichter (etwa einer Thörner'schen Vorlage) aufgefangen wird, trennt sofort nach der Beendigung der Destillation beide Schichten und fraktionirt die schwerere derselben unmittelbar darauf bei etwa 30 mm Druck im Apparat, so erhält man drei Portionen: 1) bis 120°, 2) 120—130°, 3) 130—140°. Ueber 140° geht wenig mehr über, der geringe Retortenrückstand erstarrt, ebenso die noch im Abflussrohr befindlichen

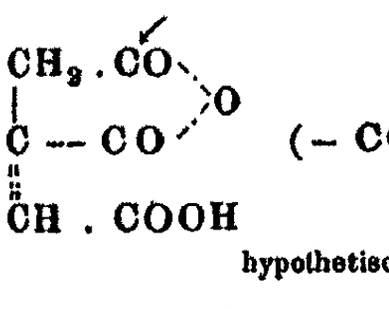
[1]) Vgl. die vorhergehende Mittheilung.
[2]) Ann. Chem. Pharm. (1840) 34, 63.

Tropfen zu einer krystallinischen Masse. Bringt man ein dem Abflussrohr des Fraktionskolbens entnommenes Krystallfragment in Fraktion 3), so erstarrt dieselbe gleichfalls unter merklicher Wärmeentwicklung zu einer weissen, krystallinischen, von einer ölartigen Substanz durchtränkten Masse, die im Exsiccator auf einer unglasirten Thonplatte abgesaugt und aus Chloroform umkrystallisirt bei 68° schmolz, die für das Itaconsäureanhydrid charakteristischen, rhombischen Prismen bildete und sich in Wasser unter Erwärmung löste. Aus dieser Lösung krystallisirte Itaconsäure vom Schmelzpunkt 161 bis 162° aus. In der die Hauptmenge bildenden Fraktion 2) ist gleichfalls Itaconsäureanhydrid enthalten, allein das reichlicher als in Fraktion 3) vorhandene Citraconsäureanhydrid, in dem das Itaconsäureanhydrid sehr leicht löslich ist, verhindert das Auskrystallisiren des letzteren beim Einführen eines Krystallfragmentes. Da das Citraconsäureanhydrid bei etwa 43 mm Quecksilberdruck im Apparat bei 122° siedet, also beträchtlich niedriger wie Itaconsäureanhydrid unter denselben Bedingungen, so ist es selbstverständlich, dass Fraktion 1) fast nur aus Citraconsäureanhydrid besteht; aber auch hier liess sich mit Leichtigkeit das Vorhandensein von Itaconsäureanhydrid constatiren. Man hat nur nöthig den Anhydriden wenige Tropfen Wasser zuzusetzen, um alsbald Krystalle von Itaconsäure vorzufinden, die sich vor der Citraconsäure bilden, da das Itaconsäureanhydrid viel leichter in das Hydrat übergeht als das Citraconsäureanhydrid.

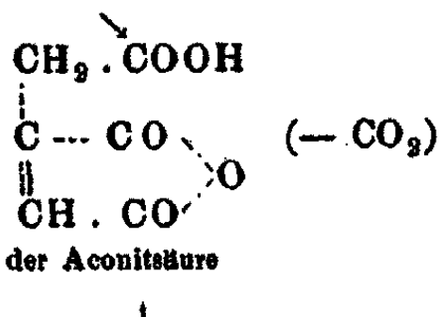
Durch die eben beschriebene Destillation der bei 200—215° übergegangenen Zersetzungsprodukte der Citronensäure im luftverdünnten Raum scheint mir zweifellos bewiesen, dass nicht Itaconsäure, sondern Itaconsäureanhydrid bei der Destillation der Citronensäure entsteht und zwar wohl als Spaltungsprodukt der zuvor gebildeten Aconitsäure. Dabei könnte entweder die Aconitsäure in zweifacher Art ein Molekül Wasser abspalten und so zu zwei isomeren Anhydriden führen, die alsdann bei höherer Temperatur Kohlensäure verlieren und von denen das eine Itaconsäureanhydrid, das andere Citraconsäureanhydrid liefert, oder alles Citraconsäureanhydrid entsteht nur aus überhitztem Itaconsäureanhydrid. Die letztere Auffassung wäre bewiesen, wenn es sich herausstellte, dass unter geeigneten Bedingungen, etwa durch einen raschen, in die destillirende Masse geleiteten Gasstrom oder durch stark verminderten Druck bei der Destillation der Citronensäure nur Itaconsäureanhydrid entsteht. Folgendes Schema veranschaulicht die zuerst gegebene Interpretation der Citronensäurezersetzung:

$CH_2.COOH\cdots C.OH.COOH\cdots CH_2.COOH\ (-H_2O)$
Citronensäure

$COOH.CH_2\cdots C.COOH\cdots CH.COOH\ (-H_2O)$
Aconitsäure

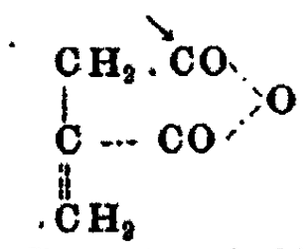


$(-CO_2)$

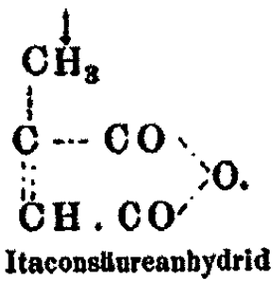


$(-CO_2)$

hypothetische Anhydride der Aconitsäure



Citraconsäureanhydrid



Itaconsäureanhydrid

Die Abspaltung der Kohlensäure, welche die Bildung des Itaconsäureanhydrids veranlasst, muss bei einer Temperatur erfolgen, die unter 213° liegt, sonst würde das Itaconsäureanhydrid völlig in Citraconsäureanhydrid übergehen. Durch den reichlichen Kohlensäurestrom wird das höher als das Citraconsäureanhydrid siedende Itaconsäureanhydrid theilweise aus der Retorte entfernt, ehe es die zum Uebergang in Citraconsäureanhydrid nöthige Temperatur erreicht hat. Jetzt wird Crasso's Beobachtung, dass man um so mehr Itaconsäure erhält, je rascher man die Destillation der Citronensäure leitet und je mehr man die Retortenwände vor Hitze schützt, leicht verständlich.

Mit dem Nachweis der Existenz eines Itaconsäureanhydrids, das in vielen seiner Eigenschaften dem Maleïnsäureanhydrid sehr nahe steht, gewinnt die Ansicht, dass die Itaconsäure und nicht, wie auch ich früher anzunehmen geneigt war, die Citraconsäure die homologe Maleïnsäure ist, eine neue Stütze. Ich habe daher in dem oben gegebenen Zersetzungsschema die meiner Auffassung der Maleïnsäure als der symmetrischen Aethylendicarbonsäure entsprechende Methylmaleïnsäureformel der Itaconsäure beigelegt.

Vielleicht gelingt es durch das Studium der Aconitsäureanhydride einen durchschlagenden Beweis für die Richtigkeit der einen oder anderen Formel zu gewinnen.

Bonn, 24. Juli 1880.

373. Adolf Lehne: Ueber Paraditolylnitrosamin.

[Auszug aus der Inauguraldissertation; chemisches Laboratorium d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine essigsaure Lösung von Paraditolylamin erhielt N. Gerber[1]) kleine, orangefarbene Nädelchen, „vielleicht ein Nitrosoprodukt“.

J. Cosack, welcher in einem der letzten Hefte[2]) dieser Berichte das Nitrosamin genauer beschreibt, erhielt es durch Zusatz von salpetrigsaurem Kalium zu einer salzsauren Lösung von Paraditolylamin.

Unabhängig von ihm habe ich dieselbe Verbindung auf Veranlassung von Hrn. E. Fischer dargestellt und näher untersucht. Ich bediente mich der von E. Fischer[3]) zur Darstellung der Nitrosamine empfohlenen Methode und erhielt mit grösster Leichtigkeit stets quantitative Ausbeute.

Eine Lösung von 20 g Ditolylamin in Alkohol wird mit 20 g Salzsäure (spec. Gew. 1.21) und sodann allmälig mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 18 g salpetrigsauren Natriums versetzt. Das gebildete Nitrosamin, welches in Weingeist sehr schwer löslich ist, scheidet sich zum grössten Theil als gelbe, glänzende Krystallmasse ab. Wenn alles salpetrigsaure Natrium zugegen ist, fällt man mit Wasser vollständig, bringt auf's Colirtuch und wäscht gut mit heissem Wasser aus.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man das Nitrosamin völlig rein in Form goldgelber, hohler Krystalle des rhombischen Systems, welche oft centimeterlang werden.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 100—101°; Cosack giebt 103° an. Mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol erhält man die für alle Nitrosamin charakteristische Farbreaktion.

	Berechnet f. $(C_7H_7)_2N_2O$	Gefunden
C	74.3 pCt.	74.2 pCt.
H	6.2 -	6.3 -
N	12.3 -	12.2 -

Die Verbindung ist in Aether, Benzol und Ligroïn leicht, in Alkohol schwer löslich.

Brom wirkt sehr heftig auf das Nitrosamin ein; wenn man zu einer alkoholischen Lösung desselben sehr vorsichtig Brom hinzufügt, so scheiden sich schwachbräunlich gefärbte, gut ausgebildete Krystallnädelchen ab. Diese wurden durch Auswaschen mit Weingeist, in

---

[1]) Inauguraldissertation, Zürich 1874, S. 29.
[2]) Diese Berichte XIII, 1092.
[3]) Ueber die Hydrazinverbindungen, München 1877, S. 87, 100.

welchem sie fast unlöslich sind, von überschüssigem Brom befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde bei 162° gefunden. Schmelzpunkt und Analyse führten auf das von Gerber[1]) beschriebene Tetrabromditolylamin.

Berechnet für $(C_7H_5Br_2)_2NH$		Gefunden
N	2.8 pCt.	3.0 pCt.
Br	62.3 -	61.9 -

Zur genaueren Vergleichung wurde die Verbindung auch aus Ditolylamin dargestellt. Wenn man sich dabei des oben angeführten Verfahrens bedient, so erhält man das Tetrabromderivat mit grosser Leichtigkeit sofort krystallisirt und fast rein, nicht wie Gerber angiebt als dunkles Oel.

Hexanitroditolylamin.

Rauchende Salpetersäure spaltet ebenfalls die Nitrosogruppe ab; man erhält ein Hexanitroderivat des Paraditolylamins.

In einen bedeutenden Ueberschuss der gut gekühlten Säure wird das Nitrosamin sehr vorsichtig eingetragen, das Nitroprodukt sodann mit Wasser als gelbe, amorphe Masse ausgefällt und auf dem Filter ausgewaschen.

Durch Behandlung mit geringen Mengen heissen Eisessigs wird die Verbindung sehr rasch in ausgezeichnet ausgebildete, gelbe Kryställchen übergeführt, welche allem Anscheine nach dem rhombischen Systeme angehören und vorzüglich die Form der Doppelpyramide zeigen, in welcher der Schwefel häufig krystallisirt.

Berechnet f. $C_{14}H_8(NO_2)_6NH$		Gefunden
N	20.9 pCt.	21.1 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 258° und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Frisch gefällt, wird sie von Kalilauge mit rothgelber Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgeschieden.

Gerber[2]) erhält aus Ditolylamin durch rauchende Salpetersäure ein gelbes Nitroprodukt, von welchem er aber nur die Löslichkeitsverhältnisse angiebt. Zur Vergleichung wurde diese Verbindung durch Eintragen von Ditolylamin in rauchende Salpetersäure dargestellt; sie verhält sich in Allem genau wie die aus Nitrosamin gewonnene.

Die essigsaure Lösung des Hexanitroditolylamins nimmt bei der Reduktion mit Zinkstaub sofort eine tiefrothe Färbung an.

Hexanitroditolylamin entspricht dem Nitroderivat des Diphenylamins, welches unter dem Namen „Aurantia“ als gelber Farbstoff in den Handel kommt.

---

[1]) Dissertation S. 34.
[2]) L. c. S. 29.

374. Adolf Lehne: Ueber Paraditolylhydrazin.

[Auszug aus der Inauguraldissertation; chemisches Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man erhält diese Verbindung durch Reduktion des Ditolylnitrosamins in alkoholischer Lösung vermittelst Zinkstaub und Essigsäure.

Folgendes Verfahren, welches im Wesentlichen demjenigen entspricht, welches von E. Fischer zur Darstellung des Diphenylhydrazins angegeben wird, liefert gute Ausbeute. Eine alkoholische Lösung des Nitrosamins wird mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub versetzt und unter gutem Abkühlen so lange in kleinen Mengen Eisessig hinzugefügt, bis dieser keine Temperaturerhöhung mehr hervorruft. Man trennt sodann vom Zinkstaub und essigsauren Zink, welches sich zum Theil ausscheidet, durch Coliren, destillirt etwa dreiviertel des Alkohols ab und fällt aus dem Rückstande das Hydrazin mit Wasser.

Man erhält es auf diese Weise als hellgelbe, oder bräunliche Masse, welche nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Es scheidet sich in farblosen, blättrigen Krystallen ab, welche, längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 171—172° schmelzen.

Das Ditolylhydrazin löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und ist nahezu unlöslich in Ligroin. Ich benutzte diesen Umstand, um durch Auskochen mit wenig Ligroin geringe Mengen von Ditolylamin zu entfernen, welche sich bei der Reduktion des Nitrosamins bilden.

	Berechnet für $(C_7H_7)_2N_2H_2$	Gefunden
C	79.24 pCt.	79.03 pCt.
H	7.55 -	7.70 -
N	13.21 -	13.04 - .

In trocknem Zustande kann das Hydrazin längere Zeit ohne Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden; seine Lösungen dagegen färben sich bald dunkler; die Chloroformlösung nimmt eine tiefblaue Färbung an.

Das Hydrazin ist eine schwache, einsäurige Base; es wird von verdünnten Mineralsäuren erst beim Kochen gelöst.

Das Hydrochlorat $C_7H_7)_2N_2H_2 . HCl$ erhält man in feinen farblosen Nadeln, wenn man trockne Chlorwasserstoffsäure in eine ätherische Lösung des Hydrazins einleitet.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.3 pCt.	14.0 pCt.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und zeigt dieselbe eigenthümliche Dissociationserscheinung beim Erkalten einer heissen

Lösung wie das salzsaure Diphenylhydrazin [1]). Die Lösung trübt sich durch Abscheidung von freier Base, beim Erhitzen bildet sich das Hydrochlorat zurück und die Flüssigkeit wird wieder klar.

Monobenzoylditolylhydrazin, $(C_7H_7)_2N_2H.C_6H_5CO$.

Eine Lösung von 5 g der reinen, trocknen Base in Benzol wird mit 4 g Benzoylchlorid versetzt und im Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Dies ist bei den angeführten Mengenverhältnissen nach etwa 4 Stunden der Fall. Man schüttelt die Reaktionsmasse öfters mit verdünnter Natronlauge aus, destillirt einen Theil des Benzols ab und lässt in einer Kältemischung krystallisiren. Man erhält die Benzoylverbindung auf diese Weise in farblosen, feinen Nadeln, welche bei 186.5° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	8.9 pCt.	8.8 pCt.

Die Lösungen des Benzoylditolylhydrazins zersetzen sich an der Luft; die Benzollösung färbt sich dunkelgrün.

Salpetrige Säure spaltet Ditolylhydrazin in Nitrosamin und Stickoxydul nach der Gleichung:

$$(C_7H_7)_2NNH_2 + 2HNO_2 = (C_7H_7)_2NNO + N_2O + 2H_2O.$$

E. Fischer hat diese Zersetzung der secundären Hydrazine an Diphenylhydrazin und Methylphenylhydrazin nachgewiesen.

Brom wirkt heftig auf Ditolylhydrazin ein. Wenn man zu einer alkoholischen Lösung derselben vorsichtig Brom im Ueberschuss zufügt, so scheidet sich das oben erwähnte Tetrabromderivat des Ditolylamins in feinen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 162° gefunden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	62.3 pCt.	62.1 pCt.

Rauchende Salpetersäure zerlegt Ditolylhydrazin in analoger Weise; man erhält Hexanitroditolylamin: dieses war durch das Verhalten des Nitroproduktes gegen Eisessig, durch Krystallform und Schmelzpunkt leicht zu constatiren.

Durch Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd wird das Ditolylhydrazin in Ditolylamin übergeführt; Tetrazonbildung wurde nicht beobachtet.

Was die Constitution des Ditolylhydrazins anbelangt, so lassen die Bildungsweise aus dem Nitrosamin und alle Eigenschaften keinen Zweifel darüber, dass ihm eine dem Diphenylhydrazin vollständig analoge, unsymmetrische Constitution zukommt.

[1]) E. Fischer, l. c. 113.

375. Henry E. Armstrong and William A. Tilden: Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. W. Kelbe: Ueber ein im leichten Harzöl vorkommendes, neues Cymol.

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

In Bezug auf diese interessante Abhandlung möchten wir darauf aufmerksam machen, dass dieselbe Untersuchung, besonders die des leichten Harzöls (Rosin-Spirit) vor längerer Zeit von uns in Angriff genommen ist, im Zusammenhange mit der Untersuchung des einigermassen ähnlichen Oels, welches bei der Destillation der Produkte der freiwilligen Oxydation des Terpentinöls gewonnen wird. Es stehen diese Arbeiten im nahen Zusammenhange mit dem von uns seit mehreren Jahren befolgten Ziele, die Aufklärung der genetischen Beziehung der verschiedenen Glieder der Terpentingruppe. So hat z. B. der Eine von uns im Mai vorigen Jahres der hiesigen chemischen Gesellschaft berichtet, dass er das schwere sowie das leichte Harzöl schon zum Theil untersucht habe[1]), und hat der Andere von uns in einer in diesen Berichten erschienenen vorläufigen Notiz[2]) beiläufig erwähnt, dass ein paraffinartiger Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, ein Bestandtheil der Harzessenz sei. Wir wollten aber unsere Resultate erst veröffentlichen, wenn wir im Stande sind ein vollständiges Bild der Zusammensetzung der genannten Oele zu geben, und werden wir einstweilen bei diesem Beschluss beharren.

Hrn. Kelbe kommt das Verdienst zu, die Gegenwart einiger Säuren der $C_n H_{2n+1}.COOH$-Reihe, sowie eines vom gewöhnlichen Cymol verschiedenen Kohlenwasserstoffs darin nachgewiesen zu haben, und gehört ihm daher das Recht der weiteren Untersuchung der Säuregemenge und des genannten Kohlenwasserstoffs, aber sonst möchten wir die eingehende Erforschung des Harzöls uns vorbehalten wissen, eben weil wir uns schon sehr viel Mühe gegeben haben dessen Bestandtheile zu trennen. Es ist uns lange bekannt, dass im Rohöle kleine Mengen von Säuren enthalten sind und ist es uns ausserdem gelungen die Gegenwart des Isobuttersäurealdehyds darin nachzuweisen. Nach Hrn. Kelbe besteht „vermuthlich“ das leichte Harzöl nur aus Kohlenwasserstoffen; dieses ist aber nicht der Fall. Wenn man unter „leichtem Harzöl“ den im Dampfstrome destillirbaren Theil des Produkts der Destillation des Colophoniums versteht, so besteht dieses Oel zum grossen Theile aus einem Kohlenwasserstoffgemenge, wovon der Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ und ein Cymol die Hauptbestandtheile sind, aber es

---

[1]) W. A. Tilden, Journal of the Chemical Society, Transactions, 1879, 275.

[2]) H. E. Armstrong, XII, 176.

enthält auch eine bedeutende Menge eines sauerstoffhaltigen, hochsiedenden, pfeffermünzartig riechenden Oels.

Noch sei erwähnt, dass wir eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Colophoniums bei der Destillation gemacht haben. Von der Gegenwart unzersetzt gebliebenen Colophoniums im Rohöle haben wir nichts bemerkt und möchten wir daher in Frage ziehen, ob nicht die von Hrn. Kelbe bemerkten „grossen Mengen unzersetzt gebliebenen Colophoniums“ absichtlich zur Verfälschung dem Oele zugesetzt worden sind.

---

376. A. Ladenburg: Ueber das Hyoscin.

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon früher habe ich mitgetheilt (diese Berichte XIII, 910), dass in dem Hyoscyamus neben dem Hyoscyamin noch ein zweites Alkaloid vorkommt, welches bisher zuweilen als amorphes Hyoscyamin von dem krystallinischen Hyoscyamin, über dessen chemische Natur meine früheren Untersuchungen einige Aufklärungen gegeben haben, unterschieden wurde. Dasselbe bleibt nach der Entfernung des langsam auskrystallisirenden Alkaloids in der Mutterlauge zurück und kommt als brauner, zäher Syrup im Handel vor. In dieser Form habe auch ich es von Merck in Darmstadt bezogen.

Zur Abscheidung eines reinen Alkaloids aus diesem Rohprodukt, welches noch beträchtliche Mengen von krystallinischem Hyoscyamin enthält, eignet sich auch hier wieder das Golddoppelsalz. Dasselbe fällt allerdings zunächst harzig, kann aber nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, gut ausgebildeten, mässig glänzenden, breiten, gelben Prismen gewonnen werden, während aus den Mutterlaugen desselben nahezu reines, gegen 160° schmelzendes Hyoscyamingold dargestellt werden konnte.

Von diesem unterscheidet sich das neue Goldsalz durch seine geringere Löslichkeit, durch seinen geringeren Glanz, durch seine besser ausgebildeten Krystalle und durch seinen weit höheren Schmelzpunkt, der nach gehöriger Reinigung bei 196° — 198° unter Zersetzung der Substanz liegt. Im Folgenden gebe ich verschiedene Analysen dieses Salzes, die von verschiedenen Darstellungen, d. h. von verschiedenen Rohprodukten herrühren, und durch eine ungleiche Zahl von Krystallisationen, die schliesslich bis auf 6 erhöht wurden, erhalten worden waren.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel
C	32.26	—	31.67	31.71	—	—	—	31.80	31.86
H	4.20	—	3.54	3.28	—	—	—	3.44	3.61
N	—	—	—	—	—	—	2.21	—	2.21
Au	—	30.66	—	—	30.81	30.49	—	—	30.65.

Auf die Formel des Atropingoldes stimmen diese Analysen nicht gut, denn diese verlangt

Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$	
C	32.48
H	3.82
N	2.20
Au	31.23.

Immerhin sind aber die Zahlen nahe genug, um die Differenzen als durch geringe Verunreinigung bedingt anzunehmen. Ich habe deshalb weiter versucht, die Zusammensetzung des Alkaloids durch die Analyse andere Derivate desselben festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des möglichst gereinigten Goldsalzes durch Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwefelgold filtrirt und das Filtrat eingedampft.

Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats wurde durch Kaliumcarbonat das Alkaloid ausgefällt, welches sich ölig ausschied und selbst nach mehreren Stunden nicht erstarrte. Es wurde deshalb mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über kohlensaurem Kali getrocknet und dann abdestillirt. Ein farbloser, zäher Syrup bleibt zurück, der trotz vielfachen Bemühens in keiner Weise erstarren wollte. Von einer Analyse desselben wurde deshalb abgesehen.

Die Base wurde von Neuem in Chlorhydrat verwandelt und dieses in Platindoppelsalz übergeführt. Die concentrirte wässerige Lösung des letzteren krystallisirt beim Stehen in kleinen oktaëdrischen Krystallen, doch konnten diese wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser und auch in Aetheralkohol von dem Platinchlorid kaum getrennt und daher nicht analysirt werden.

Das Pikrat der Base fällt aus der salzsauren Lösung durch Pikrinsäure zunächst amorph, verwandelt sich aber bald in ein Oel, das langsam krystallisirt. Dieses wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in schönen Prismen gewonnen. Die Analyse ergab mit der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ wenig übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	51.82	51.88	53.28
H	5.19	5.07	5.10.

Nun wurde versucht, durch Bestimmung der Zersetzungsprodukte zur Erkenntniss der Zusammensetzung des Alkaloids zu gelangen und zwar wurde zunächst das käufliche sog. amorphe Hyoscyamin durch Barytwasser zu spalten versucht, indem 1 Th. Alkaloid mit 2 Th. krystallisirten Baryts in 12 Th. Wasser gelöst, auf 60° erwärmt wurde. Nach einigen Stunden war alles in Lösung gegangen, die verdünnte und erkaltete Lösung wurde dann durch Kohlensäure gefällt, vom

kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat nach mässiger Concentration durch Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Die vom Aether aufgenommene Säure hinterblieb nach Destillation des Lösungsmittels als Oel, welches nach Zusatz einer Spur Tropasäure sofort erstarrte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag nach mehrfacher Krystallisation bei 115.5—116.5° (Tropasäure schmilzt bei 117—118°). Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	65.14	65.06
H	6.13	6.03.

Da diese Säure auch das Aussehen und die Löslichkeit der Tropasäure besass, so war es sehr wahrscheinlich, dass sie damit identisch war.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether hinterbleibende, salzsaure Lösung wurde stark eingedampft, dann mit Kali versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über Aetzkali getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein Syrup, der nicht erstarrte. Derselbe löste sich leicht in verdünnter Salzsäure, welche Lösung durch Platinchlorid nicht getrübt wurde, aber nach starkem Eindampfen hübsche orangerothe Prismen eines Platindoppelsalzes lieferte. Dieses gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. f. $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$
C	27.43	27.67
H	4.45	4.61.

Danach hatten also die Zersetzungsprodukte des amorphen Hyoscyamins dieselbe Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften, wie ich sie früher für das krystallinische Hyoscyamin festgestellt hatte. Unter diesen Umständen war es nothwendig, wenn man jeden Irrthum ausschliessen wollte, die Zersetzung mit möglichst gereinigtem Alkaloid auszuführen, da ja das Handelsprodukt krystallinisches Hyoscyamin enthält und dessen Zersetzungsprodukte: Tropasäure und Tropin, event. für die des daneben vorkommenden Alkaloids, für welches ich den Namen Hyoscin [1]) hiermit einführe, gehalten werden konnten.

Es wurde daher abermals eine grössere Menge von möglichst reinem Hyoscingold dargestellt und daraus in oben beschriebener Weise etwa 9 g syrupförmiges Hyoscin gewonnen. Dieses wurde, wie oben, durch Barytwasser zerlegt.

Die jetzt gewonnene Säure hatte wieder das Aussehen u. s. w. der Tropasäure, schmolz nach dreimaliger Krystallisation bei 116.5° und gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

---

[1]) Der Name Hyoscin ist von Höhn und Reichardt für das basische Zersetzungsprodukt des Hyoscyamins vorgeschlagen worden. Da ich aber gezeigt habe, dass dieses mit Tropin identisch ist (vgl. diese Berichte XIII, 607), so kann der Name sehr passend hier verwendet werden.

	Gefunden	Berechnet
C	64.78	65.06
H	6.52	6.03.

An der Identität dieser Säure mit Tropasäure bege ich keinen Zweifel und habe nicht geglaubt, weitere Beweise dafür beibringen zu müssen.

Die durch Zersetzung des Hyoscins gewonnene Base wurde diesmal zur Reinigung und weiteren Charakterisirung der Destillation unterworfen und ging dabei zwischen 241° und 243° über. Das Destillat erstarrte sofort zu einer weissen Krystallmasse.

Durch diesen Siedepunkt ist das basische Zersetzungsprodukt des Hyoscins als verschieden von dem Tropin erkannt[1]). Es scheint auch viel hygroskopischer als dieses zu sein, da die Krystalle sehr bald feucht wurden und zerflossen. Unter diesen Verhältnissen habe ich auf eine weitere Untersuchung der freien Base, für welche ich den Namen Pseudotropin vorschlage, verzichtet und diese durch ihre schönen Salze näher charakterisirt. Am genauesten wurde das Platindoppelsalz studirt und durch Bestimmung seiner krystallographischen Eigenschaften seine Verschiedenheit von Tropinplatinchlorid festgestellt.

Schon oben ist das Platindoppelsalz erwähnt, bei der Darstellung desselben aus reinem, destillirtem Pseudotropin habe ich die dort angegebenen Eigenschaften wieder gefunden, auch die Analyse gab ähnliche Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$
C	27.46	27.67
H	4.96	4.61.

Trotz der Kleinheit der erhaltenen Krystalle hatte Hr. College Professor v. Lasaulx die Güte, dieselben zu bestimmen und mir darüber folgende Angaben zu machen.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss:

$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0.702 : 1 : 0.879.$

Beobachtete Formen:

P (1 1 1) und $\frac{3}{2}\breve{P}\infty$ (023), [Fig. 1] zuweilen noch eine nicht bestimmbare Pyramide $m\breve{P}n$ der brachydiagonalen Reihe [Fig. 2].

Fig. I.

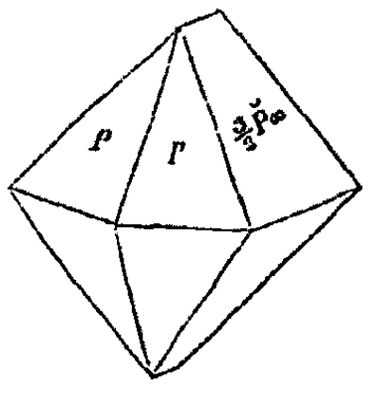
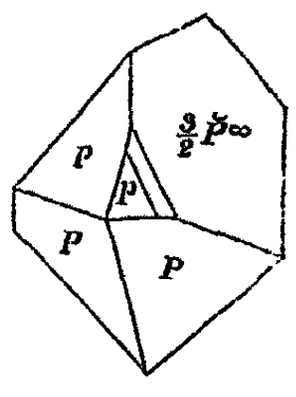


Fig. II.



[1]) Um jeden Irrthum auszuschliessen, habe ich alsbald nach dieser Destillation mit demselben Thermometer Tropin destillirt, welches wie sonst bei 229° überging.

Winkel der Normalen:

	Berechnet	Gefunden
Brachydiagonale Polkante von P	—	57° 30′
Makrodiagonale - - -	86° 30′	87°
Winkel des Domas (023)	74° 20′	75°
Winkel der brachydiagonalen Polkanten von P	77° 12′	77° 30′
- - makrodiagonalen - - -	82° 26′	82° 45′.

Die zur Bestimmung dienenden Kryställchen hatten nur eine Grösse von 0.5 mm. Eine Messung am Reflexionsgeniometer gestattete nur die brachydiagonale Polkante der Pyramide. Zur Berechnung des Axenverhältnisses dienten dann ausserdem die unter dem Mikroskop ziemlich gut bestimmbaren Hauptschnittswinkel. Die Krystalle sind selten so regelmässig gebildet wie Fig. 1. In der Regel tritt die eine Pyramidenfläche ganz zurück und erscheinen zudem die Krystalle wie hemimorph, indem das Doma (023) fast immer nur an dem einen Ende auftritt wie in Fig. 2. Die Ebene der optischen Axen liegt in $\infty \breve{P} \infty$. Bissectrix ist die Verticalaxe.

Der rhombische Charakter wird auch durch die parallele Orientirung in den 3 Hauptschnitten erwiesen.

Das Golddoppelsalz des Pseudotropins, welches etwa die Löslichkeit des Tropingolds zu besitzen scheint, unterscheidet sich davon wesentlich durch das Aussehen der Krystalle, welche in kleinen, glänzenden, scharf begrenzten, wahrscheinlich rhombischen Formen erhalten wurden. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}NO,HCl,AuCl_3$
C	19.58	19.96
H	3.17	3.33.

Auch das Pikrat und Quecksilberdoppelsalz des Pseudotropins wurden in hübschen Krystallen gewonnen, aber nicht weiter untersucht.

Das Studium der Zersetzungsprodukte des Hyoscins ergiebt also, dass diese, Tropasäure und Pseudotropin, von derselben Zusammensetzung sind wie die Spaltungsprodukte von Atropin und Hyoscyamin. Daraus folgt dann unmittelbar die Isomerie dieser drei Alkaloide Ich hatte nun gehofft durch direkte Synthese des Hyoscins aus seinen Spaltungsprodukten dieses im absolut reinen, mit der zur Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ genau stimmenden Zusammensetzung zu erhalten. Der Versuch, der allerdings nur in kleinem Maassstabe in der zur Darstellung von künstlichem Atropin angegebenen Weise ausgeführt wurde, lieferte aber eine so mangelhafte Ausbeute, dass ich ihn vorerst ganz aufgeben musste.

Ich habe dann nochmals versucht durch veränderte Reinigungsmethode das Hyoscingold in der von der Theorie angezeigten Zusammensetzung zu erhalten und habe dies schliesslich auch erreicht

durch Kochen des Chlorhydrats mit Thierkohle. Das daraus dargestellte Goldsalz war sofort krystalliniech und hatte nach dreimaliger Krystallisation den constanten Schmelzpunkt 198°. Die Analyse ergab jetzt:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{17}H_{23}NO_3$,HClAuCl$_3$
C	32.24	32.17	—	—	32.48
H	3.52	3.97	—	—	3.82
Au	—	—	30.69	30.63	31.22.

Was die qualitativen Reaktionen des Hyoscins betrifft, so sind sie denen des Hyoscyamins ähnlich: in der verdünnten und sauren Lösung des Chlorhydrats erzeugt Kaliumquecksilberjodid einen hellgelben, amorphen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine amorphe, manchmal auch ölige Ausscheidung, durch Jod in Jodkalium wird ein schwarzes, öliges Perjodid gewonnen, Ferrocyankalium giebt einen weissen, amorphen Niederschlag.

Die mydriatische Wirkung des Alkaloids ist nach Versuchen meines Collegen, Professor Völkers, der des Atropins sehr analog und mindestens ebenso stark. Ueber seine übrigen physiologischen und therapeutischen Wirkungen sind noch Versuche im Gange.

Interessant ist eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten, stark mydriatisch wirkenden Alkaloide:

1) Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

2) Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

3) Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Pseudotropin, $C_8H_{15}NO$.

4) Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, spaltet in Mandelsäure, $C_8H_8O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

Es geht hieraus hervor, dass die bis jetzt bekannten, in der Natur vorkommenden Mydriatica untereinander isomer sind.

---

377. Oscar Jacobsen: Ueber Anhydrosulfaminisophtalsäure.

(Berichtigung.)

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Oxydation des α-Metaxylolsulfamids oder der zunächst daraus entstehenden Sulfamintoluylsäure mittelst Kaliumpermanganat erhielt ich sulfaminisophtalsaures Kalium und aus diesem eine bei 289° schmelzende Sulfaminsäure. Remsen, mit dessen ersten Angaben diese Beobachtung vollständig übereinstimmte, verbesserte sich

später dahin, dass das bei jener Oxydation entstehende Kaliumsalz nicht einer Sulfaminsäure, sondern einer Sulfoisophtalsäure angehöre, also stickstofffrei sei (diese Berichte XI, 1328). In einer noch späteren Publication (diese Berichte XI, 1533) theilte Remsen indessmit, dass auch er sulfaminisophtalsaures Kalium erhielt, wenn er die Oxydation in alkalischer Lösung vornahm.

Nachdem damit wenigstens für diesen Fall unsere Beobachtungen in Uebereinstimmung gebracht waren, gingen sie wieder insofern auseinander, als die aus dem sulfaminisophtalsauren Kalium abgeschiedene, bei 289° schmelzende Säure nach Remsen's neuerer Untersuchung nicht die eigentliche Sulfaminisophtalsäure, sondern deren Anhydrosäure sein sollte. Ich meinerseits glaubte sie nach einer Baryum- und einer Stickstoffbestimmung nach wie vor für die Sulfaminsäure selber halten zu müssen, versuchte aber, da die analytischen Daten etwas an Genauigkeit zu wünschen übrig liessen, die Natur der Säure dadurch festzustellen, dass ich die beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas über ihre Silberverbindung auftretende Menge Wasser bestimmte (diese Berichte XII, 2320).

Nachdem nunmehr Remsen darauf aufmerksam gemacht hat, dass diese Methode experimentell nicht einwurfsfrei sei (diese Berichte XIII, 351) habe ich nochmals die fragliche Säure in sorgfältigst gereinigtem und getrocknetem Zustande hergestellt und mich überzeugt, dass sie thatsächlich die Anhydrosäure ist, wie die folgenden Daten zeigen:

0.7660 g der bei 150° getrockneten Säure gaben 0.7936 g SO_4Ba, entsprechend 14.06 pCt. Schwefel.

0.8782 g der Säure gaben 0.9008 g SO_4Ba, entsprechend 14.09 pCt. Schwefel.

Die Formel der Anhydrosulfaminisophtalsäure ($C_8H_5O_5NS$) verlangt 14.09, die Formel der Sulfaminsäure ($C_8H_7O_6NS$) aber 13.06 pCt. Schwefel.

Ferner brauchten 0.7200 g der Säure zur Neutralisation 63.6 ccm und 1.6288 g der Säure 143.3 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlösung. Für diese Mengen der Anhydrosäure berechnen sich 63.4 respective 143.5 ccm, während die gleichen Mengen der eigentlichen Sulfaminsäure nur 58.8 respective 133.0 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlösung verlangen würden.

378. Oscar Jacobsen und H. Lönnies: Ueber die α-Sulfoisophtalsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als der Eine von uns verschiedene Salze der α-Sulfaminisophtalsäure und die daraus abgeschiedene Säure selber beschrieb (diese Berichte XI, 900), welche letztere später von Remsen als Anhydrosäure erkannt worden ist, lag kein Grund vor, die Säure für verschieden von Remsen's Sulfaminisophtalsäure zu halten, in deren Beschreibung (diese Berichte XI, 464) höchstens der Ausdruck „leicht löslich" auffallen konnte. Es lag namentlich die Vermuthung fern, dass Remsen's Säure keinen Stickstoff enthalte, da sie in der Kalischmelze soviel Ammoniak entwickelte, dass Remsen nach dem Aufhören dieser Entwickelung die Beendigung der Operation beurtheilen konnte. (Diese Berichte XI, 580.) Später fand Remsen (diese Berichte XI, 2088) trotzdem, dass die Säure stickstofffrei sei, und nach seiner letzten Angabe (diese Berichte XIII, 348) soll sie wenigstens nicht mehr als 0.2 pCt. Stickstoff enthalten.

Nachdem Remsen früher (diese Berichte XI, 2089) bedauert hatte keine vergleichende Untersuchung der Sulfoisophtalsäure und der Sulfaminisophtalsäure vornehmen zu können, weil ihm die letztere niemals als Oxydationsprodukt der Sulfamintoluylsäure begegnete, theilte er später mit (diese Berichte XII, 1436), dass, falls bei der Oxydation Kalilauge zugesetzt werde, doch sulfaminisophtalsaures Kalium entstehe, ohne Kalizusatz aber sulfoisophtalsaures Kalium.

Wir unsererseits erhalten auch jetzt unter allen Umständen nur das Kaliumsalz der Sulfaminisophtalsäure, aus welchem dann die in der vorigen Notiz als Anhydrosäure anerkannte Säure abgeschieden werden kann.

Um zu der wirklichen α-Sulfoisophtalsäure zu gelangen und sie mit jener Säure vergleichen zu können, haben wir nunmehr das α-metaxylolschwefelsaure Natrium in wässriger Lösung mit überschüssigem Kaliumpermanganat oxydirt und geben hier die Beschreibung der so erhaltenen α-Sulfoisophtalsäure, soweit sie für deren Charakterisirung erforderlich ist.

Aus der concentrirten, mittelst Alkohol entfärbten Flüssigkeit wurde zunächst durch Salzsäure ein saures Kaliumsalz der α-Sulfoisophtalsäure von der Formel $C_6H_3.(CO_2)_2.SO_3.H_2K + 2H_2O$ ausgeschieden. Dasselbe krystallisirt sehr schön in farblosen, spröden, glasglänzenden Nadeln, ist in der Kälte ziemlich schwer löslich und stimmt auch in seinem Krystallwassergehalt mit dem sauren, sulfaminisophtalsauren Kalium überein.

Durch essigsaures Blei wurde aus der heissen Lösung dieses Kaliumsalzes ein fast unlösliches, krystallinisches Bleisalz gefällt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff eine Lösung der freien Säure erhalten.

Die α-Sulfoisophtalsäure, $C_6H_3 . (CO_2H)_2 . SO_3H + 2H_2O$, krystallisirt aus ihrer concentrirten Lösung in farblosen, flachen Nadeln. Nach noch weiterem Eindampfen erstarrt ihre Lösung fast vollständig zu einer strahlig krystallinischen Masse. Ganz wie die überhaupt sehr ähnliche γ-Sulfoisophtalsäure (diese Berichte XIII, 704) lässt sich die Säure aus verdünnter Schwefelsäure viel leichter als aus Wasser krystallisiren.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird sie leicht in α-Oxyisophtalsäure übergeführt.

Die Säure ist sehr hygroskopisch und löst sich in weniger als gleichen Theilen Wasser. Sorgfältig über Schwefelsäure getrocknet kam sie zwischen 235 und 240° (uncorrigirt) zum Schmelzen.

Die (Anhydro-) Sulfaminisophtalsäure hingegen schmilzt constant bei 284° (corrigirt 289°), sie löst sich bei 10° erst in 220 Theilen Wasser und lässt sich aus ihrer wässrigen Lösung durch Aether ausschütteln.

Aus der Lösung der freien Sulfoisophtalsäure oder ihres sauren Kaliumsalzes wird durch Chlorbaryum selbst bei ziemlich grosser Verdünnung nach kurzer Zeit ein schwer lösliches, in kleinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz gefällt von der Formel $C_6H_3 . (CO_2)_2 . SO_3 . HBa + 3H_2O$. Aus der vorher mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Sulfoisophtalsäure fällt Chlorbaryum, und zwar langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen ein Baryumsalz, welches sich, einmal ausgeschieden, sehr schwer in Wasser löst.

Die letztere Reaktion zeigt auch die Sulfaminisophtalsäure, während die freie (Anhydro-)Säure mit Chlorbaryum keinen Niederschlag giebt.

Ferner wird die Lösung der freien Sulfoisophtalsäure oder ihres sauren Kaliumsalzes durch salpetersaures Silber nicht gefällt. Nur nach dem Neutralisiren mit Ammoniak verursacht überschüssiges Silbersalz eine voluminöse, flockige Fällung, die sich in einem Ueberschuss des Ammoniaksalzes leicht wieder auflöst.

Dagegen giebt die freie (Anhydro-) Sulfaminisophtalsäure und ihr saures Kaliumsalz selbst bei grosser Verdünnung mit salpetersaurem Silber einen voluminösen, bald undeutlich krystallinisch werdenden Niederschlag.

Nach den hier angegebenen Eigenschaften und Reaktionen sind die Sulfosäure und die Anhydrosulfaminsäure leicht zu unterscheiden. Weitere Angaben über die *α*-Sulfoisophtalsäure wird H. Lönnies in einer ausführlicheren Arbeit zusammenstellen.

---

379. W. Harmsen: Ueber die Nitrometaxylolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber eine Nitroxylolsulfonsäure liegt bis jetzt nur eine kurze Notiz von Beilstein vor [1]). Dieser erhielt sie durch längeres Erwärmen eines aus rohem Xylol dargestellten, bei 240° siedenden Nitroxylols mit rauchender Schwefelsäure.

Nachdem jetzt ein einfacher Weg zur Darstellung beliebig grosser Mengen reinen Metaxylols nachgewiesen ist, bin ich von diesem ausgegangen, um zunächst reines Nitrometaxylol und aus diesem eine Sulfonsäure darzustellen.

Das Metaxylol, aus reiner, gut krystallisirter *α*-Sulfonsäure abgeschieden, wurde sehr allmälig in die dreifache Menge abgekühlter, rauchender Salpetersäure eingetragen, das Produkt der Einwirkung wiederholt mit Wasser und verdünnter Lauge gewaschen, dann zunächst mit Wasserdämpfen, und nach dem Trocknen über Chlorcalcium für sich im Kohlensäurestrom destillirt. Nach einmaliger Fraktionirung ging bis auf einen sehr kleinen Rest die gesammte Menge des Nitroylols bei 238° (corrig. 243—244°) über. Dasselbe bildete eine hellgelbe, bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit.

Ein Theil dieses Nitroxylols wurde durch Zinn und Salzsäure reducirt, das mit Wasserdampf destillirte Xylidin in schwefelsaurer Lösung durch Versetzen mit salpetrigsaurem Kalium und nachfolgendes Erhitzen in das Phenol übergeführt.

Das so erhaltene Metaxylenol, durch Destillation im Dampfstrom gereinigt, bildete eine bei — 20° nicht fest werdende Flüssigkeit, die sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid hellblau, in alkoholischer Lösung tief grün färbte. Seine Identität mit dem von Jacobsen untersuchten 1, 3, 4 Metaxylenol wurde weiter bestätigt durch seine Ueberführung in das Tribromderivat (Schmelzp. 177—178°) und in das sehr charakteristische Baryumsalz der ersten Sulfonsäure jenes Metaxylenols.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 272.

Danach entspricht das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metaxylol — und zwar, soweit beobachtet werden konnte, ohne jede Bildung von Isomeren — entstehende Nitroxylol der Formel

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{N}O_2.$$

Dies Nitroxylol wurde nun bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur so lange mit stark rauchender Schwefelsäure behandelt, bis sich aus einer Probe auf Wasserzusatz kein Nitroxylol mehr ausschied, die mit viel Wasser verdünnte Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und die durch Coliren und Abpressen vom Gips getrennte Kalksalzlösung unter Anwendung von Thierkohle als Entfärbungsmittel zur Krystallisation gebracht.

Es krystallisirte bis zuletzt nur ein einziges, leicht als völlig homogen zu erkennendes Calciumsalz. (In kleiner Menge nebenher entstandene, andere Krystalle erwiesen sich als das Magnesiumsalz derselben Nitroxylolsulfonsäure, welcher jenes Calciumsalz angehörte.)

Durch Zerlegung des Calciumsalzes mit Schwefelsäure wurde die freie Nitroxylolsulfonsäure, $C_6H_2 . (CH_3)_2 . NO_2 . SO_3H$, dargestellt. Sie schied sich nach Entfernung des schwefelsauren Calciums aus der sehr concentrirten Lösung als eine hygroskopische, aus kleinen Nadeln bestehende Masse aus. Ein Versuch sie aus verdünnter Schwefelsäure zu krystallisiren hatte kein günstiges Resultat, dagegen krystallisirt die Säure ausgezeichnet schön aus verdünnter Salpetersäure in wasserfreien, langen, farblosen Nadeln, die bei 122° ohne Zersetzung schmelzen. Die Säure ist in verdünnter Salpetersäure so auffallend schwer löslich, dass sie sich durch überschüssige Salpetersäure direkt aus den Lösungen ihrer Salze fällen lässt. Aehnliches beobachtete ich bei der Orthonitroparatoluolsulfonsäure. Es scheint danach, dass die Salpetersäure sich in ähnlich allgemeiner Weise für die Krystallisation der nitrirten Sulfonsäuren verwenden lässt, wie die Schwefelsäure für die Darstellung der krystallisirten Sulfonsäuren selber.

Das Calciumsalz, $(C_6H_2 . (CH_3)_2 . NO_2 . SO_3)_2 Ca + 6 H_2O$, krystallisirt ausgezeichnet schön in glasglänzenden, sich kreuzenden Prismen von schwach gelblicher Farbe. Es löst sich bei 18°.5 in 16 Theilen Wasser, bildet aber leicht übersättigte Lösungen. An trockner Luft verwittert das Salz und verliert, über gebranntem Kalk stehend, allmälig 4 Moleküle von seinem Krystallwasser.

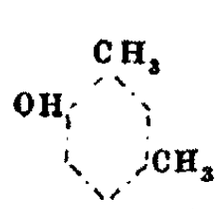
Das Magnesiumsalz, $(C_6H_2(CH_3)_2 . NO_2 . SO_3)_2 Mg + 9H_2O$, bildet schöne, meistens achteckige Tafeln, die in Wasser einigermassen schwer löslich sind.

Das Natriumsalz krystallisirt gut mit 1 Molekül Krystallwasser in glänzenden Nadeln.

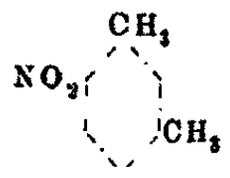
Als einen zweiten Weg, welcher entweder zu einer neuen, oder zu derselben Nitroxylolsulfonsäure führen und dadurch Aufschluss über deren Consitution geben konnte, benutzte ich die Nitrirung der krystallisirten α-Metaxylolsulfonsäure. Diese wurde mit starker Salpetersäure, worin sie sich unter Erwärmen auflöst, übergossen und die Lösung im Wasserbade verdampft, wobei sofort ziemlich reine Nitroxylolsulfonsäure zurückblieb. Die Lösung der letzteren in viel Wasser wurde von etwas entstandenem Nitroxylol getrennt und mit kohlensaurem Calcium neutralisirt.

Es entstand ausschliesslich dasselbe Calciumsalz, welches nach der ersten Methode erhalten worden war. Eine genaue Vergleichung der freien Säure, der verschiedenen Salze, ihres Krystallwassergehalts und ihrer Löslichkeit stellte es ausser Zweifel, dass durch Nitrirung der α-Metaxylolsulfonsäure dieselbe Nitrosulfonsäure entsteht, wie durch Behandlung des Nitrometaxylols mit Schwefelsäure.

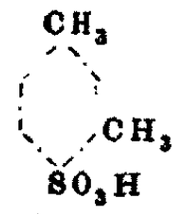
Es ergiebt sich hieraus für die Seitenketten in dieser Nitrometaxylolsulfonsäure die Stellung 1, 3, 4, 6:



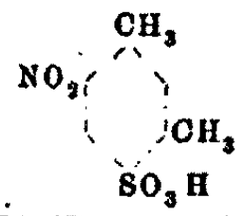
α-Metaxylenol



α-Nitrometaxylol



α-Metaxylolsulfonsäure



Die Nitrometaxylolsulfonsäure.

Dabei ist übrigens eine Bezugnahme auf die Constitution des α-Metaxylenols nicht einmal nöthig, sondern, da bei Derivaten des Metaxylols nur ein einziges Paar symmetrischer Stellungen in Betracht kommt, in welchen sich zwei verschiedene Atomgruppen ohne Isomeriefall wechselseitig ersetzen können, so kann umgekehrt den hier mitgetheilten Thatsachen ein weiterer Beweis für die Constitution des α-Metaxylenols entnommen werden.

---

380. H. Schröder: Ueber die Volumconstitution flüssiger Verbindungen.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Die bereits vorliegenden Beobachtungen über die Ausdehnung flüssiger Verbindungen durch die Wärme, namentlich von Kopp, von Pierre, Pierre und Puchon, und neuestens von Thorpe, legen eine Reihe gesetzmässiger Beziehungen klar, welche bis jetzt nicht erkannt worden sind. Sie lagen mir schon früher zur Hand

und ich hatte sie eben zur Publikation zusammengestellt, als Thorpe[1]) die Mittheilung seiner Beobachtungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme begann. Ich hielt mich für verpflichtet, meine Resultate zurückzuhalten, bis Thorpe seine Mittheilung geschlossen haben würde. Dies ist nun der Fall und ich gebe daher hier in gedrängter Kürze eine vorläufige Uebersicht über die Resultate, zu welchen ich gelangt bin. Die ausführliche Begründung derselben behalte ich mir vor.

§ 2. Stellt man die Volume der auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten Flüssigkeiten, für ihre respectiven Siedepunkte, so wie sie wirklich beobachtet worden sind, zusammen, so ergeben sich die nachfolgenden Thatsachen:

1) Das Volum einer Säure ist stets um etwas Weniges grösser, als das Volum der dieser Säure isomeren Aetherart von gleicher Ordnung; dass auch der Siedepunkt der Säure höher liegt, ist bekannt.

2) Vergleicht man eine Normalverbindung mit der isomeren Isoverbindung, so ist, so weit bis jetzt Beobachtungen vorliegen, ausnahmslos der Siedepunkt der Normalverbindung etwas höher, das Volum der Normalverbindung etwas grösser, als von der isomeren Isoverbindung. Aus seinen eigenen Beobachtungen an Kohlenwasserstoffen hat diese Thatsache nun auch schon Thorpe als wahrscheinlich allgemein gültig angenommen.

3) Vergleicht man isomere Aetherarten von gleicher Ordnung, und zwar intermediäre Aetherarten, wie z. B. essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl, in welchen nur Säure und Aether sich in antilogem Sinne ersetzen, so ist stets der Siedepunkt etwas höher, das Volum etwas grösser bei der Aetherart, in welcher der Säure das kleinere, dem Aether das grössere Atomgewicht zukömmt. Für die Siedepunkte hat diese Thatsache schon Linnemann festgestellt.

4) Es ist durch diese drei gesetzmässigen Beziehungen erwiesen, dass isomere Körper nicht völlig gleiches Volum haben; auch in den Fällen nicht, in welchen dies bisher so angenommen wurde.

§ 3. Vergleicht man die Siedepunkte und die Volume bei den Siedepunkten für solche analoge Körper, welche sich nur durch die Elemente einer Triade unterscheiden, z. B. Antimon, Arsen, Phosphor, oder Jod, Brom, Chlor, dann Schwefel und Sauerstoff u. s. w., so nehmen in der Regel die Siedepunktsdifferenzen ab, die Volumdifferenzen zu, wenn man von dem Verbindungspaar mit dem Element von niederem Atomgewicht der Triade zu demjenigen mit dem Element von höherem Atomgewicht fortschreitet. So ist

---

[1]) In dem Journal of the Chemical society 1880, April, May u. June.

z. B. die Siedepunktsdifferenz von Bromphosphor und Chlorphosphor grösser, die Volumdifferenz kleiner, als von Bromantimon und Chlorantimon. Ebenso ist z. B. die Siedepunktsdifferenz grösser, die Volumdifferenz kleiner zwischen Chlorisoamyl und Chlorisobutyl, als zwischen Bromisoamyl und Bromisobutyl, und bei diesem Paar ist wieder die Siedepunktsdifferenz grösser, die Volumdifferenz kleiner, als zwischen Jodisoamyl und Jodisobutyl.

§ 4. Die nämliche Gesetzmässigkeit, zum Theil folgweise, stellt sich auch heraus, wenn man analoge Paare von Verbindungen eines Alkoholradicals mit Chlor, Brom und Jod vergleicht. Schreitet man von dem Paar mit niederem Alkoholradical zu dem Paar mit höherem Alkoholradical fort, so nimmt ebenso die Siedepunktsdifferenz ab, die Volumdifferenz zu. So ist z. B. die Siedepunktsdifferenz grösser, die Volumdifferenz kleiner zwischen Jodisobutyl und Chlorisobutyl, als zwischen Jodisoamyl und Chlorisoamyl.

§ 5. Die nämliche gesetzmässige Beziehung stellt sich heraus bei den Säuren der Fettreihe, und den entsprechenden Aetherarten dieser Säuren. Die Siedepunktsdifferenz ist grösser, die Volumdifferenz ist etwas kleiner zwischen Essigsäure und Propionsäure, als zwischen Propionsäure und Normalbuttersäure; zwischen essigsaurem Aethyl und propionsaurem Aethyl, als zwischen propionsaurem und normalbuttersaurem Aethyl u. s. w.

§ 6. In den Fällen der Paragraphen 3, 4 und 5 spricht sich stets die nämliche gesetzmässige Beziehung aus. Mit wachsendem Atomgewicht der vergleichbaren Paare nimmt die Siedepunktsdifferenz ab, die Volumdifferenz zu. Es ist diese gesetzmässige Beziehung eine sehr lehrreiche und bedeutsame; aber sie ist keineswegs eine allgemeine; denn genau die umgekehrte gesetzmässige Beziehung findet statt bei den Aldehyden, bei den Alkoholen und bei den diesen Alkoholen entsprechenden Aetherarten der nämlichen Säure. Die Siedepunktsdifferenz ist kleiner, die Volumdifferenz ist etwas grösser zwischen Methyl- und Aethylalkohol, als zwischen Aethyl- und Propylalkohol; ebenso zwischen essigsaurem Methyl und Aethyl, als zwischen essigsaurem Aethyl und Propyl u. s. w. Hier nimmt also mit wachsendem Atomgewicht der vergleichbaren Paare die Siedepunktsdifferenz zu, die Volumdifferenz ab.

§ 7. Aus den mitgetheilten gesetzmässigen Beziehungen geht nun mit voller Bestimmtheit hervor:

Die Volumdifferenz und die Siedepunktsdifferenz entsprechender Paare, welche sich um die gleiche Zusammensetzungs-

differenz unterscheiden, ist nicht eine constante Grösse, auch in den Fällen nicht, in welchen dies bisher nach H. Kopp's Auffassung so angenommen wurde. Beide vielmehr, sowohl Siedepunktsdifferenz als Volumdifferenz, sind gesetzmässig veränderliche Grössen. Für die Siedepunktsdifferenzen hat schon Linnemann 1872 ihre Veränderlichkeit nachgewiesen.

Diese gesetzmässig veränderlichen Differenzen scheinen sich jedoch nicht selten einem Grenzwerthe rasch zu nähern.

§ 8. Ich gehe nun, wie schon 1843, von der fundamentalen Anschauung aus, dass eine flüssige chemische Verbindung etwas in sich durchaus Gleichförmiges ist, so dass ihren sämmtlichen Bestandtheilen und respective Elementen, in dem Zustande, in welchem sie in der Verbindung enthalten sind, gleiche relative Ausdehnung durch die Wärme zukommt. Aus dieser Grundanschauung folgt dann sofort, dass das Verhältniss der Componentenvolume einer Verbindung unverändert bleibt, wenn sich dieselbe durch Erwärmung ausdehnt oder durch Abkühlung zusammenzieht.

§ 9. Ich weise nun ausführlich nach, dass die Componentenvolume in jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, ebenso bei Flüssigkeiten, wie ich dies für die festen Körper so vielfach festgestellt habe. Es ist das Sterengesetz, welches der Volumconstitution flüssiger wie fester Körper in gleicher Weise zu Grunde liegt. Das Volum jedes Componenten und jedes Elementes einer Verbindung ist durch das nämliche Maass, die Stere, in ganzen Zahlen, ausdrückbar.

Hiernach lässt sich den §§ 3 bis 6 in Bezug auf die Volume gegebenen gesetzmässigen Beziehungen ein einfacherer Ausdruck geben. Vergleicht man die Volume bei Kochhitze, so gilt bei jener ersten (§§ 3 bis 5) das Gesetz: das Volummaass oder die Stere wächst mit dem Atomgewicht. Die Stere nimmt jedoch mit dem Atomgewicht ab bei den Aldehyden und Alkholen und das Wachsthum der Stere nicht ab bei den diesen Alkoholen entsprechenden Aetherarten der nämlichen Säure. Das Gleiche ist auch für einige Gruppen von Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten derselben angedeutet.

§ 10. Nachdem für eine Gruppe einmal die eine oder andere der hier erwähnten gesetzmässigen Beziehungen erkannt ist, stellt es sich klar heraus, nicht nur, dass die Componentenvolume jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, also ein Multiplum mit ganzen Zahlen von einer und derselben Maasseneinheit oder Stere sind, sondern auch, dass die Grösse der Stere, wenn man alle Volume bei Kochhitze vergleicht, nach den erwähnten Regeln doch nur in

engen Grenzen veränderlich erscheint, und für alle bis jetzt untersuchten Kohlenverbindungen etwa in den Grenzen 6.7 bis 7.5 eingeschlossen bleibt. Diese Zahlen bezeichnen Kubikcentimeter, wenn die Atomgewichte in Grammen ausgedrückt sind.

§ 11. Unzweifelhaft stellt sich ferner heraus, dass die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im Allgemeinen den nämlichen Raum, und zwar den Raum einer Stere erfüllen, in bestimmten Gruppen jedoch mit einer anderen Condensation enthalten sind. Diese verschiedenen Condensationen der Elemente ergeben sich jedoch im engsten gesetzmässigen Zusammenhang mit den Strukturformeln, durch welche man der chemischen Natur der Körper schematisch einen theoretischen Ausdruck giebt. Dementsprechend kommen die genannten Elemente in den nachfolgenden Condensationen vor.

§ 12. Der an zwei einwerthige Elemente oder Complexionen gebundene Sauerstoff nimmt den Raum von einer Stere ein; er ist darin als O_1^1 enthalten, wenn man durch eine Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elements die Atomzahl, und ebenso durch eine Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elements die Sterenzahl angiebt. So ist der Sauerstoff enthalten in den Verbindungen, welche das Hydroxyl = OH enthalten, wie die Alkohole, die Säuren u. s. w. So ist er im Aether = $C_2^2H_5^5 . O_1^1 . C_2^2H_5^5$ enthalten u. s. w. Aber der zweiwerthig an ein und dasselbe mehrwerthige Element gebundene Sauerstoff nimmt den Raum von zwei Steren ein; so in den Verbindungen, welche das Kohlenoxyd = CO enthalten, wie die Aldehyde und Ketone, sie enthalten es als $C_1^1O_1^2$. Ebenso in den Verbindungen, welche das Carboxyl = OC . OH enthalten, wie die Säuren und die zusammengesetzten Aetherarten. Das Carboxyl enthält in der That das O des Hydroxyls als O_1^1, das O des Kohlenoxyds als O_1^2, folglich die O_2 als O_2^3; das Carboxyl ist $C_1^1O_2^3H_1^1$. Zur Erläuterung führe ich die Volumconstitution einiger hierher gehöriger Verbindungen an. Es ist z. B.

Holzgeist = $C_1^1H_3^3 . O_1^1H_1^1 = 6 \times \overline{7.05} = \underline{42.3}$; beob. 42.3 Kopp; 42.4 Pierre.

Weingeist = $C_2^2H_5^5 . O_1^1H_1^1 = 9 \times \overline{6.91} = \underline{62.2}$; beob. 62.2 Kopp.

mit abnehmender Stere für die höheren Alkohole (§ 6).

Aldehyd = $C_1^1H_3^3 . C_1^1O_1^2 . H_1^1 = 8 \times \overline{7.10} = \underline{56.8}$; beob. 56.8 Pierre, 56.9 Kopp.

Propylaldehyd = $C_2^2H_5^5 . C_1^1O_1^2 . H_1^1 = 11 \times \overline{6.82} = \underline{75.0}$; beob. 75.0 Pierre und Puchot.

mit abnehmender Stere (§ 6).

Essigsäure = $C_1^1H_3^1.C_1^1O_1^2.O_1^1H_1^1$ = $9 \times \overline{7.04}$ = 63.4; beob. 63.4 Kopp.

Propionsäure = $C_2^2H_5^1.C_1^1O_1^2.O_1^1H_1^1$ = $12 \times \overline{7.16}$ = 85.9; beob. 85.9 Kopp; 86.0 Pierre und Puchot.

mit zunehmender Stere (§ 5).

§ 13. Der Wasserstoff erfüllt in der Regel den Raum einer Stere; so in den schon theilweise vorgeführten Alkoholradicalen Methyl = $C_1^1H_3^1$; Aethyl = $C_2^2H_5^1$ u. s. w. Aber ein an ein Stickstoffatom zweiwerthig gebundenes Doppelatom Wasserstoff ist condensirt; beide Atome Wasserstoff nehmen zusammen nur den Raum Einer Stere ein. So erfüllt z. B. das Ammoniak = $N_1^1H_2^1.H_1^1$ nur den Raum von drei Steren. Ebenso findet sich in den Aminen und im Anilin die Gruppe NH_2 mit zwei Steren als $N_1^1H_2^1$. Mit einem Volum, das grösser wäre als eine Stere, scheint der Wasserstoff nicht vorzukommen.

§ 14. Der an einwerthige Elemente gebundene Stickstoff erfüllt den Raum Einer Stere, wie in den eben erwähnten Ammoniakderivaten. Aber der dreiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundene Stickstoff im Cyan nimmt den Raum von zwei Steren ein; ebenso der zweiwerthig an ein Sauerstoffatom oder Sauerstoff-Doppelatom gebundene Stickstoff. Um die letztere Thatsache in der ausgesprochenen Form völlig sicher zu stellen, ist jedoch vielleicht noch eine Erweiterung des Beobachtungsmaterials wünschenswerth.

§ 15. Der Kohlenstoff, an einwerthige Elemente oder Complexionen, oder einwerthig an andere Kohlenstoffatome gebunden, nimmt den Raum Einer Stere ein; ebenso auch, wie schon vorgeführt, der zweiwerthig an ein Sauerstoffatom gebundene Kohlenstoff, wie im Aldehyd, den Fettsäuren u. s. w. Aber der dreiwerthig an ein Stickstoffatom gebundene Kohlenstoff nimmt den Raum von zwei Steren ein. So ist Cyan = $C_1^2N_1^2$, und z. B.

Cyanmethyl = $C_1^1H_3^1.C_1^2N_1^2$ = $8 \times \overline{7.01}$ = 56.1, wie beobachtet.

Auch zwei untereinander mehrwerthig gebundene Kohlenstoffatome nehmen einen vergrösserten Raum ein, sind expandirt. So ist z. B. der Allylalkohol = $H_2C:CH.CH_2.OH$, und hat wohl die Volumconstitution:

Allylalkohol = $C_2^3H_3^3.C_1^1H_2^2.O_1^1H_1^1$ = $11 \times \overline{6.8}$ = 74.8; beob. 74.2 Thorpe, 73.9 Tollens.

Im Benzolkern, welcher mehrwerthig an einander gebundene Kohlenstoffatome enthält, nehmen die sechs Atome Kohlenstoff den Raum von acht Steren ein, unter der hypothetischen Annahme,

dass die Wasserstoffatome des Benzolkerns alle den Raum Einer Stere erfüllen. Mit dem bekannten Sechseck-Schema lässt sich dies nicht in Zusammenhang bringen. Sicher aber ist, dass das Phenyl $= C_6H_5$ mit dem Isobutyl $= C_4^1H_9^3$ völlig gleiche Raumerfüllung von 13 Steren hat. So ist z. B.:

Benzol $= (C_6H_5)^{13}.H_1^1 = 14 \times \overline{6.86} = \underline{96.0}$, wie von Kopp und Anderen beobachtet.

Phenol $= (C_6H_5)^{13}.O_1^1H_1^1 = 15 \times \overline{6.84} = \underline{102.6}$; beob. 103.0 Kopp.

Isobutylalkohol $= C_4^1H_9^3.O_1^1H_1^1 = 15 \times \overline{6.84} = \underline{102.6}$; beob. 102.3 Pierre und Puchot.

Benzoëalkohol $= (C_6H_5)^{13}.C_1^1H_2^2.O_1^1H_1^1 = 18 \times \overline{6.83} = \underline{123.0}$; beob. 122.8 Kopp.

Isoamylalkohol $= C_4^1H_9^3.C_1^1H_2^2.O_1^1H_1^1 = 18 \times \overline{6.83} = \underline{123.0}$; beob. 123.5 Kopp; 122.8 Pierre.

Bittermandelöl $= (C_6H_5)^{13}.C_1^1O_1^2.H_1^1 = 17 \times \overline{6.98} = \underline{118.6}$; beob. 118.5 Kopp.

Isoamylaldehyd $= C_4^1H_9^3.C_1^1O_1^2.H_1^1 = 17 \times \overline{6.98} = \underline{118.6}$; beob. 118.6 Kopp; 118.4 Pierre und Puchot u. s. w.

§ 16. Die einwerthigen Elemente Chlor, Brom und Jod kommen in der Regel mit den Condensationen Cl_1^3, Br_1^4 und J_1^5 vor, d. h. das Chlor hat drei, das Brom vier und das Jod fünf Steren Raumerfüllung. Die gleiche Condensation kommt dem Chlor und dem Brom auch für sich zu. Das flüssige Volum des Jods bei Kochhitze ist nicht bestimmt. So ist beispielsweise die Volumconstitution von:

Chloräthyl $= C_2^2H_5^5Cl_1^3 = 10 \times \overline{7,07} = \underline{70.7}$; beob. 71.2 Pierre.

Bromäthyl $= C_2^2H_5^5Br_1^4 = 11 \times \overline{7.13} = \underline{78.4}$; beob. 78.4 Pierre.

Jodäthyl $= C_2^2H_5^5J_1^5 = 12 \times \overline{7.17} = \underline{86.0}$; beob. 86.0 Pierre.

mit zunehmender Stere vom Chlorid zum Bromid, zum Jodid (§ 3).

§ 17. Wenn jedoch ein Doppelatom Chlor an ein Kohlenstoffatom zweiwerthig gebunden ist, so findet eine Expansion statt, die, auf das Chlor, nicht auf den Kohlenstoff bezogen, ergiebt, dass zwei solche Chloratome zusammen den Raum von sieben Steren statt von sechs Steren erfüllen. So ergiebt sich beispielsweise übereinstimmend:

Trichlormethan $= Cl_2^7.C_1^1.Cl_2^7 = 15 \times \overline{6.96} = \underline{104.4}$; beob. 104.4 Pierre; 103.7 Thorpe.

Chloroform = $H_1^1 Cl_3^3 . C_1^1 Cl_2^2 = 12 \times \overline{7.04} = \underline{84.5}$; beob. 84.5 Thorpe; 84.9 Pierre.

Trichloraldehyd (Chloral) = $C_1^1 Cl_2^2 Cl_3^3 . C_1^1 O_1^1 . H_1^1 = 15 \times \overline{7.11} = \underline{106.4}$; beob. 106.4 Thorpe u. s. w.

§ 18. Der Schwefel nimmt in seinen Verbindungen mit einwerthigen Elementen oder Radicalen den Raum von drei Steren ein. So ist z. B.

Schwefelcyanmethyl = $C_1^1 H_3^3 . S_1^3 . C_1^2 N_1^2 = 11 \times \overline{7.11} = \underline{78.2}$; beob. 78.2 Pierre.

Schwefeläthyl = $C_2^2 H_5^5 . S_1^1 . C_2^2 H_5^5 = 17 \times \overline{7.15} = \underline{121.5}$; beob. 121.5 Pierre.

Aber der an ein Kohlenstoffatom zweiwerthig gebundene Schwefel erscheint, wie der ebenso gebundene Sauerstoff, um eine Stere expandirt. Es ist wahrscheinlich

Schwefelkohlenstoff = $S_1^1 . C_1^1 . S_1^1 = 9 \times \overline{6.92} = \underline{62.3}$; beob. 62.3 Pierre; 62.1 Thorpe.

Vielleicht ist noch eine Erweiterung des Beobachtungsmaterials erforderlich, um mit Sicherheit zu entscheiden, dass an der hier stattfindenden Expansion der Kohlenstoff als solcher keinen Antheil hat.

§ 19. Die Condensation oder die Sterenzahl anderer Elemente lasse ich vorerst unberücksichtigt.

Eine Expansion der Elemente, eine Vergrösserung ihrer Sterenzahl, tritt nach dem Mitgetheilten in der Regel nur dann ein, wenn ein Element mehrwerthig an das gleiche oder an ein anderes Element gebunden erscheint. Doch auch ein Doppelatom Chlor zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebunden, weist eine Expansion nach. Auch ein mit Sauerstoff dreiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundenes Chlor scheint die Expansion auf Cl_1^1 zu haben; so im Chloracetyl und Chlorbenzoyl.

Wie viele Aufschlüsse über den Zusammenhang der Volumconstitution mit der Struktur der chemischen Verbindungen durch fernere Beobachtungen noch erwünscht bleiben mögen, das Mitgetheilte ergiebt, dass das vorhandene Beobachtungsmaterial, welches so vorzüglichen Beobachtern, wie H. Kopp, Pierre und Thorpe, zu verdanken ist, bei richtiger Würdigung schon sehr Vieles über diesen Zusammenhang klarlegt.

§ 20. Indem ich mir die nähere Begründung des übersichtlich Mitgetheilten vorbehalte, muss ich jedoch auf eine anderweite sehr merkwürdige Thatsache schon hier aufmerksam machen; es ist dies eine weitgehende und in der Regel vollkommene Uebereinstimmung

der Volumconstitution der Körper im festen und im flüssigen Zustande. Ich will dies durch einige Beispiele erläutern.

Das feste Jod ist $J_1^5 = 5 \times \overline{5.14} = \underline{25.70}$, wie beobachtet. Ebenso erscheint das flüssige Jod als J_1^5 (§ 16). Schon vor längerer Zeit habe ich dargelegt [1]), dass das Brom in seinen festen Verbindungen in der Regel als Br_1^4, das Chlor in seinen festen Verbindungen als Cl_1^3 enthalten ist. In beziehungsweise eben denselben Condensationen finden sich das Brom und Chlor flüssig für sich und in ihren Verbindungen. So ist z. B.

Festes Chlornatrium $= Na_1^2 Cl_1^3 = 5 \times \overline{5.4} = \underline{27.0}$, wie beob.

- Bromnatrium $= Na_1^2 Br_1^4 = 6 \times \overline{5.4} = \underline{32.4}$, wie beob.

Ganz analog ist für Kochhitze gemessen z. B.

Flüssiges Chlorpropyl $= C_3^3 H_7^7 Cl_1^3 = 13 \times \overline{7.05} = \underline{91.6}$; beob. 91.6 Pierre und Puchot.

- Brompropyl $= C_3^3 H_7^7 Br_1^4 = 14 \times \overline{7.16} = \underline{100.3}$; beob. 100.3 Pierre und Puchot.

§ 21. Der feste Schwefel ist rhombisch $= S_1^3 = 3 \times \overline{5.2} = \underline{15.6}$, wie beob.

- - - - monoklin $= S_1^3 = 3 \times \overline{5.4} = \underline{16.2}$, wie beob.

- - - - in der weichen Modification $= S_1^3 = 3 \times \overline{5.53} = \underline{16.59}$, wie beob.

Dem entsprechend ist der flüssige Schwefel als S_1^3 in seinen Verbindungen enthalten.

Das Cyan nimmt fest und flüssig den Raum von 4 Steren ein.

Der Stickstoff in der Salpetersäure nimmt fest und flüssig zwei Steren ein. Ein an Stickstoff gebundenes Doppelatom Wasserstoff kommt fest und flüssig auf Eine Stere condensirt vor.

§ 22. Ich habe nachgewiesen [2]), dass die Silbersalze der Fettsäurereihe für jedes zur Zusammensetzung hinzutretende CH_2 um drei Steren, entsprechend $C_1^1 H_2^2 = 3 \times \overline{5.14} = \underline{15.4}$ in ihrem Volum im festen Zustande zunehmen. Ebenso nehmen die flüssigen Verbindungen der Fettsäurereihe für jedes CH_2 um drei Steren, entsprechend $C_1^1 H_2^2 = 3 \times 7.... = \underline{21....}$ im Volum zu.

Der Sauerstoff in Verbindung mit einwerthigen Elementen hat fest und flüssig die Raumerfüllung Einer Stere; der zweiwerthig

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. 192, S. 295—304.
[2]) Diese Berichte X, 848—853 und 1871—1875.

an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff nimmt fest und flüssig den Raum von zwei Steren ein.

Für die feste Ameisensäure hat Pettersson sehr genau das Volum 32.4 bestimmt; für die feste Essigsäure das Volum 48.7. Meine theoretische Auffassung ergiebt hierfür sofort:

Feste Ameisensäure $= H_1^1 . C_1^1 O_1^2 . O_1^1 H_1^1 = C_1^1 H_2^2 O_3^3 = 6 \times \overline{5.4}$
$= 32.4$, wie beob.

Essigsäure $= C_1^1 H_3^3 . C_1^1 O_1^2 . O_1^1 H_1^1 = C_2^2 H_4^4 O_3^3 = 9 \times \overline{5.4}$
$= 48.6$, wie beob.

Mit der gleichen Volumconstitution und meist auch mit der nämlichen Stere $\overline{5.4}$ ergeben sich die Formiate und Acetate, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Ganz entsprechend ist bei Kochhitze:

Flüssige Ameisensäure $= H_1^1 . C_1^1 O_1^2 . O_1^1 H_1^1 = C_1^1 H_2^2 O_3^3$
$= 6 \times \overline{6.97} = 41.8$; beob. 41.8 Kopp.

Essigsäure $= C_1^1 H_3^3 . C_1^1 O_1^2 . O_1^1 H_1^1 = C_2^2 H_4^4 O_3^3$
$= 9 \times \overline{7.04} = 63.4$; beob. 63.4 Kopp.

§ 23. Die festen Silbersalze der Fettsäurereihe haben die Stere $\overline{5.14}$, welche dem Kohlenstoff und auch dem metallischen Silber entspricht, und enthalten das letztere mit seinem Metallvolum als $Ag_1^2 = 2 \times \overline{5.14} = 10.28$, wie für Silber beobachtet. Ihre Volumconstitution habe ich[1]) dargelegt als gegeben durch die Formeln:

Silberacetat $= C_2^2 H_3^3 Ag_1^2 O_3^3 = 10 \times \overline{5.14} = 51.4$; beob. 51.3 bis 51.4 Schröder.

Silberpropionat $= C_3^3 H_5^5 A_1^2 O_3^3 = 13 \times \overline{5.14} = 66.8$; beob. 66.7 Schröder.

Silberbutyrat $= C_4^4 H_7^7 Ag_1^2 O_2^3 = 16 \times \overline{5.14} = 82.2$; beob. 82.9 Schröder u. s. w.

Ganz ebenso sind die flüssigen Aetherarten constituirt, nur stehen in denselben überall an der Stelle des Silbers die Alkoholradicale Methyl $= C_1^1 H_3^3$, Aethyl $= C_2^2 H_5^5$ u. s. f. und es ist z. B.

Essigsaures Aethyl $= C_2^2 H_3^3 . C_2^2 H_5^5 . O_2^3 = 15 \times \overline{7.16} = 107.4$; beob. 107.4 Kopp.

Isobuttersaures Aethyl $= C_4^4 H_7^7 . C_3^3 H_5^5 . O_2^3$
$= 21 \times \overline{7.13} = 149.7$; beob. 149.7 Kopp.
$= 21 \times \overline{7.23} = 151.9$; beob. 151.9 Pierre und Puchot.

u. s. w.

[1]) Diese Berichte X, S. 848—853 und S. 1871—1875.

Diese Beispiele einer weitreichenden Uebereinstimmung der Volumconstitution fester und flüssiger Verbindungen mögen hier vorerst genügen. Ihre weitere Entwicklung, namentlich auch in Bezug auf die aromatischen Körper, muss ich mir vorbehalten.

Ganz verschiedene und von einander unabhängige Wege haben mich bei der Untersuchung der Volume fester und flüssiger Körper zu diesen übereinstimmenden Formeln geführt. Ich darf darin wohl eine, zwar von vornherein durchaus nicht erwartete, aber um so werthvollere Bürgschaft für die Richtigkeit meiner theoretischen Auffassung erkennen.

Karlsruhe, den 22. Juli 1880.

---

381. G. A. Barbaglia und P. Gucci: Einwirkung des Chlors auf den Diisopropylketon.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Wenn trocknes Chlor in trocknes und durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gut gekühltes Diisopropylketon eingeleitet wird, so absorbirt diese Flüssigkeit das Gas vollständig und färbt sich nach einigen Stunden gelblich. Wenn man nun nach Zusatz von Wasser die Flüssigkeit mit Marmor neutralisirt, filtrirt, durch Calciumchlorid trocknet und dann destillirt, so findet man, dass sich der grösste Theil des Diisopropylketons in Monochlorderivat verwandelt hat.

Dieses Derivat destillirt bei 141—142° C. und besitzt einen angenehmen Geruch, der an eine Mischung von Campher und Terpentin erinnert. Der Körper, den man durch diese Darstellungsweise erhält, hat die Formel $C_7 H_{13} ClO$, welche durch die Elementaranalyse bestätigt wurde:

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	56.565	56.48
H_{13}	13	8.754	8.99
Cl	35.5	23.906	23.25.

Der Körper ist also Monochlordiisopropylketon.

Um den Diisopropylketon weiter zu chloriren, ist es gut, wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser stellt. Natürlich muss man das Chlor längere Zeit einwirken lassen.

Darauf neutralisirten wir die Flüssigkeit durch Wasser und Marmor, trockneten und destillirten sie. Bei 175—176° C. erhielten wir eine Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch.

Die Resultate der Elementaranalyse führten zu der Formel $C_7 H_{12} Cl_2 O$.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	45.90	45.89
H_{12}	12	6.50	6.59
Cl_2	71	38.79	38.27.

Damit erwies sich die betreffende Verbindung als Dichlordiisopropylketon.

Um eine grössere Anzahl Wasserstoffatome durch Chlor zu ersetzen, ist es nothwendig, das Chlor auf die Dämpfe des Diisopropylketon, welcher in einer Retorte mit Kühlapparat enthalten ist, wirken zu lassen.

Wenn die Flüssigkeit eine schwärzliche Farbe angenommen hat, muss man den Chlorstrom anhalten und die Flüssigkeit schnell, ebenso wie die anderen Chlorsubstitutionsderivate, mittelst Wasser und Marmor neutralisiren und sie einigemal einer fraktionirten Destillation unterwerfen. Die Flüssigkeit beginnt ungefähr bei 190° C. zu destilliren und bis 250° C. entwickelt sie eine grosse Menge Chlorwasserstoffsäure.

Der Theil, den man bei 228 — 229° C. (bei welcher Temperatur das Thermometer mehr Beständigkeit zeigt) erhält, ist eine farblose Flüssigkeit, die aber nach einigen Tagen einen schwärzlichen Anflug erhält, und dies kommt sehr wahrscheinlich daher, dass ein Theil des Ketons resinificirt. Sie hat einen starken, durchdringenden, zum Husten reizenden Geruch. Doch wenn die Dämpfe mit viel Luft vermischt sind, erinnert er etwas an den des Terpentins.

Die Resultate der Elementaranalyse führten zu der Formel $C_7H_{11}Cl_3O$.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	38.63	38.63
H_{11}	11	5.05	5.06
Cl_3	106.5	48.47	48.96.

Der Körper ist also Trichlordiisopropylketon.

Wir haben versucht das Chlor im Ueberschuss auf die Dämpfe des Diisopropylketons einwirken zu lassen, um das Tetrachlor- und andere höher chlorirte Derivate zu erhalten, aber bis jetzt ist es uns nicht gelungen, weil bei einem gewissen Punkte die ganze Masse verharzt. Wir setzen diese Versuche indessen fort und werden bei günstigen Resultaten später darüber berichten [1]).

Pisa, chem. Universitätslaboratorium.

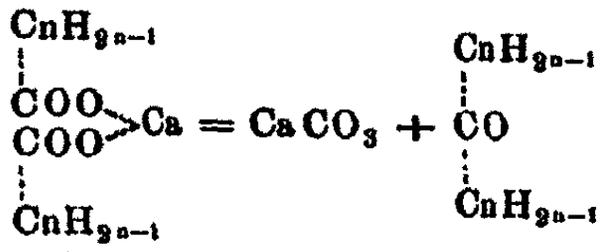
---

[1]) Die ausführliche Beschreibung dieser drei Arbeiten wird in der nächsten Lieferung der Gazzetta chimica italiana erscheinen.

382. G. A. Barbaglia u. P. Gucci: Ueber die trockne Destillation des isobuttersauren Calciums.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Es ist bekannt, dass, wenn man die organischen Salze der trocknen Destillation unterzieht, sie sich nicht nur der allgemeinen Gleichung gemäss:



zersetzen, sondern bei dieser fundamentalen Zersetzung resultiren andere, welche wir zum Unterschied von den ersteren secundäre nennen wollen und welche aus zufälligen Ursachen meistens von der Art der Behandlung abhängig und, unserer Beurtheilung nach, um so complicirter und zahlreicher sind, je höher die Zahl der Kohlenstoffatome in dem Moleküle des Salzes sind.

Im verflossenen und in diesem Jahre haben wir verschiedene Kilogramme Calciumisobutirat destillirt, um den Disopropylketon zu gewinnen, und während dieser Operation beobachtet, dass die Quantität des Produktes immer gering ist und nie den dritten Theil des ganzen Destillats übersteigt.

Von 2 k isobuttersauren Kalks, welcher von schwach alkalischer Reaktion und vollständig trocken war, erhielten wir ungefähr 700 g Destillat, welches sich in zwei Schichten trennte. Die untere (110 g) war Wasser, die obere (580 g) war eine Mischung von verschiedenen Körpern, fluorescent und hatte eine rothbraune Farbe.

Diese letztgenannte Flüssigkeit wurde erst durch Calciumchlorid getrocknet und dann einer fraktionirten Destillation unterzogen.

Von 55° — 70° C. erhielten wir eine Flüssigkeit von Isobutylaldehydgeruch, die mit Natriumbisulfit krystallisirte. — Die Krystalle wurden durch Aether gereinigt, dann einige Tage in einen Trockenapparat gelegt. Eine Natriumbestimmung dieser Krystalle bewies, dass sie eine Verbindung des Isobutylaldehyds mit Natriumbisulfit sind.

	Berechnet	Gefunden	
Na	13.069 pCt.	12.97	12.989 pCt.

Auch Popoff [1]) hat in dem Produkte der Destillation calciumisobutylsauren Isobutylaldehyd gefunden.

Bei 105°—106° C. gewannen wir eine wasserhelle Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Sie besitzt keine alkoholische Eigenschaft und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit.

[1]) Diese Berichte VI, 1255.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, die der Formel $C_6H_{12}O$ entsprechen:

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	72.00 pCt.	71.65 pCt.
H_{12}	12	12.00 -	12.01 -

Dieser Körper entspricht, seinen physikalischen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach, dem Pinakolin und dem Keton, welches Buttlerow [1]) dargestellt hat, indem er das Trimethylchloracetyl auf Zinkmethyl wirken liess und das Produkt durch Wasser zersetzte, wonach es Methylpseudobutylketon genannt wird.

Die früher von 130°—165° C. destillirende Flüssigkeit wurde noch dreimal der Destillation unterzogen und bemerkten wir hierbei, dass bei 150°—155° C. die Hauptmenge der Flüssigkeit überging. Das hierbei aufgefangene Produkt besass Pfeffermünzgeruch und zeigte saure Reaktion. Infolgedessen vermuthen wir, dass es Isobuttersäure mit einem anderen Körper vermischt sei. Wir neutralisirten die Säure mit Barytwasser. Die wässrige Lösung, von der Oelschichtung getrennt, wurde auf dem Wasserbade verdunstet und die Krystalle, die sich daraus später absetzten, getrocknet und analysirt. — Die Resultate dieser Analyse zeigten, dass sie aus isobuttersaurem Baryum bestehen.

	Berechnet	Gefunden
Ba	44.05 pCt.	43.75 pCt.

Die erwähnte Oelschicht wurde über Chlorcalcium getrocknet; der grösste Theil davon destillirte bei 150°—152°. Die bei dieser Temperatur aufgefangene Flüssigkeit ist ganz neutral, hat einen äusserst angenehmen, lieblichen, pfeffermünzartigen Geruch. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_7H_{12}O$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	75.01 pCt.	74.74	74.97	74.89 pCt.
H_{12}	12	10.71 -	11.03	11.31	11.16 -

Demnach glauben wir bestimmt erklären zu können, dass bei der trocknen Destillation des Calciumisobutyrats drei Körper entstehen, welche der empirischen Formel nach homolog erscheinen, C_4H_8O —$C_6H_{12}O$.$C_7H_{14}O$, es aber in Wahrheit nicht sind, weil der erstere Körper Isobutylaldehyd ist, der zweite mit dem Methylpseudoketon von Buttlerow übereinstimmt und der dritte Diisopropylketon ist. Ausserdem bilden sich noch Wasser, Isobuttersäure und ein Körper, der durch die empirische Formel $C_7H_{12}O$ ausgedrückt wird.

Pisa. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

[1]) Diese Berichte VII, 729.

383. G. A. Barbaglia: Ueber den Sulfovaleraldehyd.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Schon Adolph Schroeder [1]) hat, in Verfolgung der interessanten von Hrn. Prof. A. W. Hofmann [2]) entdeckten Darstellungsmethode des Sulfaldehyds der Methyl- und Aethylreihe, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeraldehyd einen festen, weissen Körper erhalten, der unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist. Er krystallisirt aus heissem Aether in schneeweissen, asbestartigen Formen. Sein Schmelzpunkt ist 69° C. Er besitzt einen ausserordentlich widerlichen, hartnäckig anhaftenden Geruch.

Es ist mir gelungen einen flüssigen Sulfovaleraldehyd zu erhalten, indem ich in zugeschmolzenen Röhren 10 Theile Schwefel mit 25 Theile Valeraldehyd (Siedepunkt 92—93°) bei 250° C. zehn Stunden lang erhitzte. Die erhaltene Flüssigkeit ist von lebhaft rother Farbe. Als ich sie einer fraktionnirten Destillation unterwarf, bemerkte ich, dass sie aus einer Mischung von verschiedenen Körpern bestand, unter denen ich Sulfovaleraldehyd und Valeriansäure fand.

Wurde der Sulfovaleraldehyd durch Aetzbaryt gereinigt, so entstand eine klare, wasserhelle, äusserst widerlich riechende Flüssigkeit. Mit Luft vermischt erinnerte der Geruch sehr an den der Zwiebel. Siedepunkt 114—115° C. Er hat selbst bei gewöhnlicher Temperatur grosse Neigung sich zu verflüchtigen. Er ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, die der Formel $C_5H_{10}S$ entsprechen.

		Theorie	Versuch	
C_5	60	58.826	58.604	58.80
H_{10}	10	9.802	10.170	10.38
S	32	31.372	30.993	30.99.

Ich habe die Valeriansäure in der von 170—178° C. destillirenden Flüssigkeit beobachtet und ihre Zusammensetzung durch die Elementaranalyse der Flüssigkeit und des Baryumsalzes festgestellt.

Die Entstehung dieses Sulfovaleraldehyds ist also der des Sulfoaldehyds von Schröder ähnlich, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$C_5H_{10}O + H_2S = C_5H_{10}S + H_2O$$
$$4C_5H_{10}O + S_2 = 2C_5H_{10}S + 2C_5H_{10}O_2.$$

In beiden Fällen ersetzt der Schwefel den Sauerstoff des Aldehyds, welcher im ersten Falle sich in Wasser, im zweiten in Valeriansäure verwandelt.

Pisa, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte IV, 402.
[2]) Diese Berichte III, 152, 584.

384. C. Liebermann und S. Natanson: Ueber das Para- und Orthotolylsulfurethan.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem [1]) hat der Eine von uns nachgewiesen, dass dem Phenylsulfurethan eine andere, als die ihm bisher zugeschriebene Formel: $C_6H_5 - N = C\begin{matrix}\diagup S \\ \diagdown H \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ entweder selbst, oder doch in seinen Derivaten zukommt. Dieser Nachweis beruhte darauf, dass am Phenylsulfurethan eine schwache Säurenatur deutlich erkannt werden konnte, welche diese Substanz befähigt, sich in Alkalien und in Barytwasser zu lösen und Salze zu bilden, von denen das Silber- $C_6H_5 - N = C\begin{matrix}\diagup SAg \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$, Blei-$C_6H_5 - N = C\begin{matrix}\diagup Spb \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ und ein Quecksilberdoppelsalz, sowie der Aethyl- und Methyläther,

$$C_6H_5 - N = C\begin{matrix}\diagup SC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5 - N = C\begin{matrix}\diagup SCH_3 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix},$$

dargestellt wurden. Diese Letzteren endlich hatten durch ihren Zerfall mit Schwefelsäure, wobei Thiokohlensäureäther und Anilin entstehen, und mit Ammoniak, Anilin u. A., wobei sich Merkaptan bildet den Beweis für die obigen Formeln geliefert, in denen die Metallatome der Salze und die Alkylradikale der Aether mit Schwefel verbunden erscheinen.

Zur weiteren Bestätigung dieser Constitution des Phenylsulfurethans haben wir noch das

Phenylurethansulfür, $C_6H_5N = C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown S - S - C = NC_6H_5 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$,

dargestellt. Es entsteht sehr leicht, wenn Phenylsulfurethansilber mit warmer alkoholischer Jodlösung übergossen wird, unter Entfärbung der letzteren und Abscheidung von Jodsilber. Das Verhältniss der reagirenden Substanzen entsprach genau der Gleichung:

$$2\,C_6H_5 - N = C\begin{matrix}\diagup SAg \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + J_2 = 2\,AgJ + C_6H_5N = C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown S - S - C = NC_6H_5 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$$

Die neue Substanz krystallisirt aus dem alkoholischen Filtrat beim Verdunsten in hübschen, farblosen, rhombischen Prismen, welche bei 102° schmelzen.

[1]) Diese Berichte XIII, 682.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2S_2$
C	59.51 pCt.	60.00 pCt.
H	5.70 -	5.56 -
S	18.13 -	17.77 - .

Vor allen Dingen musste uns daran liegen, an einigen homologen Sulfurethanen die in der Phenylreihe gemachten Erfahrungen zu bestätigen. Diese Versuche sind von uns in der Para- und Orthotolylreihe ausgeführt worden und haben genau dieselben Resultate wie in der Phenylreihe ergeben.

Paratolylsulfurethan, $C_7H_7 \cdots N \cdots C\begin{matrix}SH\\OC_2H_7\end{matrix}$.

Diese bisher noch nicht dargestellte Verbindung wurde in der üblichen Weise aus Paratolylsenföl gewonnen. Das Letztere bereitet man, wenn es sich um kleine Mengen handelt, wohl besser als nach der Vorschrift von Lachmann [1]), in der Weise, dass man Tolylsulfoharnstoff (5—6 g) mit der 4—5fachen Menge verdünnter Schwefelsäure ($2H_2SO_4$ auf $5H_2O$) 5—6 Stunden im Rohr auf 160° erwärmt. Man erhält so fast 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. In derselben Weise wird auch das Orthotolylsenföl am besten dargestellt. Das Paratolylsulfurethan entsteht leicht beim Erhitzen von 3 Th. Tolylsenföl mit 4 Th. absol. Alkohol bei 130°. Es bildet schöne, farblose, wasserklare Krystalle. Es schmilzt bei 87°.

Die sehr schönen Krystalle dieser Verbindung hat Hr. Dr. Arzruni zu messen gütigst übernommen, und wird der Eine von uns (N.) die Messungsergebnisse später in seiner Dissertation mittheilen.

	Gefunden	Berechnet
N	7.34 pCt.	7.17 pCt.

Orthotolylsulfurethan, $C_7H_7N \cdots C\begin{matrix}SH\\OC_2H_5\end{matrix}$.

Dasselbe bildet ein Oel, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt.

	Gefunden	Berechnet
C	61.23 pCt.	61.53 pCt.
H	6.98 -	6.66 -
N	7.34 -	7.17 - .

Beide Tolylsulfurethane sind in verdünntem, kaltem Alkali schon in der Kälte löslich, wenn sie zuvor sehr fein gerieben worden sind; ebenso lösen sie sich in warmem Barytwasser und fallen aus diesen Lösungen beim Ansäuern in weissen, krystallinischen Flocken aus.

Die alkoholischen Lösungen beider Tolylsulfurethane geben auf Zusatz ammoniakalischer Silberlösung weisse Silberfällungen. Dabei

[1]) Inaug.-Dissert. Göttingen.

fällen sich äquivalente Mengen des Sulfurethans und der Silberlösung gegenseitig gerade aus. Man hält aber am besten das Urethan in geringem Ueberschuss, um einer späteren Zersetzung des Silbersalzes am Licht vorzubeugen.

Paratolylsulfurethansilber, $C_7H_7N = C<^{SAg}_{OC_2H_5}$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	36.12 pCt.	35.76 pCt.

Orthotolylsulfurethansilber, $C_7H_7N = C<^{SAg}_{OC_2H_5}$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	35.96 pCt.	35.76 pCt.

Die Aether der Tolylsulfurethane lassen sich auch hier sehr leicht rein erhalten, wenn man die obigen Silbersalze mit einer ätherischen Lösung der Alkyljodüre längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr bei 100° digerirt, den Rohrinhalt filtrirt und den zur Lösung angewandten Aether sowie das überschüssige Jodür auf dem Wasserbade verjagt. Die Methyl- und Aethyläther sind Oele, welche über 250° nicht ganz ohne Zersetzung destilliren.

Paratolylsulfurethanmethyläther, $C_7H_7N = C<^{SCH_3}_{OC_2H_5}$.

	Gefunden	Berechnet
C	62.87 pCt.	63.15 pCt.
H	7.39 -	7.18 - .

Paratolylsulfurethanäthyläther, $C_7H_7N = C<^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.37 pCt.	64.58 pCt.
H	8.00 -	7.62 - .

Orthotolylsulfurethanmethyläther, $C_7H_7N = C<^{SCH_3}_{OC_2H_5}$.

	Gefunden	Berechnet
C	72.94 pCt.	63.15 pCt.
H	7.03 -	7.18 - .

Orthotolylsulfurethanäthyläther, $C_7H_7N = C<^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.41 pCt.	64.58 pCt.
H	7.82 -	7.62 - .

Die Aether können auch wie in der Phenylreihe durch Kochen des Tolylsulfurethans mit verdünnter Natronlauge und Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflusskühler dargestellt werden. Dieser Weg empfiehlt sich, wo es sich um grössere Mengen derselben handelt. Sie werden dabei

indessen nicht leicht ebenso rein wie aus den Silbersalzen gewonnen, namentlich zerfallen sie bei zu lange fortgesetztem Kochen theilweise wieder unter Entweichen von Merkaptan und Bildung von Krystallen, welche wohl Ditolylharnstoff sind, da sie schwefelfrei sind und den für Ditolylharnstoff angegebenen Schmelzpunkt 250° besitzen. Dieselbe Zersetzung erleiden die Sulfurethanäther auch theilweise bei der Destillation.

Die Zersetzungsprodukte der Tolylsulfurethanäther haben wir nur an der Paraverbindung eingehender studirt. Paratolylsulfurethanäthyläther lieferte bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin auf 150° Merkaptan, das durch sein Blei- und Quecksilbersalz nachgewiesen wurde. Paratolylsulfurethan lieferte unter denselben Umständen Schwefelwasserstoff.

Als Paratolylsulfurethanäther mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° erhitzt wurde, bildete sich einmal neben Thiokohlensäureäther und schwefelsaurem Toluidin auch Schwefelwasserstoff. Ein zweites Mal wurde der Process vorsichtiger geleitet. 7 g Paratolylsulfurethanäther wurden mit 35 g 40procentiger Schwefelsäure 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrs war die ganze wässrige Flüssigkeit zu einem langfasrigen Krystallbrei von schwefelsaurem Paratoluidin erstarrt, auf dem eine Oelschicht schwamm. Schwefelwasserstoff war nur in sehr unbedeutendem Maasse im Rohr enthalten. Die Oelschicht wurde abgehoben und fraktionirt. Der Hauptmenge nach ging sie bei 156°, dem Siedepunkt des Thiokohlensäureäthers, über, der Rest bis 159°. Die Analyse und Dampfdichte der bei 156° siedenden Verbindung bestätigten sie als Thiokohlensäureäther.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}SO_2$
C	44.67 pCt.	44.77 pCt.
H	7.66 -	7.46 -
Dampfdichte	4.48 -	4.63 - .

Die Krystalle und die im Rohr befindliche, wässrige Lösung wurden mit Wasser aufgenommen und mit Alkali zersetzt. Die abgeschiedene Base erwies sich ihren Eigenschaften nach als Paratoluidin; sie wurde in die Acetverbindung verwandelt, welche, wie für Acetparatoluidin angegeben ist, bei 147° schmolz und bei der Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	72.44 pCt.	72.48 pCt.
H	7.51 -	7.38 - .

Die Zersetzung des Paratolylsulfurethans und dessen Constitution ergeben sich daher aus der Gleichung:

$$C_7H_7N \cdots C\langle^{SC_2H_5}_{OC_2H_5} + H_2O = C_7H_9N + CO\langle^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}.$$

Diese Gleichung ist der früher für das Phenylderivat gegebenen vollständig analog. —

Der Eine von uns (N.) hat auch begonnen die Metaverbindung in gleicher Richtung zu untersuchen, und wird die näheren Details in seiner Dissertation mittheilen.

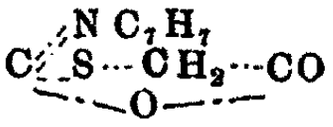
Berlin, Organisches Laborat. der Königl. Techn. Hochschule.

---

385. M. Völtzkow: Ueber Phenyl- und Tolylsenfölglycolide.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 22. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

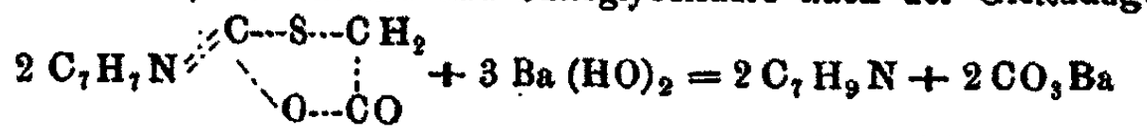
Um die Beobachtung, welche früher Liebermann und ich[1]) über die Bildung und Constitution des Phenylsenfölglycolids mitgetheilt haben, zu verallgemeinern, habe ich dieselben Versuche seitdem in der Tolylreihe angestellt.

Paratolylsenfölglycolid 

entsteht analog der Phenylverbindung, wenn man Paratolylsenföl mit Monochloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° im geschlossenen Rohr erhitzt. Die gewonnene Krystallmasse wurde durch Eingiessen in Wasser von der überschüssigen Monochloressigsäure befreit, auf unglasirtes Porcellan gestrichen und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. So gereinigt, stellt die Verbindung je nach der Concentration der Lösung, aus der sie krystallisirte, kleine Blättchen oder Nadeln dar, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich sind und bei 162° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_2SN$
C	58.79 pCt.	57.97 pCt.
H	4.29 -	4.35 -
N	7.07 -	6.76 - .

Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt sich die Verbindung in Paratoluidin, Kohlensäure und Sulfoglycolsäure nach der Gleichung:



wodurch auch für das Paratolylsenfölglycolid die analoge Constitution wie für die Phenylverbindung, nämlich die Bindung des Restes

[1]) Diese Berichte XIII, 276.

— CH_2CO an Schwefel nachgewiesen ist. Das Kochen mit Barytwasser behufs Erlangung der Spaltungsprodukte darf nicht allzu lange fortgesetzt werden, da sich sonst auch die Sulfoglycolsäure zum Theil weiter zerlegt.

Um die obige Spaltungsgleichung quantitativ zu prüfen, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Drei Gewichtstheile Barythydrat und ein Gewichtstheil Paratolylsenfölglycolid wurden mit Wasser eine halbe Stunde gekocht, der Niederschlag, welcher aus Paratoluidin und kohlensaurem Baryt bestand, abfiltrirt, durch das Filtrat Kohlensäure geleitet, der Ueberschuss der Kohlensäure durch Kochen verjagt und vom kohlensauren Baryt abfiltrirt. Im Filtrate wurde das an Sulfoglycolsäure gebundene Baryum durch Schwefelsäure gefällt und gewogen. 0.5548 g Paratolylsenfölglycolid gaben dabei 0.311 g Baryumsulfat, entsprechend 0.552 g Glycolid, d. h. 101 pCt. Aus dem Filtrat vom Baryumsulfat kann man bei diesem Verfahren die Sulfoglycolsäure noch in der Form ihres sehr charakteristischen Quecksilbersalzes darstellen.

Orthotolylsenfölglycolid $C_7H_7N = C\langle\!\!\begin{smallmatrix} \cdots S\cdots CH_2 \\ O\cdots CO \end{smallmatrix}$

wie die Paraverbindung dargestellt, bildet weisse, schön glänzende Nadeln, die ebenso wie die Paraverbindung gereinigt bei 120° schmelzen und in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich sind. Es zerlegt sich in gleicher Weise wie die Paraverbindung mit Barytwasser gekocht in Orthotoluidin, Kohlensäure und Sulfoglycolsäure.

Erhitzt man Phenyl- oder Tolylsenföl ohne Zusatz von Alkohol oder Aether mit Monochloressigsäure, so bilden sich die Glycolide nicht, vielmehr entstehen dabei äusserlich zwar den Glycoliden ähnliche aus Wasser krystallisirende, aber chlorhaltige Verbindungen, welche keinen Schwefel enthalten. Ihre Analysen entsprechen nahezu den Formeln: C_8H_8NOCl für die Phenyl- und $C_9H_{10}NOCl$ für die Tolylverbindung, doch bedürfen sie noch der weiteren Aufklärung.

Berlin. Org. Laboratorium d. technischen Hochschule.

---

386. E. Bamberger: Ueber Guanylsulfoharnstoff und einige Guanylguanidine.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Sowohl die von Rathke unter dem Namen des Thiodicyandiamins [1]) beschriebene Verbindung

[1]) Diese Berichte XI, 962.

$NH_2 \cdots CS \cdots NH \cdots C(=NH)(NH_2)$,

wie das dreifach phenylirte Substitutionsprodukt,

$NHC_6H_5 \cdots CS \cdots NC_6H_5 \cdots C(=NHC_6H_5)(NH_2)$ [1],

sind zweifellos substituirte Schwefelharnstoffe, so dass es sich empfiehlt, dies auch in der Nomenklatur anzudeuten, um so mehr, als ich einige andere Verbindungen desselben Typus dargestellt habe, die sich unter Beibehaltung der Rathke'schen Namen schwer durch die Bezeichnungsweise zusammenfassen lassen. Das Thiodicyandiamin möchte ich — indem ich die an Stickstoff gebundene Gruppe $C(=NH)(NH_2)$ unter dem Namen Guanyl zusammenfasse — Guanylsulfoharnstoff, die zweite Verbindung Phenylguanyldiphenylsulfoharnstoff nennen. Ich habe nun einige dieser guanylirten Schwefelharnstoffe näher untersucht und zwar am Monophenylguanylsulfoharnstoff.

Guanylphenylsulfoharnstoff.

Durch Digestion von 2 Theilen Guanidincarbonat mit 3 Theilen Phenylsenföl bei 100° erhält man ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt, aus welchem Alkohol den gesuchten Körper auszieht; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist derselbe weiss und rein; wie erwartet, ist seine Zusammensetzung: $C_8SN_4H_{10}$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	49.48 pCt.	49.44	— pCt.
S	16.49 -	16.27	16.96 -
N_4	28.86 -	29.06	— -
H_{10}	5.17 -	5.87	— -

Der Körper ist leicht in Alkohol mit alkalischer Reaktion löslich. Die Krystalle sind luftbeständig, selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° unveränderlich; zwischen 175° — 176° schmelzen sie zu einer weingelben Flüssigkeit; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Verbreitung des stechenden Phenylsenfölgeruchs. Nach den Messungen des Hrn. Arzruni (welche später ausführlicher mitgetheilt werden) gehören dieselben dem monoklinen System an; sie sind wasserhell, stark glänzend und von auffälligem Lichtbrechungsvermögen.

Der Guanylphenylsulfoharnstoff ist eine Base, welche sich leicht in Säuren auflöst, indem sie sich mit einem Molekül einbasischer Säuren verbindet.

Das Chlorid entspricht der Formel: $C_8SN_4H_{10}, HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.4 pCt.	15.57 pCt.

[1]) Diese Berichte XII, 774.

Es krystallisirt in centimeterlangen, seideglänzenden Nadeln und ist in Alkohol löslicher als in Wasser; die wässerige Lösung entwickelt beim Erwärmen Schwefelwasserstoff; Platinchlorid bringt einen gelben, Kupfervitriol einen schmutzig violetten Niederschlag hervor, welcher sich beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, unter Abscheidung von Kupfersulfid schwärzt.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermengen alkoholischer Lösungen des Guanylphenylsulfoharnstoffs und von Pikrinsäure in gelben, verfilzten Nädelchen ab, welchen die Formel zukommt:

$$C_8\,SN_4\,H_{10}\,,\,C_6\,H_2\,(NO_2)_3\,OH.$$

	Berechnet	Gefunden
C	39.71 pCt.	39.64 pCt.

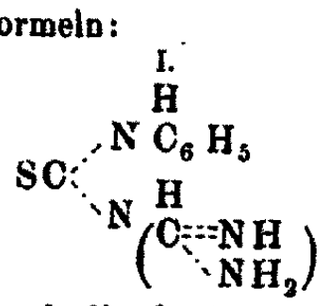
Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Das Oxalat setzt sich nach kurzer Zeit aus dem Gemenge alkoholischer Harnstoff- und Oxalsäurelösungen in weissen, glänzenden Schüppchen ab.

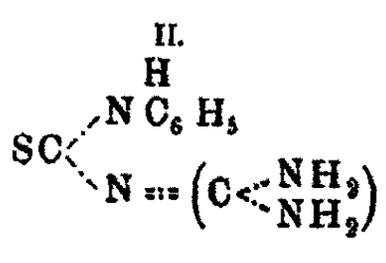
Das Sulfat krystallisirt in Form perlmutterglänzender Blättchen, wenn man die Lösung der Base in heisser, verdünnter Schwefelsäure erkalten lässt; die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Absonderung eines gelben Pulvers, welches übrigens durch Alkohol — worin es unlöslich ist — von den weissen Krystallen des Sulfats trennbar ist.

Die Base ist offenbar ein Schwefelharnstoff, in welchem ein Guanidinrest die Stelle eines Amids einnimmt. Es kommt ihr eine der beiden Formeln:

I.



II.



zu, wie auch die Spaltung mit Salzsäure zeigt, welche sie bei 185° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und wahrscheinlich Guanidin [1]) zerlegt. Zwischen beiden Formeln wird sich wohl durch eine Nitrosoverbindung entscheiden lassen, die ich schon, wenn auch noch nicht rein, in Händen gehabt habe.

Phenylguanylguanidin.

Der Guanylphenylsulfoharnstoff wird durch Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Quecksilberchlorid, Silbernitrat u. A. in der Hitze sofort entschwefelt; durch alkoholische Silberlösung sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von Ammoniak quantitativ [2]); die oben angeführten

[1]) Guanidin war leider bei den geringen, zu Gebote stehenden Mengen und dem Mangel an charakteristischen Reaktionen nicht nachweisbar.

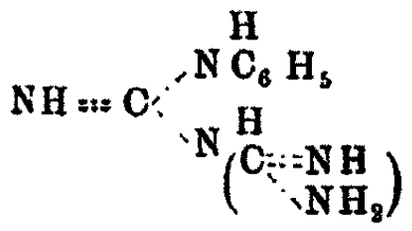
[2]) Vgl. diese Berichte XII, 775.

Schwefelbestimmungen sind mit heissem, alkoholischem Silbernitrat ausgeführt, I. in nicht ammoniakalischer, II. in ammoniakalischer Lösung.

Entschwefelt man mit Silbernitrat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung und entfernt das überschüssige Silber aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff, so erhält man aus dem Filtrat weisse, schwefelfreie Krystalle von der Formel: $C_8 N_6 H_{12} O_3$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	40 pCt.	40.28	40.37	39.88 pCt.
H	5 -	5.3	5.35	5.31 -
N	35 -	35.13	—	— -

Die Stickoxydreaktion kennzeichnet sie als Nitrat; ihrer Bildung gemäss sind sie als das salpetersaure Salz eines Phenylguanylguanidins aufzufassen, als:



Die Krystalle schmelzen zwischen 208 und 209° und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol; in der wässerigen Lösung bringt Ammoniak keine, Natronlauge eine flockige, bald krystallinisch werdende, weisse Fällung hervor; es gelingt nicht den Niederschlag durch Filtration in reinem Zustande zu isoliren, da seine leichte Löslichkeit das Auswaschen der Lauge verbietet.

Nimmt man die Entschweflung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung vor, so gewinnt man aus der schwefelfreien Lösung weisse, starkglänzende Prismen von bedeutender Lichtbrechung; sie sind das salzsaure Salz von der Formel: $C_8 N_5 H_{11}, HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.63 pCt.	16.62 pCt.

Versetzt man die Lösung der in Alkohol und Wasser leicht löslichen Krystalle mit äquivalenten Mengen Silbersulfat, so erhält man das Sulfat des Phenylguanylguanidins in weissen, sogleich analysenreinen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
S	7.08 pCt.	7.08 pCt.

Durch Schütteln der Lösung des Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man die Base $C_8 N_5 H_{11}$ [1]), welche aus der alkoholischen Lösung sich im Vacuum über Schwefelsäure in Gestalt

[1]) Diese Base ist das Phenylsubstitut des von Rathke auf anderem Wege erhaltenen Biguanids; die oben angeführte Bildungsweise bestätigt die Rathke'sche Formel, vgl. diese Berichte XII, 776.

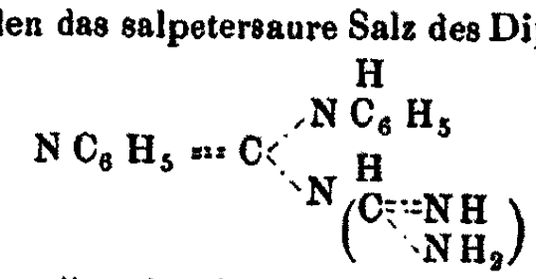
weisser Blättchen abscheidet; sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die wässerige Lösung wird durch Natronlauge gefällt; da sie begierig Kohlensäure anzieht, wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Diphenylguanylguanidin.

Führt man die Entschweflung des Guanylphenylsulfoharnstoffs bei Gegenwart von Anilin aus, so erhält man aus der tiefrothbraun gefärbten Lösung (aus der zuvor, wie oben, überschüssiges Silber entfernt ist) grau gefärbte Krystalle, welche mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt in Gestalt glänzend weisser Nädelchen von blumenkohlartiger Gruppirung erhalten werden. Ihre Formel ist: $C_{14}N_6H_{16}O_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	53.16 pCt.	52.9 pCt.
H	5.06 -	5.45 -
N	26.58 -	26.44 -

Sie stellen das salpetersaure Salz des Diphenylguanylguanidins dar:



Die Krystalle schmelzen bei 231° unter Braunfärbung und lösen sich in Wasser und Alkohol leicht auf; ihre wässerige Lösung wird durch Natronlauge weiss gefällt; der Niederschlag, welcher die Base selbst darstellt, löst sich anfangs auf, bleibt aber bei Zusatz von mehr Natronlauge bestehen; er ist in Alkohol löslicher als in Wasser, reagirt alkalisch und ist luftbeständig.

Mit der Darstellung eines Biguanylphenylguanidins und der des Guanylphenylharnstoffs bin ich noch beschäftigt.

Berlin, organ. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

---

387. C. Liebermann und L. Lindemann: Ueber Verbindungen des Anthracens mit Oxydationsstufen des Stickstoffs.

(Eingegangen am 26. Juni; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Vielfache Versuche, welche angestellt worden sind, um Nitroprodukte des Anthracens zu erhalten, haben nicht zu diesem Ziele geführt, weil sich das Anthracen dabei entweder sogleich zu nicht weiter veränderlichem Anthrachinon oxydirt, oder sofort Nitrosubstitu-

tionsprodukte des Anthrachinons liefert. In anderen Fällen erhält man nur harzige Substanzen, ohne dass es gelingt einen reinen Körper abzuscheiden; und doch ist die Gewinnung der Nitroprodukte des Anthracens wichtig, um endlich zu dem noch immer fehlenden Amidoanthracen, dem Anilin der Anthracenreihe, zu gelangen.

Aus diesem Grunde und um ein milderes Agens als die Salpetersäure selbst anzuwenden, haben wir die rothen Dämpfe, welche bei Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure (1.33 specifisches Gewicht) entstehen, auf Anthracen einwirken lassen, das in Eisessig suspendirt war.

Salpetersäure-Anthracen, $C_{14}H_{10} . NO_3H$. Je nach der Leitung des Verfahrens wurden hier verschiedene Produkte erhalten. Löst man Anthracen zum Theil in Eisessig kochend auf und leitet in den auf etwa 30° erkalteten, jetzt mit Anthracen übersättigten Eisessig die rothen Dämpfe in schnellem Strom und längere Zeit ein, so löst sich meist die ganze Masse für einen Moment mit brauner Farbe auf, um sich dann zum Theil gleich wieder auszuscheiden. Der ausgeschiedene, hellgelbe Brei wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol, in dem die Substanz ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Hierbei wird die Substanz rein weiss und krystallisirt in Nadeln, oder Prismen, welche unter Entwickelung rother Dämpfe bei 125° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_3$ besitzen. Auch aus Alkohol kommt sie in Nadeln, doch verträgt sie nicht längeres Kochen, ohne dass sich der Alkohol gelb färbt.

	Gefunden		Berechnet
C	69.02	69.75 pCt.	69.71 pCt.
H	4.88	5.09 -	4.56 -
N	—	6.34 -	5.81 -

Die Substanz entsteht demnach nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + NO_3H = C_{14}H_{10} . NO_3H.$$

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist sehr mangelhaft, sie beträgt nur etwa 20 pCt. des angewandten Anthracens. In dem Eisessig bleibt nämlich eine Verbindung gelöst, die nach etwa 24 Stunden in gelben Flocken ausfällt und aus Zersetzungsprodukten der ersten Verbindung besteht. Weiter unten wird von ihr die Rede sein. Ein weiteres Produkt das in der essigsauren Mutterlauge gelöst bleibt, lässt sich nicht gewinnen, weil beim Entfernen des Eisessigs durch Verdampfen oder Fällen mit Wasser, Verharzung der Substanz eintritt.

Untersalpetersäure-Anthracen, $C_{14}H_{10} . 2NO_2$. Leitet man die rothen Dämpfe aus arseniger Säure und Salpetersäure in langsamem Strome und mit der Vorsicht, dass sich alle mitgerissene Salpetersäure in der eingeschalteten, leeren Waschflasche condensirt, in Anthracen ein, welches in der Kälte mit seinem vierfachen Gewicht Eisessig aufgeschlämmt ist, indem man gleichzeitig dafür sorgt, dass

die Temperatur der Lösung 10—15° nicht überschreitet, so ist das Resultat ein anderes. Das Anthracen ändert sein Aussehen nur sehr wenig, enthält aber bald eine Verbindung in beträchtlicher Menge beigemischt, die man nach dem Abfiltriren der Eisessiglösung, durch ihre Schwerlöslichkeit in siedendem Benzol vom Anthracen trennen kann. Durch Umkrystallisiren aus Toluol wird die Verbindung gereinigt und in kleinen, rein weissen Blättern erhalten. In Alkohol sind dieselben sehr schwer löslich. Sie schmelzen bei 194° und zersetzen sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes, der deshalb auch nicht besonders scharf erhalten wird, unter massenhafter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung der unten beschriebenen Substanz, $C_{14}H_9NO_2$. Die folgenden Analysen zeigen, dass die erstere Substanz die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}.N_2O_4$ besitzt und daher aus der Addition von $C_{14}H_{10} + 2NO_2$ entstanden ist:

	Gefunden		Berechnet f. $C_{14}H_{10}N_2O_4$
C	62.31	62.16 pCt.	62.22 pCt.
H	4.24	4.27 -	3.70 -
N	10.28	10.24 -	10.37 - .

Das Salpetersäure- wie das Untersalpetersäure-Anthracen sind im feuchten Zustande ziemlich leicht zersetzlich, sie färben sich zum Beispiel in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre alsbald gelb. Trocken halten sie sich bei gewöhnlicher Temperatur gut. Die höher siedenden Lösungmittel wie Eisessig können bei ihnen nicht zur Anwendung kommen, weil sie sich beim Kochen damit unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzen.

Uebergiesst man das Salpetersäure-Anthracen mit verdünntem Alkali, so färbt sich die alkalische Lösung gelb; beim Erwärmen wird die Färbung intensiver, indem ein Theil der Substanz in Lösung geht; ein anderer Theil zersetzt sich zu einem in Alkali unlöslichen, citronengelben Pulver. Das Untersalpetersäure-Anthracen verhält sich bezüglich der Bildung der letzteren Substanz ebenso, indessen tritt diese hierbei als das einzige Produkt der Reaktion auf. Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn das Additionsprodukt, $C_{14}H_{10}N_2O_4$, mit einer alkoholischen Anilinlösung gekocht wird.

Nitrosoanthron, $C_{14}H_9NO_2$. Aus Alkohol wird das in Alkali unlösliche Spaltungsprodukt in sehr schönen langen, gelben Nadeln erhalten, welche bei 146° schmelzen. Sie sind sehr beständig und haben die Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_2$.

	Gefunden			Berechnet f. $C_{14}H_9NO_2$
C	75.87	74.45	75.02 pCt.	75.34 pCt.
H	4.32	4.49	4.89 -	4.04 -
N	—	—	6.27 -	6.23 - .

Die Entstehungsweise des Nitrosoanthrons aus Salpetersäure-Anthracen und aus Untersalpetersäure-Anthracen veranschaulichen folgende Gleichungen:

1) $C_{14}H_{11}NO_3 = H_2O + C_{14}H_9NO_2$,
2) $C_{14}H_{10}N_2O_4 = NO_2H + C_{14}H_9NO_2$.

Wir nennen die Verbindung, welche nach dem weiter unten Mitgetheilten höchst wahrscheinlich die Constitution $C_6H_4<^{CO\cdots\cdots}_{CH(NO)}>C_6H_4$ hat, „Nitrosoanthron", indem wir die Anthracenabkömmlinge, in denen eines der Kohlenstoffatome der Mittelgruppe als Carbonyl auftritt, der Kürze wegen als „Anthrone" bezeichnen.

Nitrosohydranthron: $C_{14}H_{11}NO_2$. Das in Alkali lösliche Zersetzungsprodukt kann durch Fällen der alkalischen Filtrate mit Säuren erhalten werden. Die gelbe Lösung scheidet dabei einen farblosen, bis fleischfarbenen Niederschlag ab. Indessen muss die Neutralisation des Alkalis unter guter Kühlung und aus verdünnten Lösungen geschehen, weil sich die neue Substanz sonst unter Entwickelung rother, stechender Dämpfe verändert. Ist man nicht sehr vorsichtig verfahren, so ist die Fällung nur noch unvollständig in Alkali löslich. Diese Zersetzung tritt übrigens beim längeren Stehen der feuchten Substanz oder beim Aufbewahren auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil ein, so dass die Substanz nicht leicht rein zu erhalten ist.

Diese säureartige Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_2$.

	Gefunden		Berechnet
C	74.48	74.82 pCt.	74.60 pCt.
H	4.85	4.80 -	4.80 -

Nitrosohydranthronnatrium, $C_{14}H_{10}NO_2Na$. Die alkalische Lösung dieser Säure scheidet auf Zusatz starker Natronlauge ein Natronsalz in langen, gelben Nadeln ab, welche auf Porcellan abgesaugt und analysirt wurden:

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_{10}NO_2Na$
Na	8.75 pCt.	9.34 pCt.

Die beiden genannten Spaltungsprodukte des Salpetersäure-Anthracens sind es, welche zusammen die freiwilligen Ausscheidungen aus der essigsauren Mutterlauge vom Letzteren bilden. Indessen tritt in diesen statt der Säure, $C_{14}H_{11}NO_2$, häufig und namentlich nach längerem Stehen eine Säure auf, welche sich in Alkohol mit rötherer löst und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_3$ also ein Sauerstoffatom mehr zu haben scheint.

Die nahe Beziehung des Nitrosohydranthron zum Nitrosoanthron, welche die Zusammensetzungsdifferenz von nur zwei Wasserstoffatome andeutet, legte den Wunsch nahe die beiden Verbindungen in ein-

ander überzuführen. In der That erhält man aus dem Nitrosoanthron beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge eine Säure, welche der obigen ganz ähnlich ist.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_{11}NO_2$
C	74.82 pCt.	74.60 pCt.
H	4.80 -	4.80 - .

Beim Trocknen scheint die Substanz Wasserstoff zu verlieren, wenigstens ergab eine bei 60° getrocknete Probe Zahlen, welche besser zu $C_{14}H_9NO_2$ stimmen.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_9NO_2$
C	75.04 pCt.	75.34 pCt.
H	4.58 -	4.04 - .

Ebenso liefert die direkte Reduktion des Nitrosoanthrons, $C_{14}H_9NO_2$, mit Zinn und Eisessig ohne Weiteres quantitativ die Säure $C_{14}H_{11}NO_2$. Führt man die Reduktion in energischerer Weise aus, indem man dem Eisessig etwas rauchende Salzsäure zusetzt, so gehen beide Verbindungen in ein Gemisch von Anthracen und Anthracenhydrür über, indem sich gleichzeitig Ammoniak bildet. Diese letztere Thatsache zeigt, wie lose die Stickstoffatome in diesen Verbindungen gebunden sind.

Was die Constitution dieser aus den Additionsprodukten sich ableitenden Verbindungen anbetrifft, so lässt sich zeigen, dass die stickstoffhaltigen Gruppen in ihnen an den die beiden Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffatomen des Anthracens sich befinden. Wenn man nämlich die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig, wie in der Luck'schen Anthracenprobe auf diese Verbindungen anwendet, so erhält man aus ihnen reines Anthrachinon, indem die Stickstoffgruppe zum Theil in Form rother Dämpfe entweicht. Die erhaltenen Anthrachinonmengen sind übrigens nicht ganz der Theorie entsprechend, bei der Verbindung $C_{14}H_9NO_2$ wurden 86 pCt. bei der Säure sogar nur 60 pCt. der berechneten Antrachinonmengen erthalten, wahrscheinlich, weil durch die gleichzeitige Anwesenheit der Salpetersäure und Chromsäure ein Theil dieser Complexe vollständig zerstört wird.

Dichloranthracentetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde noch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitrosoanthron studirt. Zu dem Zwecke wurde das Gemisch beider Substanzen in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt. Der Druck beim Oeffnen der Röhren ist nicht sehr bedeutend. Das in Wasser gegossene Reaktionsprodukt ist eine graue Masse, die durch Auskochen mit Alkohol von Verunreinigungen befreit ziemlich weiss erscheint. Man krystallisirt sie darauf aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol um, wobei sie in schönen, weissen Nadeln erhalten wird, welche bei 205—207° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_8Cl_6$
C	43.17 pCt.	43.19 pCt.
H	2.31 -	2.03 -
Cl	54.47 -	54.50 -

Die alkoholische Lösung dieser Verbindung fluorescirt nicht. Das Bichloranthracentetrachlorid zersetzt sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt und giebt ein in gelben, bei 240° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Chlorsubstitutionsprodukt des Anthracens, welches noch nicht genauer untersucht wurde. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Substanz ebenfalls gelb und es bildet sich:

Tetrachloranthracen, $C_{14}H_6Cl_4$.

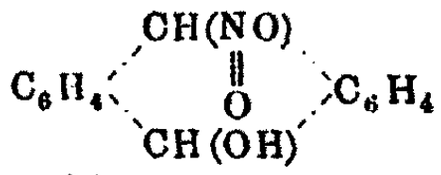
Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer, in Eisessig, beim Sieden leichter löslich, sie krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 152° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_6Cl_4$
C	52.51 pCt.	53.16 pCt.
H	2.30 -	1.90 -
Cl	44.74 -	44.94 -

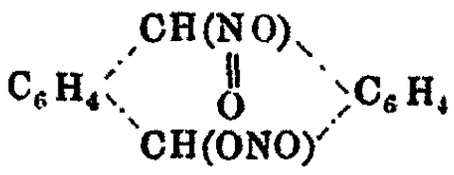
Das obige Dichloranthracentetrachlorid ist nicht identisch mit der von Diehl beschriebenen gleichzusammengesetzten Verbindung, welche bei 141—145° schmelzen soll. Indessen ist es fraglich, ob Diehl eine reine Verbindung in Händen hatte. Desgleichen ist das vorbeschriebene Tetrachloranthracen mit dem von Graebe und Liebermann beschriebenen isomer, welches bei 220° schmilzt.

Aus dem Tetrachloranthracen entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ein schön krystallisirtes Dichloranthrachinon, welches in der Kalischmelze eine Alizarinfärbung gab. Das entstehende Oxyanthrachinon ist noch nicht weiter untersucht worden.

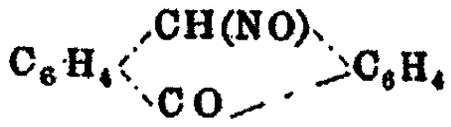
Folgende Constitutionsformeln entsprechen dem Verhalten der beschriebenen Substanzen am besten; sie können indessen nicht als vollkommen bewiesen gelten.



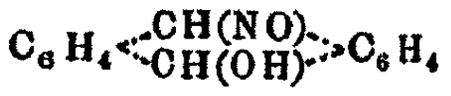
Salpetersäureanthracen,



Untersalpetersäureanthracen,



Nitrosoanthron,



Nitrosohydranthron.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

388. C. Liebermann und R. Knietsch: Ueber die Zusammensetzung des Aeskulins und Aeskuletins.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Die Formeln, welche dem Aeskulin und dem aus ihm entstehenden Aeskuletin nach den von Schiff und von Zwenger bestätigten Angaben Rochleder's zukommen, lassen diese beiden Substanzen als relativ einfache Glieder der Gruppe von Glycosiden erscheinen, welche in letzterer Zeit in dem Laboratorium des Einen von uns mehrfach bearbeitet worden sind. Es lässt sich deshalb hoffen, beim Aeskulin einen Einblick in die Constitution zu gewinnen, welche die Complizirtheit des Quercitrins und Xanthrohamnins verwehren. Versuche dieser Art liegen auch für das Aeskuletin bereits von Schiff vor. Bevor wir eine Untersuchung nach dieser Richtung unternahmen, hielten wir es indess für nöthig, die unserer Ansicht nach nicht zweifellos feststehende Rohformel des Aeskulins und Aeskuletins noch erst durch neue Versuche zu bestätigen.

Die folgenden, sich vielfach untereinander kontrolirenden Bestimmungen zeigen durch ihre durchgehende Uebereinstimmung auf das Bestimmteste, dass in der That Rochleder's Rohformeln richtig, die von Schiff aufgestellten Constitutionsformeln aber unzulässig sind.

Das Aeskulin wurde aus Kastanienrinde oder aus käuflichem Kastanienextrakt dargestellt. Man thut gut sich durch einen Vorversuch im Kleinen von dem Gehalte der Rinde oder des Extraktes an Aeskulin zu überzeugen, da uns derartige Droguen begegnet sind, welche nur sehr wenig und stark verunreinigtes Aeskulin enthielten. Die ungeeignete Drogue giebt sich leicht durch die mangelhafte und unschöne Fluorescenz der wässerigen Lösung zu erkennen. Gute Rinde liefert sehr schön fluorescirende Lösungen und eine sehr grosse Menge Extrakt (6 k Rinde gaben 1½ k Extrakt). Die von Rochleder vorgeschriebene Fällung des wässerigen Extraktes mit Alaunlösung unterliessen wir, da man durch einige spätere Krystallisationen

des Aeskulins aus Alkohol und Wasser auch so und mit geringerem Verlust leicht reines Aeskulin erhält. Im Uebrigen folgten wir Rochleder's Vorschrift. Es ist wesentlich, den Extrakt vor der weiteren Verarbeitung auf dem Wasserbade scharf zu trocknen, bis er leicht pulverisirbar ist, und ihn bald zu verarbeiten, da er sehr schnell Wasser anzieht und schmierig wird.

Zur Gewinnung von Aeskulin wurde der Extrakt mit Alkohol erschöpft, durch Einengen das Aeskulin auskrystallisirt und je zwei mal aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, wobei man es in schönen strahlig gruppirten, weissen, atlasglänzenden Nadeln erhält.

Manche Rinden sind sehr reich an Aeskulin, so gaben die obigen 6 k circa 200 g, also über 3 pCt. Aeskulin. Da das Aeskulin wie seine Abkömmlinge hübsch krystallisirende Substanzen sind, so hatte ihre Reindarstellung fast niemals Schwierigkeiten. Untersucht wurden die folgenden Verbindungen, wobei zu bemerken ist, dass Aeskulin und Aeskuletin nicht von Neuem analysirt wurden, weil die vorliegenden Analysen von Rochleder und Schwarz und von Zwenger mit der Formel und unter sich gut übereinstimmen.

Acetyläskuletin, $C_9 H_4 O_4 (C_2 H_3 O)_3$.

Nachbauer hat bereits die Acetylverbindung des Aeskuletins dargestellt und nimmt drei Acetylgruppen in derselben an. Da die Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung für verschiedene Acetylzahlen sehr geringe sind, hat Schiff die Bestimmung der Acetyle auf acidimetrischem Wege ausgeführt und danach ebenfalls drei Acetylgruppen in der Verbindung angenommen. Wir acetylirten Aeskuletin mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid und erhielten das Acetat beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht in schönen weissen Nadeln, oder aus Alkohol in sternförmig gruppirten Prismen, welche bei 133—134° schmelzen. Kalte verdünnte Natronlauge zerlegt die Verbindung zuerst nicht; nache iniger Zeit tritt auch in der Kälte eine schwache, sich langsam steigernde Gelbfärbung ein, indem die Verbindung langsam zersetzt wird. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15} H_{10} O_9$
C	59.32 pCt.	59.54 pCt.
H	3.99 -	3.82 -

Die Zahl der Acetylgruppen stellten wir in der Weise fest, dass wir die Acetverbindung mit Schwefelsäure zerlegten, und die Menge des entstandenen Aeskuletins bestimmten. Den Versuch führt man am besten so aus, dass man die Acetylverbindung in wenig concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung auf circa 30—40° erwärmt. Die Verbindung spaltet sich dabei; nach einigem Stehen wird Wasser in nicht zu grosser Menge zugesetzt und zur Beendigung der Zer-

setzung gelinde erwärmt. Nach längerem Stehen wird das abgeschiedene Aeskuletin auf ein gewogenes Filter gebracht, gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet und gewogen. Das Filtrat bringt man auf ein kleines Volumen, wobei ein Rest von gelöstem Aeskuletin nach 24 Stunden auskrystallisirt, der wie der erste gewogen wird.

	Gefunden I.	II.	Berechnet
Aeskuletin	67.3	66.1 pCt.	67.9 pCt.

Dagegen verlangt die Rechnung für das Triacetat 58.5 pCt. Aeskuletin. Hierdurch wird die Constitution, welche Schiff für das Aeskuletin bei Annahme dreier in dasselbe einführbarer Acetylgruppen aufgestellt hat und die er durch die Formel

$$C_6 H_2 \begin{cases} CH.O \\ C.OH \\ C.OH \\ OH \end{cases}$$

wiedergibt, welche auch noch manches Andere gegen sich hat, zweifelhaft.

Tribromäskuletin, $C_9 H_3 Br_3 O_4$.

Schiff's obige Formel gestattet nicht mehr als zwei Bromatome in den Benzolkern und in die Verbindung überhaupt einzuführen.

Zur Controle der Formel kann man daher die Bromirung des Aeskuletins wählen. Die Bromirung wird in der Weise vorgenommen, dass Aeskuletin in heissem Eisessig gelöst mit drei Molekülen Brom versetzt wird, welche man nach und nach einträgt. Dabei entwickeln sich starke Nebel von Bromwasserstoff als Zeichen, dass eine Substitution stattfindet. Beim Erkalten fällt die Verbindung als schön gelbes, krystallinisches Pulver aus, welches man abfiltrirt, mit Eisessig gut nachwäscht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Es wird so in langen, gelben, sich in einander verfilzenden Nadeln erhalten. Es schmilzt unscharf bei circa 240° unter Zersetzung. Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	II.	III.		Berechnet
C	25.94	—	—	pCt.	26.02 pCt.
H	1.19	—	—	-	0.72 -
Br	57.83	57.71	57.53	-	57.83 -

Die Verbindung enthält also drei durch Brom ersetzbare, höchst wahrscheinlich Benzolwasserstoffe.

Tribromdiacetäskuletin, $C_9 H Br_3 (O C_2 H_3 O)_2 O_2$.

Tribromäskuletin lässt sich mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid sehr leicht acetyliren. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schön weissen, langen, äusserst feinen Nadeln, welche

bei 180 — 182° ohne Zersetzung schmelzen. Die nämliche Verbindung entsteht, wenn man auf die heisse Lösung des Acetäskuletins in Eisessig Brom einwirken lässt. Zur Analyse wurde die Verbindung benutzt, welche aus Tribromäskuletin durch Acetyliren entsteht.

	Gefunden I.	II.		Berechnet $C_{13} H_7 Br_3 O_6$
C	31.20	—	pCt.	31.27 pCt.
H	1.77	—	-	1.40 -
Br	48.48	48.38	-	48.10 -

Die Analyse zeigt deutlich, dass auch das Tribromäskuletin nur zwei durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome enthält, da hier für die Triacetverbindung sehr abweichende Zahlen erfordert werden. Da das Tribromäskuletin in Wasser unlöslich ist, so kann die in der Acetverbindung enthaltene Menge desselben durch eine der obigen des Acetäskuletins genau gleiche Zersetzung leicht gefunden und damit die Zahl der Acetylgruppen kontrolirt werden.

	Gefunden	Berechnet für 2 Acetyle	für 3 Acetyle
Tribromäskuletin	83.88 pCt.	83.18 pCt.	76.71 pCt.

Hiernach enthält auch diese Verbindung nur zwei acetylirbare Wasserstoffatome. Dieselbe Eigenschaft, nur 2 Wasserstoffatome durch Acetyl zu ersetzen zeigt auch das weiter unten zu besprechende Dibromäskuletin.

Ergaben schon die gut stimmenden Analysen dieser Substitutionsprodukte die Formel $C_9 H_6 O_4$ für Aeskuletin, so leitet sich dieselbe Formel aus der Zusammensetzung und der Spaltung des Aeskulins und seiner Derivate ab. Gleichzeitig erhält man auch für das Aeskulin eine kontrolirte Formel und zwar die von Rochleder aufgestellte $C_{15} H_{16} O_9$.

Aeskulin, $C_{15} H_{16} O_9$.

Rochleder hat bereits die Spaltung in Aeskuletin und Traubenzucker und zwar für letzteren quantitativ ausgeführt. Er erhielt 52.4 pCt. Zucker entsprechend der Gleichung:

$$C_{15} H_{16} O_9 + H_2 O = C_9 H_6 O_4 + C_6 H_{12} O_6,$$

welche 52.9 pCt. Zucker verlangt. Wir haben die Untersuchung der Spaltung mit Schwefelsäure durch die Bestimmung des dabei gebildeten Aeskuletins ergänzt und fanden 51.67 pCt. Aeskuletin, während die Gleichung 52.36 pCt. erfordert.

Wasserhaltiges Aeskulin $C_{15} H_{16} O_9 + 1\frac{1}{2} H_2 O$.

Aus Wasser umkrystallisirtes Aeskulin verliert beim Trocknen auf 120 — 130° 7.24 pCt. Wasser. Der obigen Formel entsprechen 7.36 pCt. Wasser.

Bibromäskulin $C_{15} H_{14} Br_2 O_9$.

Aeskulin lässt sich ohne Zuckerabspaltung bromiren, wenn man folgendes Verfahren inne hält:

Man löst Aeskulin in Eisessig in der Wärme, lässt gut erkalten und fügt nun zu dem in der erkalteten Lösung ausgeschiedenen Aeskulin unter guter Kühlung Brom in kleinen Portionen hinzu. Zuerst geht alles Aeskulin in Lösung, dann lässt plötzlich die Lösung einen krystallinischen Niederschlag fallen, den man nach nicht zu langem Stehen abfiltrirt und mit Eisessig von anhängendem Brom befreit. Das so erhaltene Bibromäskuletin ist ein weisses, feines Pulver, das aus Eisessig in kleinen Nädelchen krystallisirt, aber schwierig rein zu erhalten ist. Es ist in Alkohol schwer und in fast allen übrigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 193 — 195° unter Zersetzung. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet $C_{15} H_{14} Br_2 O_9$
C	35.15	35.09 pCt.	36.16 pCt.
H	3.36	3.41 -	2.81 -
Br	31.41	30.75 -	32.13 -

Die Analysen sind hier nicht so scharf, wie es wünschenswerth wäre, weil die Substanz sich nur schwer ganz rein erhalten lässt. Es zeigt sich aber deutlich, dass in das Glycosid weniger Bromatome eintreten als in das Aeskuletin. Das folgende Derivat schliesst übrigens jeden Zweifel an der Zusammensetzung aus.

Dibrompentacetäskulin, $C_{15} H_9 (C_2 H_3 O)_5 Br_2 O_9$.

Die Acetylirung der vorigen Verbindung liefert eine sehr gut zu reinigende Substanz, welche aus Alkohol sehr langsam auskrystallisirt, kleine Nädelchen bildet, gewöhnlich aber zu einer durchsichtigen Gallerte gesteht, die durch nach und nach sich abscheidende Krystallaggregate weiss wird. Sie schmilzt bei 203 — 206° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	42.63 pCt.	42.37 pCt.
H	3.64 -	3.39 -
Br	22.36 -	22.60 -

Da die Glycoside sowohl wie die Acetylverbindungen sich durch concentrirte Schwefelsäure spalten lassen, so musste man, wenn die angenommene Zusammensetzung der beiden vorher beschriebenen Körper richtig war, bei deren Spaltung Bibromäskuletin erhalten. Der Versuch zeigte, dass aus beiden Verbindungen derselbe Körper, das

Bibromäsculetin, $C_9 H_4 Br_2 O_4$

entsteht. Dasselbe ist etwas in Wasser löslich und krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln, die bei 233° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	32.00 pCt.	32.14 pCt.
H	1.65 -	1.19 -
Br	47.63 -	47.63 - .

Wird diese Verbindung acetylirt, so erhält man

Dibromdiacetäskuletin, $C_9 H_2 (C_2 H_3 O)_2 Br_2 O_4$,

welches am besten aus Alkohol in feinen weissen Nadeln erhalten wird. Er schmilzt bei 177°.

	Gefunden	Berechnet
C	37.27 pCt.	37.14 pCt.
H	2.19 -	1.90 -
Br	38.26 -	38.10 - .

Schliesslich wurde auch dieser Körper auf die Anzahl seiner Acetylgruppen durch die Zersetzung mit Schwefelsäure geprüft.

	Gefunden	Berechnet für 2 Acetyle	Berechnet für 3 Acetyle
Bibromäskuletin	77.3 pCt.	80.0 pCt.	70.5 pCt.

Zieht man die Löslichkeit des Bibromäskuletins in Wasser in Betracht, so kann auch dieses Resultat als beweisend für zwei Acetyle betrachtet werden, da das in der Mutterlauge gebliebene Bibromäskuletin nicht bestimmt wurde.

Von den Verbindungen des Aeskuletins haben wir ferner die eigenthümliche Substanz dargestellt, welche Rochleder durch Kochen von Aeskuletin mit saurem, schwefligsaurem Natrium dargestellt hat. Wir stellten diese Verbindung derart dar, dass wir eine gewogene Menge reiner Soda in wenig Wasser gelöst so lange mit schwefliger Säure behandelten, bis sie in saures, schwefligsaures Natrium übergeführt war. Alsdann setzten wir etwa die Hälfte derjenigen Menge Aeskuletin zu, welche der Verbindung $C_9 H_8 O_4 + Na HSO_3$ entspricht. Die Lösung wurde im Schwefligsäurestrom auf ein sehr kleines Volumen gebracht und in einem mit schwefliger Säure gefüllten Chlorcalciumexsiccator gestellt. Die Verbindung krystallisirt in atlasglänzenden Nädelchen aus, welche auf einem Filter mit möglichst wenig Wasser gewaschen wurden. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9 H_6 O_4 . Na HSO_3$	Berechnet für $C_9 H_8 O_4 . Na HSO_3$
C	37.79 pCt.	38.30 pCt.	38.03 pCt.
H	3.02 -	2.48 -	3.17 -
Na	8.28 -	8.15 -	8.09 -
S	12.07 -	11.34 -	11.27 - .

Rochleder nimmt in dieser Verbindung ein mit dem Aeskuletin isomeres Paraäskuletin an. Es ist indess wahrscheinlicher, dass die mit dem sauren, schwefligsauren Natrium verbundene Substanz 2 Atome Wasserstoff mehr besitzt.

Wir werden nun das Aeskuletin und das Paraäskuletin behufs Aufklärung ihre Constitution weiter verfolgen und hoffen auch den schönen Farbstoff untersuchen zu können, welchen Rochleder durch Einwirkung von Ammoniak auf das Paraäskuletin erhalten hat.

Berlin, Org. Lab. d. königl. techn. Hochschule.

---

389. C. Liebermann: Reduktionsversuche am Anthrachinon.

(Eingegangen am 26. Juli, vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Das Reduktionsprodukt, welches aus Anthrachinon und Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht, ist von Gräbe und mir als Anthrahydrochinon bezeichnet und $C_{14}H_{10}O_2$ als seine wahrscheinlichste Formel ermittelt worden. Ueber die wahre Constitution dieser Verbindung wurde weiter nichts festgestellt, da die Handhabung dieser Substanz ihrer grossen Unbeständigkeit wegen — sie geht an der Luft sehr schnell in Anthrachinon zurück — besondere Schwierigkeiten darbietet.

Gegenwärtig schien mir dieses Reduktionsprodukt wieder von einigem Interesse und ich habe deshalb, in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Spelsberg, Versuche angestellt, seine Constitution aufzuklären. Dies ist mir wenigstens für einige seiner Derivate gelungen.

Für ein 2 Wasserstoffatome mehr als Anthrachinon besitzendes Reduktionsprodukt des Letzteren liegen im Wesentlichen zwei Constitutionsmöglichkeiten vor, die durch die Formeln:

I) $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH(OH)\\ CO\end{matrix}\end{>}C_6H_4$ und II) $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}C(OH)\\ \vdots\\ C(OH)\end{matrix}\end{>}C_6H_4$

wiedergegeben werden; die letztere entspricht der früheren Auffassung der Verbindung als Anthrahydrochinon.

Ich suchte zuerst durch Acetyliren zur Erkenntniss der Constitution zu gelangen, da die erstere Formel die Bildung einer Mono-, die letztere die einer Diacetylverbindung erwarten lässt. In der That erhält man auch beim Behandeln des trockenen, grüngelben Anthrahydrochinons mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium ein Acetylderivat, das sehr hübsch krystallisirt, dem Anthrachinon äusserlich sehr ähnlich sieht, aber bei weitem leichter als Letzteres in Benzol löslich ist und so von diesem getrennt werden kann. Es ist indessen sehr empfindlich und verändert sich beim Liegen und Trocknen theilweise zu Anthrachinon, so dass es von diesem nicht leicht frei erhalten werden kann. Die Analysen von Produkten verschiedener Darstellungen liessen es zweifelhaft, ob man es mit Mono- oder Di-

acetylderivaten zu thun hatte. Die erst erhaltenen Zahlen entsprachen der Diacetylverbindung.

	Gefunden		Berechnet $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$
C	74.14	73.24 pCt.	73.47 pCt.
H	4.75	4.79 -	4.76 -

später wurden aber um mehr als 1 pCt. zu hohe Kohlenstoffzahlen gefunden. Bei einer auf das Sorgfältigste dargestellten Subatanz, bei deren Krystallisation und Trocknen erhöhte Temperaturen ausgeschlossen waren, wurden Zahlen gefunden, welche dem Monoacetat entsprechen:

Gefunden	Berechnet $C_{14}H_9O(OC_2H_3O)$
76.54 pCt.	76.15 pCt.
4.59 -	4.76 -

Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass beide Verbindungen existiren, die erstere aber namentlich sehr unbeständig ist und Acetyl verliert.

Zu sichereren Resultaten gelangte ich, indem ich die Aethylirung und Amylirung des Anthrahydrochinons versuchte.

Zu dem Zwecke wurde der durch Decantiren ausgewaschene, noch feuchte, gelbgrüne Niederschlag von Anthrahydrochinon in Selterwasserflaschen mit wässrigem Natron und überschüssigem Jodäthyl oder Jodamyl mehrere Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt. Das Ende der Reaktion erkennt man leicht an dem Verschwinden der rothen Farbe, welche die ursprüngliche alkalische Lösung besitzt.

Aethyloxanthranol (Aethoxylanthron),

$$C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH(OC_2H_5)}{\frown}}>C_6H_4.$$

Da sich in der alkalischen Flüssigkeit des Flascheninhalts nach beendeter Reaktion nichts mehr gelöst befindet, so wird der aus rückgebildetem Anthrachinon und dem neuen Körper bestehende Niederschlag aufs Filter gebracht, zunächst mit Wasser ausgewaschen und dann mit etwa 40° warmem Alkohol ausgezogen. Letzterer lässt alles Anthrachinon zurück, während das in Alkohol sehr lösliche Reaktionsprodukt in Lösung geht. Die alkoholische Lösung wird vorsichtig so lange mit Wasser in kleinen Antheilen versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Hat der Wasserzusatz zu schell stattgefunden, so scheidet sich die Substanz als harziges, nur sehr schwierig erstarrendes Oel ab. Bei vorsichtigem Wasserzusatz fällt dagegen das neue Produkt nach einiger Zeit in langen, weissen Nadeln. Diese werden getrocknet und aus kochendem Ligroïn (dem zur Erhöhung seines Lösungsvermögens kleine Mengen Benzol zugesetzt werden) umkrystallisirt. Die Substanz wird so in schönen, weissen

Nadeln und Säulchen erhalten, die sehr starkes Lichtbrechungsvermögen zeigen. Nach den von Hrn. Dr. Arzruni gütigst ausgeführten Messungen, die an einem anderen Orte ausführlicher mitgetheilt werden sollen, gehören sie dem rhombischen System an, mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.7411 : 1 : 0.4952.$$

Sie schmelzen bei 106° — 107° und sind beim raschen Erhitzen zum Theil unzersetzt destillirbar. Ihre alkoholische Lösung zeigt prächtige blaue Fluorescenz.

	Gefunden			Berechnet $C_{16} H_{14} O_2$
C	80.50	80.32	80.51 pCt.	80.67 pCt.
H	6.05	5.94	6.33 -	5.88 -

In Alkali ist das Aethyloxanthranol unlöslich; mit Zinkstaub und Alkali unter Zusatz von etwas Alkohol gekocht geht es dagegen mit gelber Farbe in Lösung. Es bildet dabei ein neues Reduktionsprodukt, das durch Säure fällbar, aber sehr wenig haltbar ist, indem es mit Hülfe des Luftsauerstoffs wieder in Aethyloxanthranol übergeht. Diese Umwandlung tritt beim Schütteln der gelben, alkalischen Lösung mit Luft unter Abscheidung von Aethyloxanthranol sofort ein.

Das Aethyloxanthranol war einmal ölig gefällt worden und konnte auch nach mehrfachen Lösen und Wiederfällen nicht krystallisirt erhalten werden. Das Oel wurde deshalb destillirt, wobei es über 360° siedete und bei theilweiser Zersetzung ein krystallinisches Destillat lieferte. Aus demselben wurden beim Umkrystallisiren aus Eisessig lange, glänzende Nadeln gewonnen, welche die Eigenthümlichkeit zeigten, beim Auswaschen mit Eisessig ihren Glanz zu verlieren. Bei der Analyse ergaben sie Zahlen, welche zu der Formel $C_{16} H_{12} O$ stimmen; sie waren also aus Aethyloxanthranol nach der Gleichung

$$C_{16} H_{14} O_2 = C_{16} H_{12} O + H_2 O$$

entstanden.

	Gefunden	Berechnet
C	87.65 pCt.	87.27 pCt.
H	5.18 -	5.45 -

Amyloxanthranol (Amoxylanthron),

$$C_6 H_4 \langle \overset{CO}{\underset{CH(OC_5 H_{11})}{\text{———}}} \rangle C_6 H_4 .$$

In Folge der unerwarteten Zusammensetzung, welche sich für die Aethylverbindung ergeben hatte und um ein Analogon zu erhalten, in welchem der Eintritt eines oder zweier Kohlenwasserstoffreste in der procentischen Zusammensetzung schärfer als bei dem

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PARIS ORSAY

Aethylderivate zum Ausdruck kommen musste, wurde das Anthrahydrochinon mit Alkali und Jodamyl, im Uebrigen aber wie vorher behandelt. Das Produkt lässt sich hier insofern leichter gewinnen, als die alkoholische Lösung dieser gleichfalls sehr löslichen Verbindung bei langsamen Wasserzusatz sofort krystallinisch erstarrt. Sie wird aus einem Gemisch von 1 Th. Benzol mit 9 Th. Ligroïn umkrystallisirt und dabei in glänzenden, farblosen, bis hellhonigfarbenen Krystallen erhalten, welche Hr. Dr. Arzruni als monosymmetrisch erkannt hat:

$$a : b : c = 1.5986 : 1 : 2$$
$$\beta = 77^{0}\ 30'.$$

Es schmilzt bei 125°.

	Gefunden		Berechnet
C	81.08	81.64 pCt.	81.43 pCt.
H	7.23	7.15 -	7.14 -

Um weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung dieser Verbindungen zu erlangen, wurde die Darstellung von Substitutionsprodukten versucht.

Binitroäthyloxanthranol, $C_{14}H_6(NO_2)_2O\begin{cases}OC_2H_5\\H\end{cases}$,

entsteht, wenn man Aethyloxanthranol in Eisessig gelöst mit abgeblasener, rauchender Salpetersäure stehen lässt. Zuerst scheiden sich stets Nadeln von Anthrachinon aus, das durch Oxydation entsteht. Die Nitroverbindung krystallisirt in kleinen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
N	8.25 pCt.	8.53 pCt.

Brom wirkt, den Oxanthranolen direkt zugesetzt, verharzend. Fügt man ihrer Lösung in Eisessig Brom hinzu, so verschwindet dasselbe nur langsam. Nach 1—2 Tagen hatten sich harte, weisse Krystalle ausgeschieden, welche, nachdem sie fein gepulvert waren, aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Pulvern ist nöthig, da längeres Kochen mit Alkohol Zersetzung hervorbringt.

Beim Kochen mit Eisessig und Chromsäure findet Entweichen von Brom und Bromwasserstoffsäure statt, und es bildet sich Anthrachinon neben einer bromhaltigen, harzigen Substanz. Die Amylverbindung schmilzt bei 119° und zersetzt sich bei 123° unter Bromwasserstoffentwicklung, wobei sie in ein braunes Harz übergeht. Die Aethylverbindung verhält sich ebenso, wenn man sie etwas über ihren Schmelzpunkt, der bei 123° liegt, erhitzt.

Die Amylverbindung ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet $C_{19}H_{18}Br_2O$
C	54.27 pCt.	54.03 pCt.
H	4.59 -	4.27 -
Br	38.07 -	38.07 -

Die Aethylverbindung ergab:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{18}Br_2O$
C	51.76	— pCt.	50.51 pCt.
H	3.63	— -	3.16 -
Br	42.21	42.50 -	42.11 -

Die Kohlenstoffzahl ist etwas zu hoch gefunden, weil in Folge einer Unachtsamkeit bei der Analyse eine Spur Brom in die Absorptionsapparate gerieth.

Aethyl- und Amyloxanthranol liessen sich mit Essigsäureanhydrid und esssigsaurem Natron nicht acetyliren.

Reduktion des Aethylox- und Amyloxanthranols.

Dieselbe wurde durch Kochen der Verbindungen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bewerkstelligt. Die Umwandlungsprodukte bleiben auch nach dem Erkalten ölig. Nachdem die Jodwasserstoffsäure durch Verdünnen mit Wasser und Auswaschen entfernt schien, wurden die Verbindungen vom rothen Phosphor durch Ausziehen mit Alkohol getrennt.

Nachdem aus diesen Auszügen der Alkohol verjagt war, blieb in beiden Fällen ein Oel zurück, welches sehr grosse Mengen Jodwasserstoffsäure absorbirt enthielt, von der es auf dem Wasserbade theilweise befreit werden konnte. Es wurde dann mehrmals mit Wasser und endlich mit Aether geschüttelt, welcher es leicht aufnahm und, nachdem er abgehoben und verdunstet worden war, als Oel zurückliess. Die Oele wurden destillirt, wobei sie noch einen letzten Rest Jodwasserstoffsäure abgaben und dann oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers als zähe, wasserklare Flüssigkeiten übergingen. Beide Verbindungen, fluorescirten sowohl als Oele, wie in ihren Lösungen stark blau, übrigens waren sie mit Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig in allen Verhältnissen mischbar.

Derivat der Aethylverbindung Aethylanthracenbihydrür, $C_{16}H_{16}$.

Die Substanz ist ein Kohlenwasserstoff, wie folgende Analyse zeigt, welche zur Formel $C_{16}H_{16}$ stimmt:

	Gefunden	Berechnet
C	92.53 pCt.	92.30 pCt.
H	7.59 -	7.70 -

Derivat der Amylverbindung Amylanthracenbihydrür, $C_{19}H_{22}$.

Es ist ebenfalls ein Kohlenwasserstoff, seine Analyse stimmt zu der Formel $C_{19}H_{22}$:

	Gefunden	Berechnet
C	90.92 pCt.	91.20 pCt.
H	8.77 -	8.80 -

Beim Durchleiten dieser Verbindungen durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes, glühendes Rohr lieferten sie Anthracen, bei anhaltender Oxydation mit rauchender Salpetersäure entstand Anthrachinon.

Die Constitution dieser Verbindungen ist wahrscheinlich $C_{14}H_{10}.H.C_2H_5$ und $C_{14}H_{10}.H.C_5H_{11}$, wonach sie als Aethyl- resp. Amylanthracenbihydrür zu bezeichnen wären.

Ihre Zusammensetzung und die wenigen bisher untersuchten Reaktionen würden auch gestatten, die erstere Verbindung als Anthracentetra- und die letztere als Anthracenhexahydrür aufzufassen, welche 92.3 pCt. C und 7.7 pCt. H, und resp. 91.3 pCt. C und 8.7 pCt. H erfordern. Aber abgesehen davon, dass sich hier unter Bedingungen, unter denen Anthrachinon und Anthranol Anthracenbihydrür liefern, höhere und verschieden weit gehende Reduktionsstufen des Anthracens bilden würden, sind auch die bekannten Hydrüre des Anthracens feste, leicht krystallisirende und erst weit über Sommertemperatur schmelzende Kohlenwasserstoffe, die demnach mit den beschriebenen Substanzen keine Aehnlichkeit besitzen, so dass hier Isomerie vorliegen müsste. Die obigen Formeln werden sich übrigens leicht prüfen lassen, sobald neues Material zu Gebote steht; hierzu eignen sich besonders die Dampfdichte sowie einige Derivate, welche diese Verbindungen mit Salpetersäure liefern.

Verhalten der Oxanthranole gegen concentrirte Schwefelsäure.

Sowohl Aethyl- als Amyloxanthranol löst sich mit rothgelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auf, beim Erwärmen, wobei der Geruch nach schwefliger Säure auftritt, wird namentlich die Lösung des Amyloxanthranols schön kirschroth. Nach dem Erkalten fällt Alkohol aus der Lösung der bis jetzt allein untersuchten Amylverbindung gelbe Nadeln, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirbar sind, in dem sie sich mit prachtvoll grüner Fluorescenz lösen. Das Amylderivat schmilzt bei 206°.

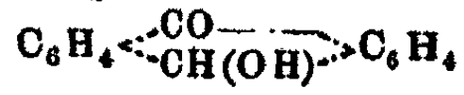
Bei der Analyse ergab es:

	Gefunden	Berechnet $C_{19}H_{16}O$
C	88.03 pCt.	88.37 pCt.
H	5.83 -	5.43 -

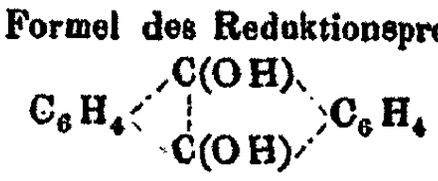
Es ist in concentrirter Schwefelsäure mit schön kirschrother Farbe und prächtiger zinnoberrother Fluorescenz löslich.

Von den beschriebenen Verbindungen sind das Aethyl- und das Amyloxanthranol leicht verständlich, wenn man die beiden, bei der

Reduktion mit Zinkstaub und Alkali zum Anthrachinon hinzugekommenen Wasserstoffatome an eins der Carbonyle tretend annimmt, in welcher so entstandenen Verbindung:

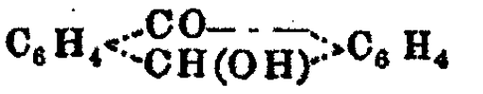


bei der Reaktion mit Natron und Jodäthyl oder -amyl der Hydroxylwasserstoff durch das Radical ersetzt wird. Der früher von Gräbe und mir supponirten Formel des Reduktionsproduktes



entspricht die Zusammensetzung und das Verhalten des Aethyl- und Amylderivats nicht; selbst wenn man nur eins dieser Hydroxylwasserstoffe durch Radical ersetzt annimmt, so müssten die so entstandenen Verbindungen noch ein freies Hydroxyl erkennen lassen. Dies ist aber nicht der Fall, sowohl weil Acetylverbindungen von Aethyl- und Amyloxanthranol nicht erhalten werden konnten, als gemäss der Wirkungsweise von Phosphorpentachlorid, sowie von Zinkstaub und Alkali auf die Aethyl- und Amylverbindungen.

Möglicherweise enthält indessen das sehr unbeständige, nicht alkylirte Reduktionsprodukt des Antrachinons neben der Verbindung

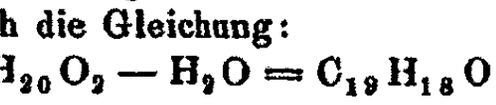


auch die Verbindung

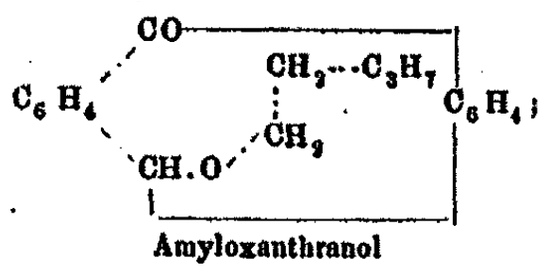


So würden sich die Resultate beim Acetyliren des Reduktionsprodukts erklären; für den Aethyl- und Amylirungsprocess würde aber die letztere Verbindung zu unbeständig sein.

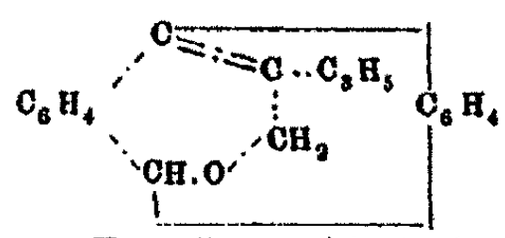
Das Aethyl- und Amyloxanthranol und die abgeleiteten Verbindungen bilden eine ganz neue und eigenthümliche Gruppe von Anthracenabkömmlingen. Schon äusserlich fällt ihre hervorragende Löslichkeit selbst in Alkohol und Ligroïn auf, die sonst der Anthracengruppe in keiner Weise eigen ist. Die abgeleiteten Verbindungen sind nur dann verständlich, wenn man sich erinnert, dass die Carbonyle des Anthrachinons die relative Stellung der Phtalsäurecarboxyle, die Orthostellung, einnehmen. In Folge dessen reagiren die an diese Kohlenstoffe angefügten Gruppen unter Wasseraustritt gegen einander. So erklärt sich die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Amyloxanthranol durch die Gleichung:



nachträglich werden noch 2 Wasserstoffatome abgespalten. Schematisch stellt sich der Vorgang so dar:



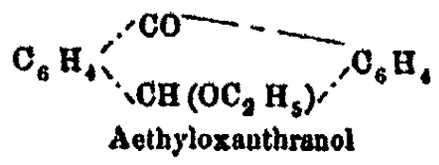
Amyloxanthranol



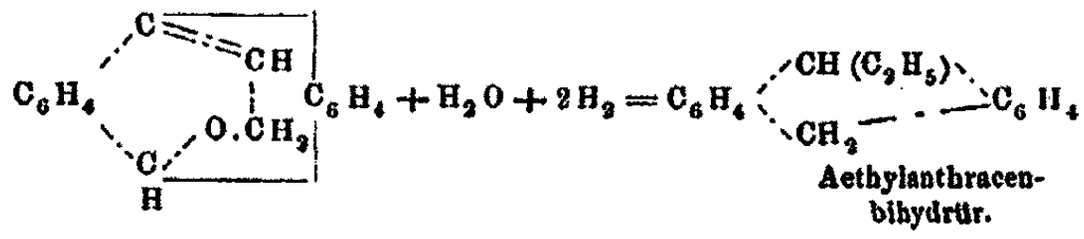
Umwandlungsprodukt durch conc. SO_4H_2.

Nur in dieser Weise ist es ferner verständlich, wie sich bei der Reduktion von Aethyl- und Amyloxanthranol mit rauchender Jodwasserstoffsäure Kohlenwasserstoffe mit derselben Kohlenstoffatomzahl bilden können, obgleich im Ausgangsprodukte Aethyl oder Amyl an den Kohlenstoffkern durch Sauerstoff gebunden sind und mit der Fortnahme des Letzteren gleichfalls entfernt werden sollten.

Der Vorgang ist aber in Folge der Orthostellung wohl dieser: z. B. am Aethyloxanthranol:



Aethyloxanthranol



Aethylanthracenbihydrür.

In ähnlicher Weise erklären sich das Destillationsprodukt $C_{16}H_{12}O$ des Aethylanthranols und die Bromverbindungen, $C_{16}H_{12}Br_2O$ und $C_{19}H_{18}Br_2O$.

Im Zusammenhange soll auf diese Verbindungen erst eingegangen werden, wenn die Fortsetzung der Untersuchung einige noch fehlende Aufschlüsse geliefert haben wird. Schon jetzt lässt sich erkennen, dass diese Verbindungen die Kenntniss der Natur des Anthracens nach ähnlicher Richtung zu ergänzen berufen sind, wie es jüngst der von Baeyer ermittelte Zusammenhang der Phtaleïne mit Gliedern der Anthrachinongruppe gethan hat.

Bei der Ausführung vorstehender Arbeit bin ich vielfach durch die Hrn. Dr. Landshoff und Spelsberg unterstützt worden, wofür ich denselben hiermit meinen besten Dank sage.

Berlin, organ. Laborat. der techn. Hochschule.

390. William A. Tilden: Harzessenz.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 30. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Verbindung mit meinen Untersuchungen über die Terpene fing ich schon vor fast zwei Jahren eine Untersuchung der Eigenschaften dieser merkwürdigen Verbindungen an, indessen traten infolge verschiedener Ursachen mehrmals Unterbrechungen meiner Arbeit ein und sind deshalb die erlangten Resultate noch unvollständig. Die diesbezüglichen Bemerkungen würde ich auch nicht schon jetzt veröffentlichen, hätte nicht Hr. Kelbe in einer kürzlich erschienenen Nummer dieser Berichte den Wunsch ausgesprochen, sich dasselbe Untersuchungsfeld gesichert zu wissen.

Unter Harzessenz verstehe ich die flüchtigeren Bestandtheile des rohen Harzöls, das aus Colophonium durch Destillation gewonnen wird.

12 L dieses leichten Harzöls wurden einer fraktionirten Destillation unterworfen und hierbei etwas weniger als 7 L unter 120° siedend erhalten.

1) Fraktionen unter 80°.

Die flüchtigsten Bestandtheile dieses Destillats hatten einen sehr beissenden, aldehydähnlichen Geruch und gaben beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Das Destillat wurde deshalb mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, das Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisirt und destillirt. Der Aldehyd für sich der fraktionirten Destillation unterworfen siedete schliesslich, nach einer Destillation über trockenem Chlorcalcium, zwischen 65—70°. Der noch etwas unreine Aldehyd bildet mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung, oxydirt sich schnell an der Luft und giebt eine nach Buttersäure riechende Säure. Ein Theil wurde durch eine schwache Chromsäurelösung in der That zu einem Gemisch von Essig- und Buttersäure oxydirt. Die Buttersäure wurde durch eine theilweise Sättigung mit Alkali und nachherige Destillation abgeschieden. Das daraus dargestellte Calciumsalz war in heissem Wasser löslicher als in kaltem. Der in diesen leichten Harzölen enthaltene Aldehyd besteht daher hauptsächlich aus Isobutylaldehyd.

Die Flüssigkeit, welche in diesen Fraktionen den Aldehyd begleitet und sich nicht mit Natriumbisulfit verbindet, ist noch nicht völlig untersucht. Sie verbindet sich mit Brom, doch entwickelt sich bald Bromwasserstoff. Sie wird ferner durch Schwefelsäure in rohcolophonähnliche Produkte verwandelt, die durch gleiche Behandlung aus Terpentinöl gewonnen werden. Wahrscheinlich ist in ihr

zum Theil eine Flüssigkeit enthalten, die weiter unten beschrieben werden wird.

2) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Es ist wiederholentlich behauptet worden, dass Benzol und Toluol in leichtem Harzöl enthalten sind. Meine Versuche sie in den zwischen 80—110° übergehenden Fraktionen aufzufinden, haben negative Resultate gehabt. Die höheren Fraktionen, in welchen Cymol gefunden ist, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

3) Fraktion 103—104°.

Ungefähr drei der obigen zwölf in Arbeit genommenen Liter gingen bei circa 100° über und siedeten nach nochmaliger Destillation über Natrium mit ausserordentlicher Beständigkeit bei 103—104°. Diese Flüssigkeit ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0.1781 g lieferten 0.5675 g CO_2 und 0.1986 g H_2O.

II. 0.1312 g lieferten 0.4190 g CO_2 und 0.1485 g H_2O.

	I.	II.
C	86.90 pCt.	87.09 pCt.
H	12.39 -	12.57 - .

Ungeachtet der Beständigkeit ihres Siedepunktes besteht diese Flüssigkeit aus einer Mischung von Kohlenwasserstoffen.

800 ccm wurden mit 200 ccm Schwefelsäure, die vorher mit dem vierten Theil ihres Volumens Wasser vermischt waren, geschüttelt. Das Volumen der Flüssigkeit sank hierdurch auf 615 ccm. Als die Säure in Wasser gegossen wurde, schieden sich 130 ccm eines grünlichen Oels ab, von welchem bei der Destillation zwei Drittel zwischen 245—290° mit Zurücklassung einer schwarzen, klebrigen Masse übergingen. Die Flüssigkeit nochmals destillirt, ergab ein hellgelblich gefärbtes Oel, das grösstentheils zwischen 245° und 247° siedete. Es besitzt folgende sehr charakteristische Reaktion. Werden einige Tropfen desselben mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so lösen sie sich auf, entwickeln bei einer bestimmten Temperatur schweflige Säure und es bildet sich eine fast schwarze Flüssigkeit. Beim Eingiessen in Alkohol erhält man nunmehr eine intensiv grüne Flüssigkeit, die bald einen grünen Niederschlag absetzt, zumal nach dem Zusatz von Wasser.

Das bei 245—247° siedende Oel wurde analysirt:

0.1343 g lieferten 0.4302 CO_2 und 0.1462 H_2O:

		Berechnet $(C_5H_8)_a$
C	87.36 pCt.	88.2 pCt.
H	12.09 -	11.8 - .

Es scheint daher dieselbe Zusammensetzung wie ein polymerirtes Terpen zu haben.

Die 615 ccm, welche nach der Behandlung mit Schwefelsäure übrig blieben, wurden nun mit 300 ccm starker Schwefelsäure, welche in Theilen von 50 ccm, 50 ccm, 100 ccm, 100 ccm hinzugefügt wurde, geschüttelt und zuletzt auf 100° mit einer Mischung von concentrirter und rauchender Schwefelsäure erhitzt. Währenddessen entwickelte sich schweflige Säure und die Schwefelsäure nahm eine dunkelgrüne Farbe und die Consistenz eines dicken Syrups an. Der unaufgelöste Theil der Flüssigkeit betrug jetzt 230ccm. Von diesen waren 145 ccm in einem Dampfstrom flüchtig und liessen 85 ccm eines klebrigen, colophonähnlichen Oels zurück. Der mit dem Wasserdampf übergegangene Theil siedete fast ganz unter 100° und nach einer Fraktionirung über Natrium hatte der grösste Theil den Siedepunkt von 95—97°. Dem Siedepunkt und dem Geruch nach scheint diese Flüssigkeit ein Heptan zu sein, bis jetzt ist sie aber noch nicht hinlänglich untersucht. Ihr specifisches Gewicht ist 0.763 bei 15°, also höher als beim normalen Heptan. Es mag hier bemerkt werden, dass Emmerling (diese Berichte XII, 1444) Heptylen durch Destillation der Abietinsäure mit Chlorzink gewann.

Die zu den letzteren Operationen verwendete Schwefelsäure liess, sehr langsam und unter schnellem Umrühren in kaltes Wasser gegossen, einen schwarzen, dicken Niederschlag fallen, welcher auf einem Tuche gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, 350 g wog. Trocken war diese Substanz dunkel olivenfarbig und in starker Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe löslich. Zur Analyse wurde ein Theil davon in Schwefelsäure gelöst, mit Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Die erhaltene Fällung wurde bei 100° getrocknet.

I. Subst. 0.1596 CO_2 0.4450 H_2O 0.1257,
II. Subst. 0.2085 CO_2 0.5786 H_2O 0.1660.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{20}H_{28}O_3$	$C_{20}H_{30}O_3$
C	76.04	75.68 pCt.	75.95	75.47 pCt.
H	8.75	8.84 -	8.86	9.43 - .

Wird diese grüne Substanz mit Salpetersäure oxydirt, so erhält man eine eine bedeutende Quantität einer sehr schön krystallisirten Säure im Gemenge mit einer anderen, die sowohl in Alkohol wie auch in Wasser leicht löslich ist. Beide sind bis jetzt noch nicht weiter untersucht worden. Derjenige Theil des leichten Harzöls, der bei 103—104° siedet, besteht aus einer Mischung eines Paraffins (Heptan) mit einem andern Kohlenwasserstoff, der die Formel $(C_5H_8)_n$ zu haben scheint. Dies ist jedoch noch nicht entschieden, insofern als der Siedepunkt (einige Grade über 100°) viel niedriger, als der irgend

eines bekannten Terpens und viel höher als der irgend einer bekannten Verbindung der Formel C_5H_8 liegt.

4) Krystallinische Verbindung.

Schon lange ist es bekannt, dass gewisse Arten von Harzöl beim Vermischen mit starker Salz- oder Schwefelsäure besondere Farben erzeugen. Diese Farben schrieb Schiel[1]) der Anwesenheit eines besonderen Ketons zu, dem er den Namen „Colophonon“ und die Formel $C_{11}H_{18}O$ gab. Es ist mir nicht gelungen eine derartige Verbindung in dem von mir bearbeiteten Harzöl zu erhalten.

Tichborne[2]) führte diese eigenthümlichen Reaktionen vor einigen Jahren auf eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Substanz zurück, die sich oft in altem Harzöl bildet und daraus leicht durch Schütteln mit Wasser gewonnen werden kann. Bei der Analyse gaben sie ihm Zahlen, die mit der Formel $C_{10}H_{24}O_4$ übereinstimmten. Durch wiederholte Sublimation verliert die Verbindung ein Molekül Wasser und wird zu $C_{10}H_{22}O_3$. Die sublimirte Substanz hat daher dieselbe Zusammensetzung wie das krystallisirte Terpin. Ihre Eigenschaften sind jedoch ganz von denen des Terpins verschieden.

Ich habe diese krystallinische Verbindung aus der auf die oben beschriebene Weise erhaltenen und bei 103—104° siedenden Fraktion Harzöl bereitet. Ein Theil derselben wurde mit Wasser in mehrere sehr grosse Kolben gegossen, so dass man sie leicht mit Luft in Berührung bringen konnte, ohne dass sie sich schnell verflüchtigte. Nach einigen Wochen wurde der wässerige Theil von dem jetzt klebrigen Rückstand getrennt und destillirt. Im Destillat fand sich etwas Essigsäure und durch allmäliges Verdunsten der zurückbleibenden Flüssigkeit wurde ein brauner Syrup gewonnen, der sich später in einen Krystallbrei verwandelte.

5) Höhere Fraktionen.

Toluol konnte in ihnen nicht gefunden werden, doch wurde eine bedeutende Menge eines optisch inaktiven Terpens[3]), $C_{10}H_{16}$, isolirt. Dieses ergab dasselbe Dihydrochlorid, wie die Terpene aus Terpentin, Orangen und anderen Oelen. Die übrigen Bestandtheile sind noch nicht untersucht.

Bristol, Clifton Collega.

[1]) Ann. Chem Pharm. 115, 96.
[2]) Pharm. J. Trans. [3] I, 302.
[3]) Diese Berichte XII, 1131.

391. H. Freiherr v. Pechmann: Ueber die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenolen.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

I. Das Monoxydiphenylphtalid.

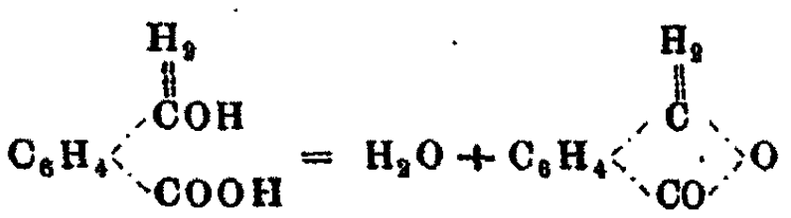
Das Fluorescein zerfällt, wie Baeyer[1]) nachgewiesen hat, bei der Einwirkung von schmelzendem Natronhydrat in Resorcin und einen als Monoresorcinphtalein bezeichneten Körper von der Zusammensetzung $COOH\cdots C_6H_4\cdots COC_6H_3(OH)_2$. Eine ähnliche Spaltung erleidet das von Fraude[2]) untersuchte Kresolphtalein durch Behandlung mit überschüssigem Brom, indem es hierbei neben Bromkresol einen Körper liefert, welcher dem Monoresorcinphtalein analog zusammengesetzt ist, aber an Stelle des Resorcinrestes einen gebromten Kresolrest enthält. Die beiden genannten Körper sind nichts anderes als Substitutionsprodukte der Orthobenzoylbenzoësäure. Das Monoresorcinphtalein lässt seine Abstammung an der ihm von Baeyer gegebenen, oben citirten Formel erkennen, für den aus Kresolphtalein gewonnenen Körper hebt Fraude ausdrücklich hervor, dass er als eine substituirte Benzoylbenzoësäure aufzufassen sei. Beide Spaltungsprodukte sind dadurch charakterisirt, dass sie sich mit Phenolen auf's Neue zu Verbindungen vereinigen können, welche in die Klasse der eigentlichen Phtaleïne gehören. Es lag nahe die Orthobenzoylbenzoësäure selbst in Beziehung auf ihr Verhalten gegen Phenole einer Untersuchung zu unterziehen. Dieselbe hat sich bis jetzt auf das Condensationsprodukt aus Benzoylbenzoësäure und Phenol beschränkt, und es hat sich dabei herausgestellt, dass dasselbe in jeder Beziehung ein ächtes Phtalein ist.

Die Phtaleïne sind, wie von Baeyer[3]) für das Phenolphtalein direkt nachgewiesen worden ist, Derivate des Phtalids $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O$. Sie leiten sich von der Phtalsäure in der Weise ab, dass zwei Phenolreste an die Stelle des doppeltgebundenen Sauerstoffs einer Carboxylgruppe treten und zwischen dem Hydroxyl derselben und der anderen Carboxylgruppe Anhydridbildung stattfindet. Alle Phtaleïne enthalten demnach die Gruppe $C_6H_4<^{C}_{CO}>O$, und die Bildung eines Phtaleïns wird von der Möglichkeit dieser Anhydridbildung abhängig sein. Dieselbe ist allgemein an das Vorhandensein der Gruppe $C_6H_4<^{COH}_{COOH}$

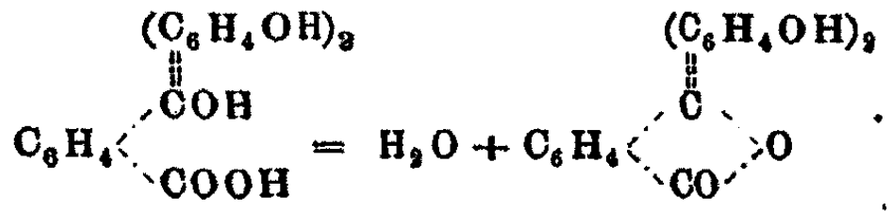
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 23.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 153.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 202, 66.

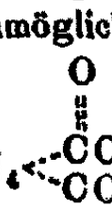
geknüpft und muss demnach ausser bei der Phtalsäure selbst auch bei allen Derivaten derselben stattfinden, in welchen bei beliebiger Substitution eines Ketonsauerstoffs das zu dem nämlichen Carboxyl gehörige Hydroxyl noch enthalten ist. Den genannten Anforderungen entsprechen die zum Phtalid führende Alkoholsäure



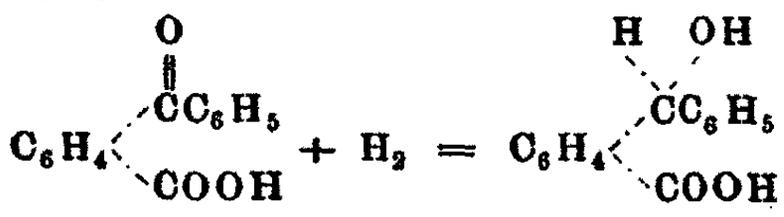
sowie deren Derivate, die den Phtaleïnen entsprechenden Carbinolsäuren, z. B.



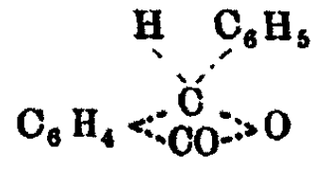
Wird jenes oben hervorgehobene Hydroxyl weggenommen, indem eine andere Atomgruppe an seine Stelle tritt, so wird die Anhydridbildung zur Unmöglichkeit, wie dies bei der Orthobenzoylbenzoësäure der



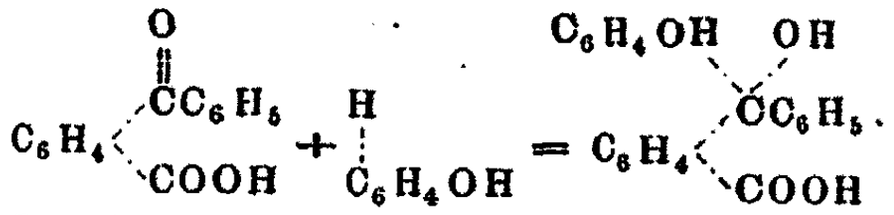
Fall ist, , in welcher Phenyl an den Platz der Hydroxylgruppe getreten ist. Die für die Möglichkeit der Anhydridbildung nöthigen Bedingungen werden wieder erfüllt, sobald der Ketonsauerstoff durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms in Hydroxyl übergeführt wird. Das hierher gehörige typische Beispiel bietet das Reduktionsprodukt der Orthobenzoylbenzoësäure, die Orthobenzhydrylbenzoësäure, welche aus ersterer durch Addition zweier Wasserstoffatome entsteht.



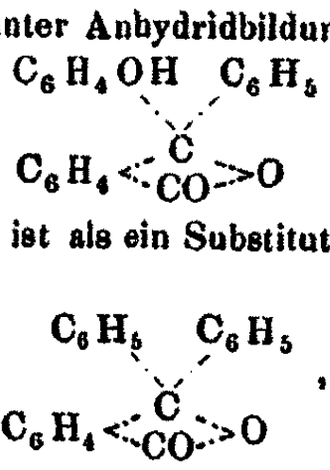
Durch Anhydridbildung geht sie in einen Körper über von der Zusammensetzung



In genau entsprechender Weise kann die Benzoylbenzoësäure ein Wasserstoffatom und einen Phenolrest zu sich addiren:



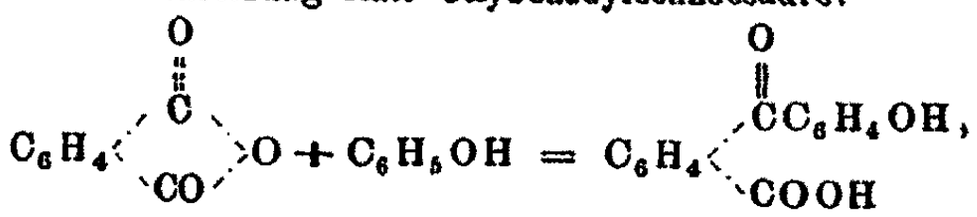
Das Produkt geht unter Anhydridbildung über in



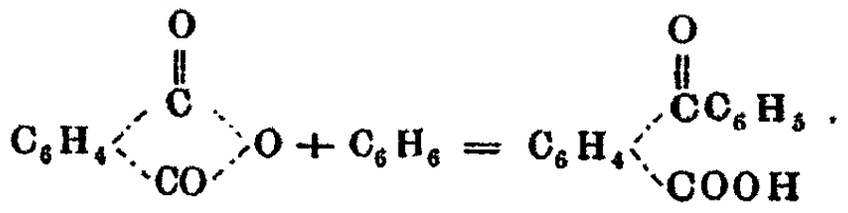
was aber nichts anderes ist als ein Substitutionsprodukt des Diphenylphtalids,

und demnach als ein Monoxydiphenylphtalid anzusprechen ist. Der Körper ist seinem ganzen Verhalten nach ein Phtaleïn.

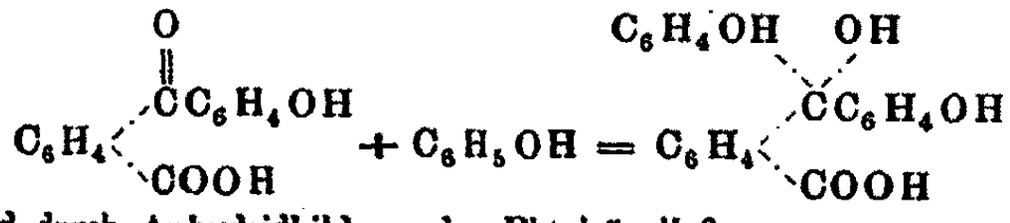
Die Synthese eines Phtaleïns aus Benzoylbenzoësäure und Phénol wirft ein neues Licht auf den Mechanismus der Phtaleïnbildung aus Phtalsäureanhydrid und Phenol. Der Eintritt der zwei Phenole in die Phtalsäure wird nämlich als ein successiver aufgefasst werden müssen, so dass man den Vorgang in zwei aufeinanderfolgende Processe zerlegen kann. In der ersten Phase entsteht durch Vereinigung des Phtalsäureanhydrids mit einem Phenolmolekül eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Oxybenzoylbenzoësäure:



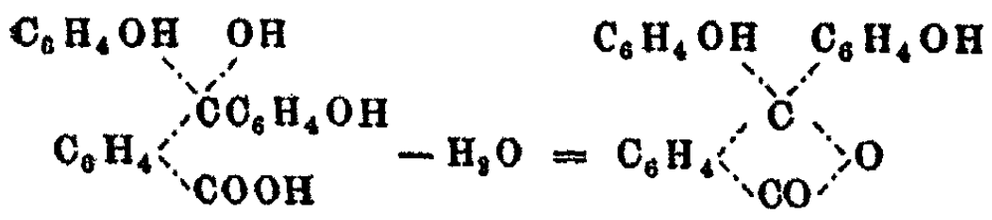
ganz entsprechend der Bildung der Benzoylbenzoësäure aus Phtalsäure und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid:



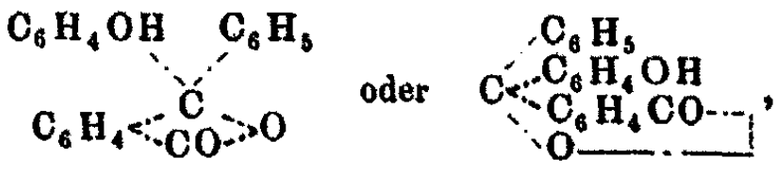
In der zweiten Phase der Reaktion wird jenes Zwischenprodukt sich ebenso leicht wie die Benzoylbenzoësäure selbst mit einem zweiten Phenol condensiren:



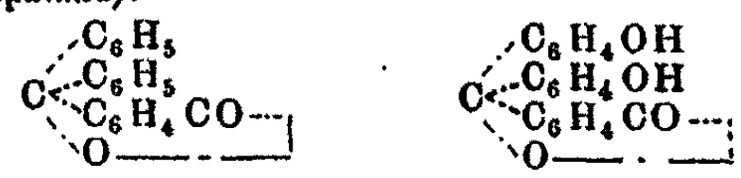
und durch Anhydridbildung das Phtaleïn liefern:



Das Monoxydiphenylphtalid,



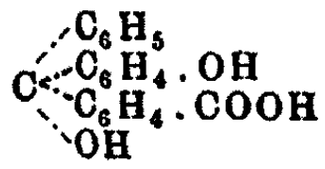
ist seinem ganzen Verhalten nach ein Phtaleïn. Stellt man neben seine Formel die des Diphenylphtalids und des Phenolphtaleïns (Dioxydiphenylphtalid):



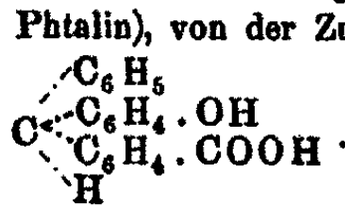
so sieht man zunächst, dass es der Repräsentant einer neuen Klasse von Phtaleïnen ist, welche sich dadurch von Diphenylphtalid herleiten, dass nur ein Phenylrest eine substituirende Hydroxylgruppe enthält. Er steht seiner Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen den beiden anderen Körpern, in seinen Eigenschaften aber nähert er sich viel mehr dem Phenolphtaleïn, als der Muttersubstanz. Das Verhalten der Anhydridgruppe ist in den 3 Körpern das nämliche. Der Phenolrest zeigt im Monoxydiphenylphtalid dieselben Erscheinungen wie ein Phenolphtaleïn, dagegen bietet der in ersterem befindliche Benzolrest nichts charakteristisches.

Das Monoxydiphenylphtalid dokumentirt zunächst durch die violette Färbung seiner Salze seine nahen Beziehungen zum Phenolphtaleïn.

Wie bei diesem verschwindet die Färbung beim Versetzen einer verdünnten Lösung mit überschüssigem Alkali oder beim Erwärmen, indem unter Wasseraufnahme das farblose Salz der Carbinolsäure,

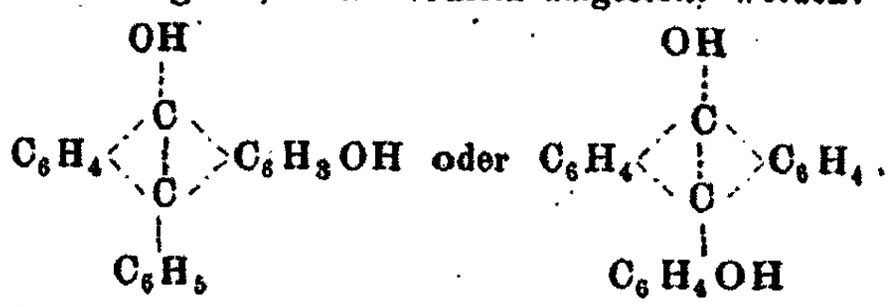


gebildet wird. Diese Säure erleidet ferner alle für Diphenylphtalid und Phenolphtaleïn charakteristischen Umwandlungen. Durch Reduktion entsteht daraus eine Leukoverbindung, die Monoxytriphenylmethancarbonsäure (das Phtalin), von der Zusammensetzung

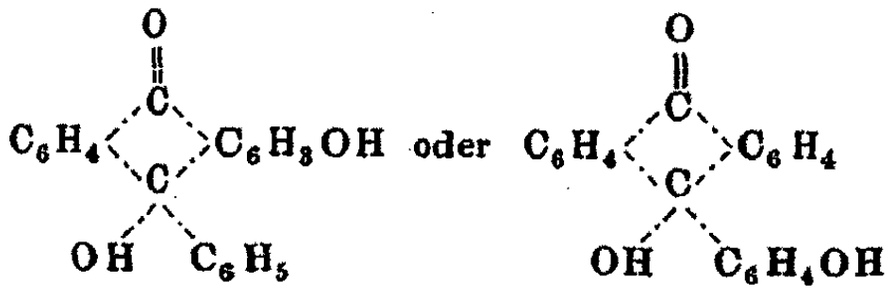


Dieselbe erleidet durch Wasserabspaltung und innere Condensation Umwandlung in ein Derivat des Phenylanthracens, das entsprechende

Phtalidin, welches als ein Monoxyphenylanthranol anzusprechen ist. Für dasselbe können, je nachdem die Carboxylgruppe in das Phenol oder das Benzol eingreift, zwei Formeln aufgestellt werden:



Obwohl die erstere a priori einen grösseren Grad von Wahrscheinlichkeit hat, so spricht für die letztere doch das weitere Studium der Verbindung. Dieselbe geht nämlich durch Oxydation in ihr Phtalidein, das Monoxyphenyloxanthranol über, für welches die Formeln



aufgestellt werden können. Der Körper liefert durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure in reichlichen Mengen Anthrachinon. Bei Annahme der ersten Formel müsste hierbei zuerst unter Wegnahme des Phenols eine Sprengung des Anthrachinonringes und Bildung von Benzoylbenzoësäure stattfinden und diese dann erst durch Condensation Anthrachinon liefern. Jene Säure konnte aber in dem Oxydationsprodukt weder nachgewiesen werden, noch ist unter den obwaltenden Versuchsbedingungen ihre Condensation wahrscheinlich. Mit Hülfe der zweiten, oben gegebenen Formel dagegen lässt sich die Anthrachinonbildung einfach durch Wegoxydation des Phenols erklären.

Zur Darstellung der Orthobenzoylbenzoësäure ist die Methode von Friedel und Crafts [1]) die geeignetste. 100 g frisch geschmolzenes Phtalsäureanhydrid werden unter Erwärmen in 1 k reinen Benzols gelöst und in die heisse Lösung Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Nach etwa 3 Stunden ist die Reaktion beendet, wofür etwa 150 g Aluminiumchlorid erforderlich sind. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgegossen, welches sofort wieder zu einer neuen Operation verwandt werden kann, und der feste Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die sich hierbei abscheidenden, gelben Massen werden nach dem Waschen mit Wasser mit kohlensaurem Natrium erwärmt, wobei der grösste Theil mit Zurücklassung eines

[1]) Compt. rend. 86, 1368.

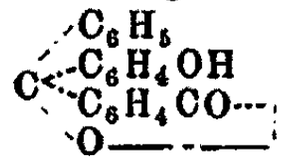
stark gefärbten Theeres in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird durch Säuren die nun fast schon reine Orthobenzoylbenzoësäure gefällt. Durch Lösen und einmaliges Krystallisiren aus einem höher siedenden Kohlenwasserstoff, am besten aus Xylol (3 Theile) wird sie von unangegriffener Phtalsäure geschieden und krystallwasserfrei erhalten. Die Ausbeute beträgt etwas über 60 pCt. der angewandten Phtalsäure.

Monoxydiphenylphtalid.

Die Vereinigung der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenol erfolgt nur in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels. Am vortheilhaftesten ist es 2 Theile Orthobenzoylbenzoësäure, 1 Theil Phenol und 3 Theile Zinnchlorid 1 bis 1½ Stunden auf 115 bis 120° zu erhitzen. Die braunrothe Schmelze wird einige Male mit kochendem Wasser, worin sie flüssig wird, gewaschen und in Natronlauge gelöst. Die Lösung wird heiss mit einer concentrirten Salmiaklösung versetzt, wodurch sich das Phtaleïn als ein später erstarrendes, braunes Oel abscheidet. Dieses wird in alkoholischer Lösung einen Tag lang mit Thierkohle gekocht und nach Zusatz von Wasser und Wegkochen des Alkoholes als ein rothgelbes, schon bei 50° erweichendes Harz erhalten. Die Ausbeute beträgt ungefähr das gleiche Gewicht der angewandten Benzoylbenzoësäure.

Das Monoxydiphenylphtalid wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Form eines farblosen, amorphen Pulvers gefällt, welches schon zwischen 61 und 66° schmilzt.

Löst man dasselbe in alkoholfreiem Aether und versetzt bis zur Trübung mit Ligroin, so scheiden sich beim langsamen Verdunsten nach einigen Tagen farblose Krystallgruppen ab, welche von anhaftendem Oele durch Waschen mit alkoholfreiem Aether befreit werden können. Dieselben zeigen nun den Schmelzpunkt 155°. Die Krystalle und die amorphe Substanz sind in chemischer Hinsicht identisch und besitzen dieselbe Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden amorph	krystallisirt
C	79.47 pCt.	79.01	79.24 pCt.
H	4.64 -	4.88	5.1 -

Die Verbindung ist leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroin, worin sie fast unlöslich ist. Krystallisirt konnte sie nur aus alkoholfreiem Aether dargestellt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt.

Wird diese Lösung erwärmt, so erfolgt schon bei 100°, also viel leichter als beim gewöhnlichen Phtaleïn, Spaltung in die Componenten Phenol und Benzoylbenzoësäure, welche letztere dann sofort die Anthrachinoncondensation erleidet.

Gegen schmelzendes Kali verhält sich das Monoxydiphenylphtalid ganz analog dem gewöhnlichen Phtaleïn. Es zerfällt hierbei in Benzoësäure und Oxybenzophenon. 1 Theil Phtaleïn wird mit 4 Theilen Kalihydrat im Silbertiegel über freiem Feuer geschmolzen. Aus der anfangs dunkelrothen Schmelze scheidet sich bald ein auf dem flüssigen Kali schwimmendes, dunkles Oel ab, welches schliesslich wieder verschwindet, wobei die Schmelze homogen wird und eine gelbe Färbung annimmt. Die Masse wird nun in wenig Wasser gelöst und nach der von Döbner [1]) für die Isolirung des Benzoylphenols gegebenen Vorschrift mit Kohlensäure behandelt. Der dadurch abgeschiedene, feste Körper, der gewöhnlich noch unangegriffenes Phtaleïn enthält, wurde mit Wasserdämpfen behandelt und dann so lange aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, bis er einen bei 132° liegenden, constanten Schmelzpunkt besass. Er bildete feine, seidenglänzende Nadeln und hatte die Zusammensetzung eines Oxybenzophenons.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2$		Gefunden
C	78.78 pCt.	79.13 pCt.
H	5.05 -	5.46 - .

Durch Kochen mit Benzoylchlorid wurde daraus ein Benzoylderivat dargestellt, welches aus Alkohol in glänzenden Blättern krystallisirte und bei 112—113° schmolz. Aus diesen Eigenschaften geht hervor, dass der Körper identisch mit dem von Döbner beschriebenen Benzoylphenol ist.

Das Monoxydiphenylphtalid löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit derselben prächtigen, rothvioletten Farbe wie das Phenolphtaleïn, nur ist dieselbe in Gegenwart überschüssiger Kali- oder Natronlauge noch vergänglicher als bei letzterem. Beim Erwärmen wird die Lösung rasch entfärbt. Aus der rothen, ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Kochen unter Ammoniakverlust das unveränderte Phtaleïn in Oeltropfen ab. Kalkwasser giebt eine rothe Lösung. Alaun fällt aus der alkalischen Lösung unveränderte Substanz.

Die Verbindung verhält sich gegen Chlorphosphor wie das Phenolphtaleïn, indem durch Vertretung von Hydroxyl durch Chlor ein Monochlorid gebildet wird, das durch Behandlung mit Alkalien unter Wasseraufnahme in die entsprechende Carbinolcarbonsäure übergeht. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht ein Monacetyläther.

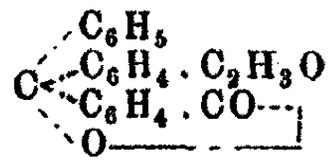
---

[1]) Diese Berichte X, 1968.

Acetylmonoxydiphenylphtalid.

Zur Darstellung dieses Aethers wurde das Phtaleïn mit 1 Theil essigsauren Natriums und 5 Theilen Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang im Kochen erhalten, aus dem Produkt das Essigsäureanhydrid durch Abdampfen mit Alkohol entfernt und der trockene Rückstand nach dem Waschen mit Wasser mehrmals mit heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So dargestellt bildet die Substanz strahlig kugelförmige Krystallaggregate, und schmilzt bei 135—136°.

Die Formel

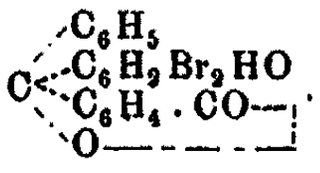


verlangt

	Berechnet	Gefunden
C	76.75 pCt.	76.70 pCt.
H	4.65 -	4.99 - .

Dibrommonoxydiphenylphtalid.

Bei der Behandlung des Oxydiphenylphtalids mit überschüssigem Brom entsteht ein Dibromsubstitutionsprodukt und es gelingt nicht mehr Bromatome einzuführen. Man stellt das Bromid am besten dar, indem man das Phtaleïn in 5 Theilen Alkohol löst und dazu eine Lösung von 3 Theilen Brom in 3 Theilen Eisessig tropfen lässt. Ueberlässt man diese Mischung in einer Schale sich selbst, so erhält man eine reichliche Krystallisation des gesuchten Körpers, welcher durch Ausziehen mit Alkohol und einmaliges Umkrystallisiren daraus sofort rein erhalten wird. Er bildet zu Rosetten vereinigte Spiesse und schmilzt bei 196°. Erhitzt man die Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure auf 120—130°, so tritt der Geruch nach Bromphenol auf und aus der braunrothen Lösung fällt durch Wasser ein graugelber Niederschlag aus, welcher fast reines Antrachinon ist. Die Verbindung wird also in Dibromphenol und Benzoylbenzoësäure, welche sofort Condensation zu Anthrachinon erleidet, gespalten, woraus folgt, dass die beiden Bromatome in dem Phenolrest sitzen und folgende Constitutionsformel aufgestellt werden kann:



	Berechnet	Gefunden
C	52.17 pCt.	52.29 pCt.
H	2.61 -	2.83 -
Br	34.78 -	34.16 - .

In Alkalien ist das Bromid mit blauvioletter Färbung löslich, welche jedoch, kaum entstanden, wieder verschwindet. Die Hydratbildung erfolgt also in alkalischer Lösung sofort.

Es mag hier gleich erwähnt werden, dass dem Dibromid alle für das Phtaleïn charakteristischen Reaktionen unter Lieferung entsprechender Bromsubstitutionsprodukte eigenthümlich sind.

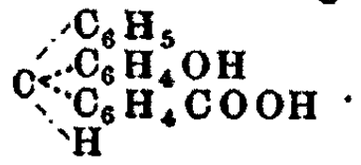
Acetyldibrommonoxydiphenylphtalid.

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen und schmilzt bei 170—172°.

	Berechnet	Gefunden
C	52.59 pCt.	53.01 pCt.
H	2.79 -	2.79 - .

Monoxydiphenylmethancarbonsäure.

Die Reduktion des Oxydiphenylphtalids wird, wie die Reduktion aller Phtaleïne zu den ihnen zugehörigen Phtalineen, durch Behandlung seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub bewerkstelligt. Kocht man die Lösung des Phtaleïns in hinreichend concentrirter Natronlauge mit Zinkstaub, so geht die violette Färbung bald in gelb über. Dann wird mit Wasser verdünnt, sofort mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der abfiltrirte Niederschlag mit heissem Alkohol ausgezogen. Fügt man zu diesem Auszug Wasser bis zur bleibenden Trübung, so scheidet sich nach einigem Stehen neben einem Harz eine reichliche Menge krystallinischer Substanz ab, welche zuerst aus Eisessig und dann öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, bis sie in farblose, glänzende Nadeln mit dem Schmelzpunkt 210° verwandelt ist. Dieselben haben die Zusammensetzung



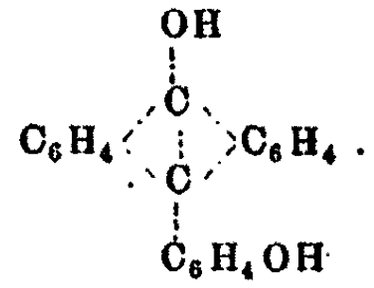
	Berechnet	Gefunden
C	78.95 pCt.	78.48 pCt.
H	5.26 -	5.41 - .

Die alkalische Lösung ist farblos, wird aber an der Luft langsam, durch Oxydationsmittel, so durch rothes Blutlaugensalz, sofort unter Rückbildung von Phtaleïn violett. Wie das Phenolphtaleïn ist es durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure ausgezeichnet.

Monoxyphenylanthranol.

Durch Zusammenreiben von 1 Theil Phtalin mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhält man eine braungrüne Lösung, aus welcher durch Eingiessen in Wasser das Phtalidin, das Monoxyphenylanthranol,

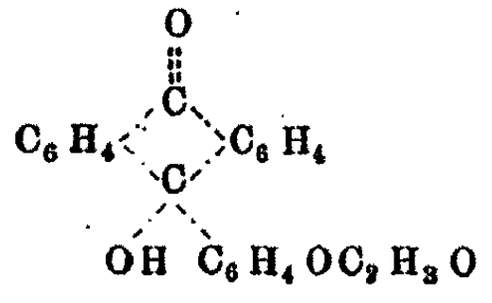
in gelben, zusammengeballten Massen gewonnen wird. In krystallisirtem Zustande wurde die Verbindung nicht erhalten. Obwohl sie deshalb nicht analysirt wurde, so gestattet doch ihre Analogie mit dem Phenylanthranol und das Studium des zugehörigen Phtalideïns die Aufstellung der Formel



Der Körper theilt mit den übrigen bekannten Gliedern der Phtalidingruppe deren charakteristische Eigenschaften, nämlich eine gelbe, durch prächtig grüne Fluorescenz ausgezeichnete, ätherische Lösung zu bilden[1]) und schon in Berührung mit Luft unter Sauerstoffaufnahme in das Phtalideïn überzugehen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure intensiv roth.

Monoxyphenyloxacetanthranol.

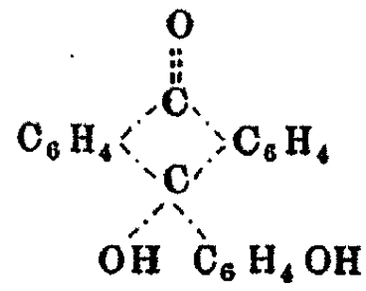
Die durch Oxydation des Monoxyphenylanthranols entstehende Verbindung, das Phtalideïn, ist ein Monoxyphenyloxanthranol. Die Oxydation vollzieht sich, wie beim Phenolphtalidin, sowohl an der Verbindung für sich, als in alkalischer oder saurer Lösung. Zur Darstellung am geeignetsten ist die Oxydation in alkalischer Lösung mit mangansaurem Kali. Man giebt zur Lösung des Phtalidins in verdünnter Natronlauge genau die zur Oxydation nöthige Menge mangansauren Kalis, (auf aus 2 Theilen Phtalin bereitetes Phtalidin kommt die aus 1 Theil Permanganat dargestellte Menge Manganat). Die Reaktion erfolgt fast momentan. Aus dem Filtrat wird das Phtalideïn durch verdünnte Schwefelsäure in gelblichen Flocken abgeschieden. Dieselben wurden nach dem Auswaschen und Trocknen sofort in die Acetylverbindung übergeführt. Diese bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 207—270° schmelzende Nadeln und erwies sich durch die Analyse als Monacetyloxyphenylanthranol von der Zusammensetzung



[1]) Vergl. auch Liebermann, diese Berichte XIII, 918.

	Berechnet	Gefunden
C	76.75 pCt.	76.74 pCt.
H	4.65 -	4.76 - .

Wie beim Phenylanthranol und dem Phenolphtalideïn entgeht also auch hier die diesen Körpern gemeinsame Hydroxylgruppe der Aetherificirung. Durch Verseifung des Acethyläthers wurde das Phtalideïn dargestellt und in gelblichen Krystallen erhalten, welche bei 175° erweichen und unter Bräunung bis 194° schmelzen. Die Formel



erklärt, wie oben näher erörtert, die durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure stattfindende Bildung von Anthrachinon am glattesten.

Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien und Säuren ist dem des gewöhnlichen Phtalideïns vollständig entsprechend.

Die alkalische Lösung ist gelb. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv rothviolett und zeigt ein Absorptionsspektrum, welches von dem des Phenolphtalideïns nicht zu unterscheiden ist, nämlich drei breite, scharfbegränzte Bänder in der Mitte des Spektrums. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Substanz sehr beständig und erst bei hoher Temperatur wird die rothe Lösung unter Bildung von Anthrachinon schmutzig braun.

392. K. Birnbaum u. Gregor Lurie: Ueber die Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff.

[Vorläufige Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Bei physiologischen Versuchen, welche Hr. Dr. Andeer in Würzburg anstellte, wurde beobachtet, dass die Nieren von Thieren, in deren Organismus Resorcin eingeführt war, beim Erhitzen eine intensiv blaue Färbung annahmen. Die Vermuthung lag nahe, dass diese blaue Färbung bedingt sei durch die Entstehung von Resorcinammoniak, welches bekanntlich an der Luft in kurzer Zeit sich intensiv blau färbt. Da die Färbung aber nur beim Erhitzen der Resorcin enthaltenden Nieren eintrat, so musste beim Erwärmen des Objektes

eine Substanz zersetzt werden, welche bei höherer Temperatur Ammoniak liefert. Diese Eigenschaft besitzt in hohem Grade Harnstoff, der gerade in den Nieren in kleinen Mengen vorhanden ist. In der That zeigte sich bei Versuchen, welche einer von uns mit Hrn. Dr. Andeer im hiesigen Laboratorium ausführte, dass ein Gemenge von Harnstoff und Resorcin beim Erhitzen an der Luft ein intensiv blau gefärbtes Sublimat liefert. Wir stellten uns die Aufgabe, den Process näher zu verfolgen.

Wir erkannten zunächst, dass das Sublimat, welches ein Gemisch von Harnstoff und Resorcin liefert, nur dann blau wird, wenn der Sauerstoff der Luft Zutritt hat. Wurde die Reaktion aber in einer Retorte vorgenommen, durch die während des Erhitzens ein Strom von Stickstoff oder Kohlensäure geführt wurde, so erhielten wir ein farbloses Sublimat, welches aus einem Gemisch von Ammoniumcarbonat und Resorcin bestand und das sich auch bei gewöhnlicher Temperatur sofort blau färbte, sobald es an die Luft kam. Der blaue Farbstoff, der hier entsteht, zeigt die grösste Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit Lackmusfarbstoff. Er löst sich leicht in Wasser, Säuren färben ihn roth, Alkalien rufen wieder die blaue Farbe hervor. Da ein Gemisch von Ammoniumcarbonat und Resorcin genau dieselben Erscheinungen[1]) zeigt, so war es keinem Zweifel unterworfen, dass die blaue Substanz das Produkt einer secundären Reaktion war. Bei der Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff musste letzterer zum Theil so zersetzt werden, dass Ammoniumcarbonat entstand, welches beim Sublimiren kleine Mengen des Resorcins mit sich nahm. Um den Process der Einwirkung der beiden ursprünglichen Substanzen zu erklären, war es also nöthig, den Rückstand zu untersuchen, der bei Erhitzung des Gemisches von Resorcin und Harnstoff in der Retorte zurückblieb.

Wir vermutheten, es möchte bei der Reaktion der von R. B. Warder[2]) studirte Phenylenharnstoff entstehen und erwarteten die Einwirkung von 1 Molekül Resorcin auf 2 Moleküle Harnstoff. Da aber ein Theil des Harnstoffs in Ammoniumcarbonat verwandelt wurde, benutzten wir bei unseren Versuchen ein Gemisch, welches überschüssigen Harnstoff enthielt (auf 2 Gewichtstheile Harnstoff 1 Gewichtstheil Resorcin). Dieses Gemenge wurde in einer Retorte im Oelbade erhitzt, während ein langsamer Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet wurde. Bei 90° wurde die Beschickung der Retorte flüssig. Liess man jetzt erkalten, so gab die Masse noch deutlich die Reaktionen von Harnstoff und Resorcin, eine Einwirkung hatte noch nicht stattgefunden, obgleich das Gemenge einen Schmelz-

[1]) Ueber Resorcinammoniak vgl. G. Malin, Ann. Chem. Pharm. 138, 80.
[2]) Diese Berichte VIII, 1180.

punkt besass, der unterhalb desjenigen der Bestandtheile lag. Bei 130—140° begann eine Gasentwickelung und sofort zeigte sich die Bildung des oben erwähnten weissen Sublimats. Die Erhitzung wurde so weit getrieben, bis die Masse in der Retorte fest wurde und keine Gasentwickelung mehr zu beobachten war. Das war erst der Fall bei 250°. Der Rückstand in der Retorte hatte dann eine rothbraune Farbe, er besass ein strahlig-krystallinisches Gefüge. Wasser nahm aus der Masse auch in der Siedehitze kaum etwas auf. Ebenso war dieselbe in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther unlöslich. In heissem Eisessig löste sie sich sehr schwer, beim Erkalten aber schied sich der Körper in amorphem Zustande wieder ab. In Ammoniak und Alkalien löste er sich leicht auf, durch Zusatz von Salzsäure wurde er aus dieser Lösung wieder gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und schliessliches Auswaschen mit Wasser wurde die Substanz gereinigt. Sie bildete in lufttrocknem Zustande ein olivenbraunes, amorphes Pulver. Ihr Schmelzpunkt lag über dem Siedepunkte des Quecksilbers, so stark erhitzt aber zersetzte sie sich unter Verkohlung.

Diese Eigenschaften unterschieden die von uns erhaltene Verbindung deutlich von dem Phenylenharnstoff.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen: Bei 110° verlor die Substanz 15.2 pCt. Wasser. Lufttrocken enthielt sie 51.0 pCt. Kohlenstoff, 11.62 pCt. Stickstoff, 4.63 pCt. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{30}N_6H_{32}O_{14}$, oder unter Berücksichtigung der bei 110° C. ausgegebenen Wassermenge zu der Formel $C_{30}N_6H_{20}O_8 + 6H_2O$. Abgesehen von dem Wassergehalte würde diese Formel passen für einen Cyanursäuredioxyphenilenäther von der Constitution:

$$C_3N_3(OC_6H_4OH)_2.$$

Mit 6 Molekülen Wasser würde diese Verbindung verlangen: 51.43 pCt. Kohlenstoff, 12.00 pCt. Stickstoff und 4.57 pCt. Wasserstoff. Der Austritt von 6 Molekülen Wasser aus der luftrocknen Stubstanz würde einen Gewichtsverlust von 15.43 pCt. bedingen.

Bei der Schwierigkeit der Reindarstellung einer amorphen Substanz geben wir die Formel mit allem Vorbehalt. Wenn durch weitere Untersuchungen die Richtigkeit dieser Formel bestätigt wird, so würde der Process bei der Einwirkung von Harnstoff auf Resorcin folgender sein: Bei der Erhitzung von Harnstoff und Resorcin wird der Harnstoff in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt und erst Cyanursäure wirkt so auf Resorcin ein, dass Wasser abgespalten und ein Oxyphenylenäther gebildet wird. Das hier frei werdende Wasser wirkt

im Entstehungsmoment zersetzend auf noch unveränderten Harnstoff ein und giebt Veranlassung zur Bildung von Ammoniumcarbonat.

Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dass Cyanursäure und Resorcin, in eine Röhre eingeschlossen und einige Stunden auf 250° erhitzt, ein Produkt liefern, welches, mit Wasser gehörig ausgewaschen, genau das Verhalten und die Zusammensetzung der oben erwähnten Substanz zeigt.

Mit dem näheren Studium dieser Verbindung und ähnlicher Derivate von anderen Hydroxylverbindungen des Benzols sind wir noch beschäftigt.

Karlsruhe, Juli 1880.

393. Hugo Schrötter: Destillation des Camphers über Zinkstaub.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

Da der Campher noch immer von vielen Forschern für ein Keton gehalten wird, erachtete ich es für interessant, ihn analog so vielen aromatischen Ketonen über Zinkstaub zu destilliren, was meines Wissens noch nicht versucht worden ist. Ich hoffte dadurch zu dem Grundkohlenwasserstoff, also entweder zu einem Camphen oder zu einem aromatischen Hydrokohlenwasserstoff zu kommen.

Die Destillation führte ich zuerst ganz nach Städel's Vorschrift für die Destillation der Ketone mit Zinkstaub aus, musste aber später die Mengenverhältnisse etwas abändern und eine höhere Temperatur anwenden, da sonst der Campher, ohne sich zu verändern, in die Vorlage destillirte. Nach vielen Versuchen wurde die beste Ausbeute an flüssigem Destillat erzielt, wenn in einer weiten, auf der einen Seite zugeschmolzenen Verbrennungsröhre 25 g Campher mit 80 g Zinkstaub gemischt und 120 g Zinkstaub vorgelegt wurden. Die Röhre wurde mit einer tubulirten Kugelvorlage verbunden, die durch den Tubus mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand, und, so beschickt, in einem Glaser'schen Verbrennungsofen sehr langsam von dem offenen gegen das zugeschmolzene Ende hin erhitzt. Als Destillat erhielt ich durchschnittlich 6—8 g Flüssigkeit, die aber trotz noch so vorsichtigen Erhitzens immer noch viel Campher gelöst enthielten. Das Destillat wurde nun durch Rektificiren möglichst vom Campher befreit und die Flüssigkeitsmenge von dem Siedepunkte 80—195° oftmals mit Natrium am Rückflusskühler behandelt, abdestillirt und hierauf von drei zu drei Graden fraktionirt, was sehr lange fortgesetzt werden musste, da die Siedepunkte immer fielen und die Grenzen sich änderten. Hierbei reducirte sich die Menge des

Destillates, das früher mit dem gelösten Campher ungefähr 150 g betrug, auf beiläufig 30 g. Nach langwierigem Destilliren bildeten sich endlich folgende Grenzen 80—82° (wenig) 110—114°, 139—142°, 145—147°, 164—167°. Die Fraktion 80—82° erwies sich als reines Benzol; die Fraktion 110—114° als Toluol, sowohl nach der Dampfdichte, gefunden 3.015, 3.016, berechnet 3.18, als auch dem Dinitroprodukt, das bei 71° schmolz (Dinitrotoluol, Schmelzpunkt 71°). Die Fraktion 139—142° erwies sich durch die Dampfdichte, gefunden 3.666, berechnet 3.67, wie durch das Trinitroprodukt, das bei 137° schmolz (Trinitroparaxylol 137°), als Paraxylol. Die Fraktionen 145—147° und 164—167° wurden sowohl der Oxydation mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure als auch der Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure unterworfen. Beide Fraktionen gaben merkwürdiger Weise ganz dieselben Produkte, wie auch dieselben Dampfdichten; die erste 4.212, die zweite 4.229, berechnet für C_9H_{12} 4.155. Das Trinitroprodukt hatte so ziemlich die Eigenschaften des Trinitropseudocumols, war wie dieses selbst in heissem Alkohol beinahe unlöslich, löste sich aber in Benzol und schmolz bei 181° (Trinitropseudocumol, Schmelzpunkt 185°). Bei der Oxydation resultirten zwei Säuren, eine in Wasser lösliche und eine unlösliche. Letztere wurde in das Barytsalz verwandelt, das in Wasser, wenn auch schwer, löslich war, und aus diesem wieder gefällt; sie schmolz noch nicht bei 330° und sublimirte, ohne zu schmelzen, unter Zurücklassung von wenig Kohle. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wurde sie in eine Nitrosäure überführt, die sich der Nitroisophtalsäure sehr ähnlich zeigte und bei 251° schmolz (Nitroisophtalsäure, Schmelzpunkt 249°).

Eine Elementaranalyse konnte wegen zu geringer Menge nicht ausgeführt werden. Die lösliche Säure unterschied sich nur durch die Löslichkeit in Wasser, sonst zeigte sie dieselben Eigenschaften, wie die unlösliche. Der Theil des Destillates endlich, der über 168° siedete, war sehr gering, so dass ich keine gut charakterisirten Derivate darstellen konnte; aller Wahrscheinlichkeit nach ist es aber Cymol. Ein Destillat von einem Siedepunkt über 180° erhielt ich überhaupt nicht, selbst als die Rohfraktion, die hauptsächlich Campher enthielt, mit Natrium behandelt wurde, wobei sich alles zersetzte. Nur wurde noch ein Destillat erhalten über 230°, das ich aber vom Campher selbst mit Natrium nicht trennen konnte und wovon sich ausserdem sehr geringe Mengen gebildet hatten.

Fasst man die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so ergiebt sich, dass der Zinkstaub sich ganz analog dem schmelzenden Chlorzink gegen Campher verhält, welche Einwirkung von Fittig, Koebrich und Jilke (Ann. Chem. Pharm. 145, 129) studirt wurde. In beiden Fällen resultirten Benzol, Toluol, Paraxylol und Cymol,

während der von den genannten Forschern als Laurol beschriebene Kohlenwasserstoff von mir nicht gefunden werden konnte. Das Verhalten des bei 164—167° siedenden Kohlenwasserstoffs spricht in beiden Fällen dafür, dass ein Pseudocumol vorliegt, obwohl ich es weder bei mir, noch bei Fittig, Koebrich und Jilke für bestimmt erwiesen halte. Die Fraktion 145—147°, welche jene Herren nicht fanden, könnte man nach dem gleichen Verhalten sowohl gegen Oxydationsmittel, wie auch gegen Salpeter-Schwefelsäure mit der um 20° höher siedenden Fraktion vielleicht für einen der wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, möglicherweise des Pseudocumols, halten, die nach den wenigen bekannten Daten beiläufig dieselbe Siedepunktsdifferenz mit dem Grundkohlenwasserstoff zeigen. Demnach wäre meine anfängliche Voraussetzung, nach der ich hoffte zu einem Hydrocymol zu kommen, nicht eingetroffen, da der einzige Kohlenwasserstoff, der für einen wasserstoffreicheren gehalten werden könnte, sich von einem Trimethylbenzol ableiten würde.

Der Zinkstaub scheint also, ausser durch Sauerstoffentziehung und durch schrittweise Abspaltung der Methylgruppen bis zum Benzol, auch noch merkwürdige, synthetische Bildungen zu bewirken, da sonst das Entstehen eines Trimethylderivates wie des Pseudocumols aus einem Biderivat, als welches der Campher, nach der leichten und glatten Umsetzung in Cymol doch wohl aufzufassen ist, nicht erklärlich wäre. Damit aber eine solche Bildung möglich ist, müsste man eine Wanderung der Methylgruppe aus der Propylgruppe in den Kern annehmen, was meines Wissens bis jetzt noch sehr selten in den aromatischen Verbindungen beobachtet wurde. Als ein Analogon könnte man vielleicht die von Hofmann beobachtete Umwandlung von Methylanilin in Toluidin mit dem Unterschiede auffassen, dass hier die Methylgruppe an den Stickstoff, in jenem Falle aber an einen Kohlenstoff der Seitenkette gebunden ist.

---

394. H. Köhler: Ueber die Produkte der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol im Phosphenylapparat.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 2. August.)

Die Nebenprodukte des Phosphenylchlorids sind bis jetzt einer näheren Untersuchung noch nicht unterworfen worden. Aus verschiedenen Gründen war es interessant ihre Individualität festzustellen, und da mir gerade eine ansehnliche Quantität der höher siedenden Antheile zu Gebote stand, so unternahm ich die Untersuchung. Im Sinne der Gleichungen:

$$2C_6H_6 + PCl_3 = (C_6H_5)_2PCl + 2HCl,$$
$$2PCl_2C_6H_5 = PCl_3 + (C_6H_5)_2PCl\ ^1),$$
$$3C_6H_6 + PCl_3 = P(C_6H_5)_3 + 2HCl,$$

war es möglich, dass sich in diesem Antheil Diphenylphosphorchlorür und sogar Triphenylphosphin finden konnte.

A. Michaelis erwähnt in seiner Abhandlung: „Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe“ [2]) eine weisse, selbstentzündliche Phosphorverbindung, die sich stets im Phosphenylchlorid vorfindet, und zwar in um so grösserer Menge, bei je höherer Temperatur das Phosphenylchlorid dargestellt worden ist. Diese Substanz ist zum Theil in dem gereinigten Präparat gelöst enthalten und kann durch Abkühlen mit Schnee und Kochsalz daraus beinahe vollkommen abgeschieden werden; weitaus der grösste Theil davon ist indessen in den höher siedenden Fraktionen des Reaktionsproduktes enthalten. Unterwirft man dieselben wiederholt der fraktionirten Destillation, so kann fortwährend noch etwas Phosphenylphlorid daraus gewonnen werden, bis man schliesslich eine ganz dicke, schwerbewegliche Flüssigkeit erhält. Dieselbe destillirt bis auf eine nicht unbeträchtliche Menge poröser Kohle vollkommen von etwa 250° bis 350° über, und das Destillat erstarrt zum grössten Theil in der Vorlage zu einer zackigkrystallinischen Masse von vollkommen homogenem Aussehen. Die weisse Substanz, die man auf diese Weise erhält, entzündet sich von selbst beim Liegen an der Luft und verbrennt unter dichtem, weissen Rauch. Beim längeren Aufbewahren unter Wasser am Lichte färbt sie sich oberflächlich gelb. Mit Wasser angefeuchtet und der Luft ausgesetzt, leuchtet sie im Dunkeln, ein Beweis, dass sie freien Phosphor enthält. Unter Wasser schmilzt sie bei etwa 70° zu einem farblosen Oel zusammen, welches wie geschmolzener Phosphor weissen Rauch ausstösst, ohne aber im Uebrigen eine Veränderung zu erleiden. Zur weiteren Reinigung wurde sie zunächst mit heissem Alkohol behandelt. Die Substanz schmilzt, und etwa die Hälfte davon löst sich im Alkohol auf, während ein farbloses Oel zurückbleibt, das beim Erkalten amorph erstarrt. Bei der näheren Untersuchung erwies sich dieses letztere als gewöhnlicher Phosphor. Die alkoholische Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade eingeengt, und fing bei stärkerer Concentration heftig zu rauchen an. Um eine Entzündung zu vermeiden wurde sie in Wasser gegossen und bildete damit eine milchige Flüssigkeit, deren Geruch lebhaft an den des Diphenyls erinnerte. Um den noch anhaftenden, freien Phosphor zu entfernen, wurde diese Flüssigkeit hier-

[1]) Broglie, diese Berichte X, 628.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 181, 265.

auf am Rückflusskühler im Luftstrom längere Zeit im Sieden gelassen. Etwa vorhandenes Diphenylphosphorchlorür hätte hierbei in Wasser unlösliche Diphenylphosphinsäure bilden müssen, während ein Triphenylphosphin in sein vermuthlich in Wasser lösliches Oxyd hätte übergehen müssen. Beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte das ungelöste Oel zu einem schwach gelb gefärbten Krystallkuchen vom Geruch und dem Schmelzpunkt (71°) des Diphenyls. Derselbe wurde längere Zeit und unter häufigem Umschütteln mit starkem Ammoniak digerirt, um etwa gebildete Diphenylphosphinsäure zu isoliren. Die ammoniakalische Flüssigkeit hatte indessen nichts aufgenommen, und das zurückbleibende Diphenyl wurde noch durch sein Dibromsubstitut (Schmelzpunkt 164°) als solches charakterisirt. Es zeigte sich auch vollkommen frei von Phosphor. Die wässerige Flüssigkeit konnte nun noch Triphenylphosphinoxyd, oder eine andere in Wasser lösliche Phosphorverbindung enthalten. Sie wurde auf dem Wasserbade eingeengt und schied bei starker Concentration in der That ein Oel aus, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Menge desselben war nur gering, und der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei ungefähr 70°. Durch die Reaktionen seiner Lösung und eine Phosphorbestimmung wurde der Körper als phosphenylige Säure charakterisirt.

	Berechnet	Gefunden
P	21.83 pCt.	22.25 pCt.

Man ersieht hieraus, dass die in Frage stehende, weisse Substanz nur ein Gemenge von Diphenyl mit Phosphor ist, das noch wenig Phosphenylchlorid einschliesst. Neben der Hauptreaktion

$$PCl_3 + C_6H_6 = PCl_2C_6H_5 + HCl,$$

finden daher im Phosphenylapparat, wenigstens bei der von mir angewandten Temperatur (mässige Rothgluth) nur noch folgende Umsetzungen statt:

$$2C_6H_6 = C_6H_5 - C_6H_5 + H_2,$$
$$2PCl_3 + 3H_2 = P_2 + 6HCl.$$

Die massenhafte, und in gar keinem Verhältniss zu dem gebildeten Diphenyl stehende Abscheidung von Kohle, scheint mir indessen zu beweisen, dass auch eine vollkommene Spaltung des Benzolkerns dabei stattfindet, etwa im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6H_6 + 2PCl_3 = 3C_2 + P_2 + 6HCl.$$

395. H. Köhler: Verhalten einiger Chloride gegen Phosphenylchlorid.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 2. August.)

Das Verhalten des Einfachchlorschwefels gegen Phosphenylchlorid, wie ich es unlängst [1]) kurz beschrieb, gab mir Veranlassung auch andere anorganische Chloride auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen Phosphenylchlorid zu untersuchen. Man konnte so entweder zu Umsetzungsprodukten oder Doppelchloriden gelangen, und es schien mir nicht ohne Interesse, den Einfluss kennen zu lernen, welchen die Phenylgruppe im Phosphorchlorür, in Hinsicht auf dessen Verhalten gegen andere Chloride, auszuüben vermag.

Phosphenylchlorid und Einfachchlorjod.

Phosphenylchlorid und Einfachchlorjod konnten am einfachsten nach der Gleichung

$$PCl_2C_6H_5 + ClJ = PCl_3J.C_6H_5$$

aufeinander reagiren. Fein zerriebenes Chlorjod reagirt ausserordentlich heftig auf Phosphenylchlorid; es tritt sehr starke Erwärmung ein, und unter lebhaftem Zischen wird viel Jod abgeschieden. Das Reaktionsprodukt wird beim Erkalten fest, und es lässt sich ihm das freie Jod durch Schwefelkohlenstoff entziehen. Man erhält einen noch dunkel gefärbten Rückstand, der sich als im Wesentlichen aus Phosphenyltetrachlorid bestehend erwies. Die Reaktion verläuft daher nach der Gleichung

$$PCl_2C_6H_5 + 2JCl = PCl_4C_6H_5 + J_2.$$

Auch durch Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff war es nicht möglich, die Reaktion so zu mässigen, dass eventuell ein Additionsprodukt im Sinne der ersten Gleichung hätte entstehen können.

Phosphenylchlorid und Siliciumchlorid oder Zinnchlorid.

Wie Casselmann [2]) gefunden hat vereinigt sich das Zinnchlorid nicht mit Phosphorchlorür. Ganz ebenso verhält sich nach einem Versuch von mir das Siliciumchlorid. Auch das Phosphenylchlorid vereinigt sich nicht mit diesen Chloriden. Es ist in allen Verhältnissen damit mischbar, aber weder in der Wärme noch in der Kälte (bis — 17°) tritt eine Vereinigung oder Umsetzung ein.

Phosphenylchlorid und Titanchlorid.

Vermischt man 1 Molekül Phosphorchlorür mit 1 Molekül Titanchlorid, so bildet sich sofort ein citronengelber, krystallinischer Nieder-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 468.

[2]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. II, 1, 393.

schlag, während die grösste Menge des Gemisches flüssig und farblos bleibt. Aus Mangel an Material konnte ich indessen die Zusammensetzung der Verbindung nicht feststellen. Seitdem hat A. Bertrand [1]) dieselbe Verbindung dargestellt und durch die Analyse nachgewiesen, dass ihr die Formel $TiCl_4 + PCl_3$ zukommt.

Ein ähnliches Verhalten war auch für das Phosphenylchlorid zu erwarten. Vermischt man beide Substanzen im molekularen Verhältniss, so tritt schwache Wärmeentwickelung auf und die Flüssigkeit nimmt eine tief dunkel violettrothe Farbe an. Beim Abkühlen auf — 17° geht die Consistenz derselben in's Zähflüssige über, ohne dass eine, wenn auch nur theilweise, Erhärtung eintritt. Beim Versuch zu destilliren trennt sich die Flüssigkeit wieder in ihre Componenten. Hiernach darf man annehmen, dass das Titanchlorid nach der Gleichung,

$$2\,TiCl_4 + PCl_2C_6H_5 = Ti_2Cl_6 + PCl_4C_6H_5,$$

wenigstens theilweise, zu dem violettrothen Hexachlorid reducirt worden ist, und dass dieses dann beim Erhitzen umgekehrt das Phosphenyltetrachlorid wieder zerlegt hat unter Rückbildung von Titanchlorid und Phosphenylchlorid.

Phosphenylchlorid und die Chloride des Antimons.

Das Antimontrichlorid löst sich in unbestimmten Verhältnissen beim Erwärmen im Phosphenylchlorid auf. Aber weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch unter dem Einfluss der Kälte (— 17°) erstarren diese Lösungen, so dass man wohl annehmen darf, dass keine chemische Verbindung entstanden ist.

Ganz anders ist das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Phosphenylchlorid. In einer früheren Mittheilung [2]) habe ich gezeigt, dass die Reaktion von Antimonpentachlorid auf Phosphorchlorür gemäss dem Schema

$$2\,SbCl_5 + PCl_3 = SbCl_5.PCl_5 + SbCl_3$$

verläuft. Ganz die gleiche Reaktion haben wir auch für das Phosphenylchlorid. Antimonpentachlorid wirkt im unverdünnten Zustand auf das Phosphenylchlorid weit heftiger ein, als auf das Phosphorchlorür. Das Reaktionsprodukt färbt sich tief dunkel, und es entweicht viel Salzsäure, ein Beweis, dass auch der Phenylrest theilweise angegriffen wird. Benutzt man Chloroform als Verdünnungsmittel für beide Flüssigkeiten, und verfährt dann ganz so, wie ich es für die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Phosphorchlorür angegeben habe, so erhält man ein prachtvoll citronengelbes Krystallpulver, welches sehr unbeständig ist, und daher möglichst rasch analysirt

---

[1]) Bull. soc. chim. XXXIII, 565. Diese Berichte XIII, 1478.
[2]) Diese Berichte XIII, 875.

werden muss. Die Substanz wurde hierzu in einem Schüttelcylinder mit Weinsäurelösung zersetzt, und Antimon sowie Chlor nach den üblichen Methoden bestimmt.

Das Resultat der Analyse ist folgendes:

Substanz 0.3985 g.

SbS_3	0.1570 g.	Sb	0.0877 g.
AgCl	0.9150 -	Cl	0.2262 -.

	Theorie $PCl_4C_6H_5 . SbCl_5$	Versuch
Sb	22.20 pCt.	22.01 pCt.
Cl	58.14 -	56.71 -.

Die etwas grosse Differenz im Chlorgehalt erklärt sich aus der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung.

Man ersieht aus den Resultaten dieser Analyse, dass die Verbindung ein Doppelchlorid von Antimonpentachlorid mit Phosphenyltetrachlorid ist und sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

$$PCl_2C_6H_5 + 2\,SbCl_5 = SbCl_3 + PCl_4C_6H_5 . SbCl_5.$$

Das gebildete Antimontrichlorid fand sich in der That in fast quantitativer Menge in der Waschflüssigkeit.

Das Antimonphosphenylsuperchlorid verhält sich in vielen Stücken ganz analog dem Antimonphosphorsuperchlorid. Wie dieses raucht es stark an der Luft und zieht begierig Feuchtigkeit an. Dabei färbt es sich oberflächlich grün und wird schmierig. Mit viel Wasser zersetzt es sich unter lebhaftem Zischen in Salzsäure, Antimonsäure und Phosphenylsäure, wahrscheinlich nach folgender Formel

$$2\,(PCl_4C_6H_5 . SbCl_5) + 13\,H_2O = 18\,HCl + 2\,(C_6H_5PO_3H_2) + Sb_2O_7H_4.$$

Beim Erhitzen schmilzt es, und unter heftiger Entwickelung von Salzsäuredämpfen und lebhaftem Aufschäumen destillirt eine Flüssigkeit über, die in der Vorlage zum Theil fest wird und aus der durch fraktionirte Destillation leicht Phosphorchlorür, Antimonchlorür und neben Paradichlorbenzol noch höher gechlorte Benzole abgeschieden werden können. Die Zersetzung folgt daher im Wesentlichen der Gleichung

$$PCl_4C_6H_5 . SbCl_5 = PCl_3 + SbCl_3 + HCl + C_6H_4Cl_2.$$

Da es bekannt ist, dass sowohl Antimonpentachlorid als auch Phosphenyltetrachlorid in der Hitze Chlor abgeben, so kann die Bildung der höheren Chlorsubstitute des Benzols nicht auffallen. Auch beim längeren Aufbewahren in absolut trockenen Räumen (über Phosphorsäureanhydrid) scheint die Verbindung in freiwilliger Zersetzung die eben erwähnten Körper zu liefern. Ein mehrere Wochen altes Präparat war oberflächlich grün geworden, hatte eine beträchtliche Menge Salzsäure abgegeben und löste sich nicht mehr vollständig in

weinsäurehaltigem Wasser. Der unlösliche Rückstand schied sich in öligen Tröpfchen aus, die alsbald fest wurden und nach einmaligem Umkrystallisiren den Geruch und Schmelzpunkt des Paradichlorbenzols zeigten.

Es ist mir nicht möglich gewesen dieses Doppelchlorid unverändert aufzubewahren. Am besten scheint es sich in zugeschmolzenen Röhren unter einer Schicht von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erhalten zu lassen.

396. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 4. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baeyer nahm ich die Versuche mit der Vulpinsäure, deren Studium Möller und Strecker [1]) zu so interessanten Resultaten geführt hat, wieder auf. Er hatte die Freundlichkeit, mir zu diesem Zweck beträchtliche Mengen von „*Cetraria vulpina*“, die er bei Pontresina in der Schweiz hatte sammeln lassen, zur Verfügung zu stellen.

Die Zersetzungen mittelst Barytwasser einerseits und Kalilauge andrerseits, welche nach Möller und Strecker die Vulpinsäure erleidet, sind sehr tiefgreifender Natur, doch veranlasste mich das stete Auftreten von Methylalkohol dabei zu der Annahme, dass man es mit einem Methyläther zu thun hat.

Diese Annahme hat sich bestätigt und ist es mir gelungen aus der Vulpinsäure eine zweibasische Säure darzustellen, die ich mit dem Namen „Pulvinsäure“ bezeichnen will und als deren saurer Methyläther die Vulpinsäure zu betrachten ist.

Darstellung der Vulpinsäure.

Die Flechte wird, wie Möller und Strecker es angegeben haben, mit lauwarmer Kalkmilch ausgezogen und aus dem colirten Auszuge die Vulpinsäure durch Salzsäure gefällt, wobei zu beachten ist, dass sie sich nur aus der kalt gehaltenen Lösung in leicht abfiltrirbaren Flocken abscheidet; tritt dagegen beim Ansäuern eine Erwärmung ein, so entsteht eine gelbe Emulsion, aus der sich die Vulpinsäure erst nach wiederholtem Eindampfen und Stehenlassen absetzt. Die rohe Vulpinsäure reinigt man durch Umkrystallisiren und erhält dabei Mutterlaugen, aus denen in Folge des vorhandenen Harzes keine Säure mehr krystallisirt; man verdampft deshalb zur Trockne,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 113, 56.

zieht mit Sodalösung aus, filtrirt, fällt mit Salzsäure, krystallisirt die ausgeschiedene Vulpinsäure aus Alkohol und erhält so eine weitere Menge reiner Säure.

Eine andere Methode, die ich mit Erfolg anwandte, besteht in der Abscheidung des Kalksalzes der Vulpinsäure aus dem wie oben erhaltenen Flechtenauszuge durch Zusatz von Kochsalz. Das Kalksalz setzt sich rasch ab, wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und liefert dann beim Zersetzen mit Salzsäure eine Vulpinsäure von grosser Schönheit und Reinheit.

Die aus Pontresina stammende Flechte lieferte 1½—2 pCt. Vulpinsäure, wogegen aus einer kleinen Menge *Cetraria*, für deren Zusendung ich Hrn. W. F. W. Eckell in Christiania zu danken habe, 4 pCt. erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt der wiederholt gereinigten Vulpinsäure liegt bei 148°. Möller und Strecker [1]) machen hierüber nur die unbestimmte Angabe, dass sie bei einer über 100° liegenden Temperatur schmelze, indess sie Stein [2]) und Bolley [3]) zwischen 110° und 140° schmelzen lassen. Die Analyse meiner Säure gab mit der von Möller und Strecker aufgestellten Formel stimmende Zahlen.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$
C	70.80	71.11 pCt.	70.80 pCt.
H	4.55	4.45 -	4.30 - .

Pulvinsäureanhydrid, $C_{18}H_{10}O_4$.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man Vulpinsäure auf eine über 200° gelegene Temperatur. Die geschmolzene Masse fängt alsbald zu sieden an, und es entweicht Holzgeist, was ich an der Brennbarkeit und dem zwischen 65 und 70° liegenden Siedepunkt der übergegangenen Flüssigkeit konstatirte. Man setzt das Erhitzen fort, so lange eine herausgenommene Probe noch zu einer gelben Masse erstarrt. Sobald die letztere eine braune Farbe zu zeigen beginnt, unterbricht man die Operation, da beim längeren Erhitzen leicht unter Schwarzfärbung Zersetzung eintritt, lässt erkalten, pulverisirt die geschmolzene Masse und zieht sie so lange mit heissem Weingeist aus, als noch etwas mit brauner Farbe in Lösung geht. Der Rückstand besteht dann fast nur aus Pulvinsäureanhydrid, das man aus Benzol umkrystallisirt und so in mikroskopischen, kurzen, spitzen Nadeln von geringer Durchsichtigkeit erhält, die getrocknet ein hellgelbes Krystallmehl bilden. Das Pulvinsäureanhydrid ist kaum in Al-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 118, 58.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 91, 102.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie 93, 356.

kohol' löslich, leichter in heissem Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton, aus denen es sich beim Erkalten in kleinen Nadeln fast vollständig wieder abscheidet. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien, sowie in kalter Kali- und Natronlauge. In Ammoniak löst es sich beim längeren Kochen in geringer Menge auf. Es schmilzt zwischen 120° und 121°. Erhitzt man es höher, so sublimirt es bei gehöriger Vorsicht in langen Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$
C	74.48 pCt.	74.48 pCt.
H	3.48 -	3.44 - .

Die Anhydridgruppe kann höchstens drei Sauerstoffatome enthalten, während in dem Pulvinsäureanhydrid vier vorhanden sind. Der übrige Sauerstoff scheint jedoch keiner Hydroxylgruppe anzugehören, indem weder Acetylchlorid, noch Essigsäureanhydrid selbst bei 220° auf das Pulvinsäureanhydrid einwirken. Nach dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° scheiden sich zwar Blättchen aus, die mit gelber Farbe durchsichtig sind und bei reflektirtem Licht lavendelblau erscheinen. Es ist diess aber das unveränderte Anhydrid, denn sowohl beim Erhitzen auf 200°, als beim Umkrystallisiren aus Benzol nimmt es die ursprüngliche Form wieder an.

Das Pulvinsäureanhydrid besitzt die merkwürdige Eigenschaft sich in Metallalkylaten unter Bildung von alkylpulvinsauren Salzen zu lösen. Wird seine Lösung in Aceton mit Kali oder Natronlauge versetzt, so entstehen Salze der zweibasischen Pulvinsäure, mit Ammoniak dagegen das Ammonsalz einer Pulvinaminsäure.

Pulvinsäure, $C_{18}H_{12}O_5$.

Man kann sie sowohl aus Pulvinsäureanhydrid, als aus Vulpinsäure darstellen. Pulvinsäureanhydrid wird als feines Pulver in Natronlauge suspendirt, etwa das doppelte Volumen ganz reinen Acetons zufügt und erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Man verdünnt dann mit Wasser und fällt die gebildete Pulvinsäure mit Salzsäure. Aus der Vulpinsäure entsteht sie durch Kochen mit Kalkmilch, Verdünnen mit viel heissem Wasser, Filtriren und Ansäuern des Filtrates. Die durch Säure gefällte Pulvinsäure wird auf einem Filter gesammelt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat von gelöster Säure gelb gefärbt erscheint. Man trocknet sie dann und krystallisirt aus Benzol um, aus welchem sie sich nach gehöriger Concentration in kleinen, derben, ein orangefarbenes Krystallmehl bildenden Blättchen abscheidet, die bei vorsichtiger Krystallisation in deutlichen Krystallen erhalten werden. Auch aus heissem Chloroform, Aether und Eisessig scheidet sie sich beim Erkalten pulverig ab. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich und wird daraus in gelben, derben

Prismen erhalten. Wasser löst nicht unbeträchtliche Mengen der Säure, die jedoch auf Zusatz von Mineralsäuren wieder gefällt werden.

Wird die Pulvinsäure erhitzt, so schmilzt sie bei 214—215° und fängt dann unter Bildung von Anhydrid zu sieden an.

Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$
C	69.92	69.83 pCt.	70.12 pCt.
H	4.41	3.63 -	3.90 - .

Salze der Pulvinsäure.

Saures Silbersalz. Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung der Pulvinsäure ein Gemisch von Pulvinsäure und saurem Salz in gelben Flocken, welches nach dem Auswaschen während des Trocknens krystallinisch wird. Man zieht dann die beigemengte Pulvinsäure mit Aether aus und erhält so das saure Salz in derben, kleinen, concentrisch vereinigten Prismen von gelber Farbe und grosser Beständigkeit.

Das bei 100° getrocknete Salz hinterliess beim Erhitzen 26.05 pCt. Silber. Die Formel $C_{18}H_{11}O_5Ag$ verlangt 26.02 pCt.

Das neutrale Silbersalz wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Pulvinsäure mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt, so lange vorsichtig Ammoniak zufügt, bis die Farbe der ausgeschiedenen Flocken von gelb in schwach gelblich weiss übergegangen ist und das neutrale Salz sich in verfilzten, langen Nadeln abgeschieden hat. Man lässt noch eine Weile stehen, filtrirt dann und wäscht mit kaltem Wasser aus. In heissem Wasser ist das neutrale Salz nicht ohne Zersetzung löslich, obwohl es sonst ziemlich beständig ist. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5Ag_2 + H_2O$
Ag	39.77	39.95	40.11 pCt.	40.00 pCt.

I. war lufttrocken, II. im Vacuum über Schwefelsäure, III. bei 100° getrocknet worden und ein jedes entstammte einer anderen Menge Säure.

Das krystallwasserfreie Salz sollte 41.37 pCt. Silber hinterlassen, doch trat Zersetzung ein, ehe das Krystallwasser ausgetrieben werden konnte.

Das neutrale Barymsalz der Pulvinsäure entsteht in charakteristischen, goldglänzenden, hellgelben Blättchen von sehr geringer Löslichkeit beim Vermischen ammoniakalischer Lösungen von Chlorbaryum und Pulvinsäure.

Das neutrale Calciumsalz wird in analoger Weise erhalten und bildet blassgelbe Nadeln.

Das Kupfersalz schiesst aus dem ammoniakalischen Gemisch von Säure und Kupfersulfat beim Verdunsten in tiefblauen Nadeln an.

Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich und krystallisiren schwer.

Aethylpulvinsäure, $C_{20}H_{16}O_5$.

Das Kalisalz dieser der Vulpinsäure homologen Säure entsteht beim Eintragen von zerriebenem Pulvinsäureanhydrid in alkoholische Kalilauge. Aus der so erhaltenen Lösung erhält man die freie Säure durch starkes Verdünnen, Ansäuren und Abfiltriren der ausgeschiedenen, gelben Flocken. Aus Alkohol krystallisirt sie in ähnlichen, spitzen, jedoch durchsichtigeren Tafeln von gelber Farbe, wie die Vulpinsäure. Sie schmilzt constant bei 127—128°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	71.45	71.30 pCt.	71.42 pCt.
H	5.02	5.01 -	4.76 - .

Erhitzt man die Aethylpulvinsäure, so entweicht Aethylalkohol und es hinterbleibt Pulvinsäureanhydrid.

Methylpulvinsäure oder Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$.

Sie entsteht der soeben beschriebenen Aethylpulvinsäure analog beim Auflösen von Pulvinsäureanhydrid in einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol. Durch Säure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt zeigte sie das Aussehen und den Schmelzpunkt der Vulpinsäure.

Die merkwürdige Entstehung eines sauren Aethers in alkalischer Lösung durch einfache Addition eines Alkohols zum Anhydrid ist ohne Parallele, erinnert jedoch an die Fähigkeit der Orsellinsäure mit Alkohol direkt einen Aether zu bilden.

Pulvinaminsäure, $C_{18}H_{13}NO_4$.

Sie entsteht durch Addition von Ammoniak zu Pulvinsäureanhydrid und wird erhalten, indem man das letztere mit einem Gemisch von Ammoniak und Aceton erwärmt, bis es sich gelöst hat, verdünnt und durch Ansäuren fällt. Aus Benzol krystallisirt die Pulvinaminsäure in klinorhombischen, gelben Prismen von 220° Schmelzpunkt. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser oder Mineralsäuren. Durch salpetrige Säure erleidet sie keine Veränderung.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}NO_4$
C	70.41 pCt.	70.35 pCt.
N	4.66 -	4.56 - .

Pulvinsäuredimethyläther, $C_{20}H_{16}O_5$.

Man erhält ihn aus dem neutralen Silbersalz der zweibasischen Pulvinsäure durch Digeriren mit einem Gemisch von Methyljodid und Holzgeist. Die Umsetzung erfolgt rasch und unter Erwärmung der Flüssigkeit; ist sie vollendet, so giesst man von dem gebildeten Jodsilber ab in Sodalösung, filtrirt die ausgeschiedenen, weissen Flocken ab, wäscht sie mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus Holzgeist um. Der Dimethyläther fällt daraus in farblosen, kleinen Nadeln von 138—139° Schmelzpunkt nieder.

Acetylverbindung der Vulpinsäure oder Pulvinsäureacetylmethyläther, $C_{18}H_{10}O_5(C_2H_3O)(CH_3)$.

Pulvinsäure verwandelt sich beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in Pulvinsäureanhydrid. Das letztere ist, wie bereits erwähnt ist, nicht im Stande eine Acetylverbindung zu geben. Erhitzt man aber Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang und verjagt dann den Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, so erstarrt der Rückstand zum grössten Theil in farblosen Nadeln. Man erwärmt nun zur Entfernung von Vulpinsäure und Essigsäureanhydrid mit Sodalösung, worin der neue Körper unlöslich ist und krystallisirt ihn aus Alkohol um, woraus er in fast farblosen, atlasglänzenden Nadeln von 156° Schmelzpunkt anschiesst. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_6$
C	69.36 pCt.	69.23 pCt.
H	4.68 -	4.39 - .

Der Körper ist ganz unlöslich in Soda, wird aber beim Kochen mit Ammoniak zu Vulpinsäure verseift. Man kann ihn als einen Aether betrachten, der an Stelle des zweiten Methyls in dem farblosen Pulvinsäuredimethyläther die Acetylgruppe enthält und ebenfalls farblos ist. Dies sowohl, als die grosse Beständigkeit des Pulvinsäureanhydrids gegen Alkalien deuten darauf hin, dass das letztere eine laktidartige Verbindung ist, doch muss ich eine eingehendere Discussion dieser Frage auf eine spätere Mittheilung versparen.

Durch Reduktion der Vulpinsäure mit Zinkstaub in essigsaurer sowohl, als in ammoniakalischer Lösung entstehen sehr schön krystallisirende Körper, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Es steht zu erwarten, dass das Studium der von Möller und Strecker aus der Vulpinsäure erhaltenen Oxatolylsäure Licht über die Constitution der Pulvinsäure verbreiten wird und gedenke ich mich nach Beschaffenheit von mehr des nur in spärlicher Menge erreichbaren Ausgangsmaterials damit zu befassen.

München, 27. Juli 1880.

397. E. v. Gerichten: Ueber die Apophyllensäure und das Cotarnin.

(Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 6. August.)

Bei der Spaltung des Narcotins in Opiansäure und Cotarnin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure erhielt Wöhler[1]) ein weiteres Oxydationsprodukt des Cotarnins, eine stickstoffhaltige Säure, die er der apophyllitähnlichen Krystallform halber Apophyllensäure nannte. Aus Mangel an Material konnte Wöhler nur die allgemeinen Eigenschaften des neuen Körpers studiren, nicht aber die Bedingungen, unter denen er entsteht, und seine Zusammensetzung. Später fand Anderson[2]) eine Methode der Darstellung der Apophyllensäure aus Cotarnin durch Oxydation mit Salpetersäure. Nach meinen Erfahrungen verfährt man dabei am besten folgendermaassen: je 10 g Cotarnin werden mit 10 g concentrirter Salpetersäure und 30 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, als durch concentrirte Kalilauge aus einer Probe der Flüssigkeit noch Cotarnin gefällt wird. Wird durch Kalilauge nur noch eine schwache braune Trübung erzeugt, so verdünnt man nach dem Abkühlen der Flüssigkeit mit nicht zu viel Alkohol und versetzt mit Aether unter Umrühren, bis eine gelbliche Trübung bleibt. Es setzen sich allmählig Krystalle von Apophyllensäure ab, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind. Auf diese Weise wurden etwa 10 — 15 pCt. des angewandten Cotarnins an Apophyllensäure erhalten. Nach der meisterhaften Beschreibung derselben durch Wöhler ist sie sehr leicht zu erkennen. Sie krystallisirt aus kalt gesättigter Lösung wasserhaltig in farblosen Rhombenoktaëdern, aus heiss gesättigter Lösung wasserfrei in büschelförmig zusammen gelagerten, kurzen Nadeln. Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung sehr scharf

[1]) Ann. Chem. Pharm. 50, 24.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 86, 196.

bei 241 — 242° C. (Die Angabe Anderson's, dass die Säure bei 205° C. schmelze und beim Erkalten krystallinisch erstarre, beruht wohl auf einem Irrthume.) Die Säure wird nicht gefällt durch neutrales oder basisch essigsaures Blei, ebenso wenig durch essigsaures Kupfer (auch nicht beim Erwärmen) und durch Silbernitrat. Die Analyse der Säure ergab:

Berechnet für $C_8 H_7 NO_4$		Anderson		Gefunden	
C	53.04 pCt.	52.70	52.88 pCt.	52.8	53.1 pCt.
H	3.86 -	3.88	4.12 -	3.79	4.05 -
N	7.73 -	7.37	— -	—	— -

Die Säure ist einbasisch. Anderson hat ihr Silbersalz vollständig analysirt und dafür die Zusammensetzung $C_8 H_6 AgNO_4$ gefunden. Bei Behandlung der Säure mit Natriumamalgam zeigte sich deutliche Ammoniakentwicklung. Wöhler erhielt bei der trocknen Destillation der Säure ein öliges, stark alkalisches Destillat, das „seinem Geruche nach zu schliessen, nichts Anderes als Chinolin sein konnte".

Anderson fand bei der trocknen Destillation der Säure etwas von einer schwach aromatisch riechenden Base, die indess mit Chlorkalk die Anilinreaktion nicht gab, und überdies in zu geringer Menge, als dass eine Analyse derselben möglich gewesen wäre. Erhitzt man Apophyllensäure, so tritt allerdings im Anfange ein Geruch auf, der wenig mit dem Geruche der Pyridinbasen oder mit Chinolin gemein hat, zuletzt aber bei stärkerem Erhitzen ist ein deutlicher Pyridingeruch nicht zu verkennen, den Wöhler damals (1844) leicht mit Chinolin verwechseln konnte.

Beim Erhitzen der Säure mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140 — 150° findet keine Einwirkung statt. Concentrirte Jodwasserstoffsäure liefert bei 170° schwachen Geruch nach Jodmethyl. Mit Salzsäure (specifisches Gewicht 1.185) zwei bis drei Stunden auf 240 — 250° erhitzt gibt Apophyllensäure Methyl ab. In den Röhren zeigt sich nach dem Erkalten starker Druck und beim Oeffnen entweicht ein nach Chlormethyl riechendes, mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas. Die Abspaltung von Methyl erfolgt sehr glatt; der Röhreninhalt ist ziemlich farblos und liefert beim Abdampfen der Salzsäure eine neue, stickstoffhaltige Säure. Diese unterscheidet sich sehr wesentlich von der Apophyllensäure. Sie ist viel schwerer in heissem Wasser löslich als diese, löst sich dagegen in Alkohol, schwer in Aether. Sie krystallisirt in kleinen, derben Prismen, hier und da wurden auch bei sehr langsamer Krystallisation Blättchen beobachtet, die sich aber leicht wieder in Prismen umwandeln liessen; sie sublimirt beim Erhitzen unter Zersetzung, fängt bei 250° an sich gelb zu färben und zu schmelzen und ist erst bei 266 — 268° geschmolzen.

Sie wird aus ihrer wässrigen Lösung durch Bleiacetat und Silbernitrat gefällt. Auch ihr Baryumsalz ist sehr schwer löslich.

Sehr charakteristisch ist ihr Verhalten gegen essigsaures Kupfer. Versetzt man die wässerige Lösung der Säure hiermit, so tritt in der Kälte keine Fällung ein. Bei gelindem Erwärmen wird die Lösung sofort trübe und es scheidet sich bei stärkerem Erwärmen ein flockiger Niederschlag aus, der beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig wieder verschwindet. Kocht man aber die beim Erwärmen ausgeschiedene, flockige Fällung längere Zeit, so wird sie allmählich krystallinisch und setzt sich beim Erkalten der Flüssigkeit als himmelblauer, schwerer Niederschlag ab, der sich nun in kaltem Wasser nicht mehr löst und auch in heissem so gut wie unlöslich ist, dagegen durch Zusatz von überschüssigem Kupferacetat wieder in Lösung gebracht werden kann. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit Kupferacetat setzt sich allmählich das Kupfersalz der Säure in concentrisch gruppirten Nadeldrusen von tiefblauer Farbe ab. Dasselbe ist in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich und wohl identisch mit dem bei längerem Kochen der Lösung sich bildenden, unlöslichen, krystallinischen Niederschlage. Die Kupferfällung wurde zur Reinigung der Säure benutzt. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Säure ergab bei der Analyse:

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden
C	50.2 pCt.	50.2 pCt.
H	2.99 -	3.0 - .

Die Säure ist zweibasisch. Das Silbersalz, dargestellt durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat (anfangs flockige, rasch krystallinisch werdende Fällung) ergab bei 100° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3Ag_2NO_4$
Ag	56.3 pCt.	56.69 pCt.

Das Baryumsalz, dargestellt durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt u. s. w. ergab, bei 210° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3BaNO_4$
Ba	45.0 pCt.	45.4 pCt.

Die Analyse des Kalksalzes, dargestellt durch Kochen der reinen Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk, ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3NO_4Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	23.0 pCt.	23.5 pCt.

Das getrocknete Salz gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3NO_4Ca$
Ca	19.5 pCt.	19.5 pCt.

Für das Kalksalz der Cinchomeronsäure fand Weidel 22.99 und 23.69 pCt., S. Hoogewerff und W. A. van Dorp 23.4 und 23.6 pCt. Wasser.

Mit Eisenvitriol gibt die Säure keine Färbung.

Beim Erhitzen der Säure (schon in ganz geringen Mengen) mit Natronkalk tritt sofort ein äusserst intensiver Pyridingeruch auf. Die Zersetzung geht anscheinend sehr glatt vor sich.

Demnach dürfte es kaum mehr zweifelhaft sein, dass hier eine Pyridindicarbonsäure, $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N(COOH)_2$, vorliegt und dass dieselbe identisch ist mit der Pyridindicarbonsäure von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [1]) resp. mit der Cinchomeronsäure Weidel's [2]). Als der saure Methyläther dieser Säure ist die Apophyllensäure aufzufassen und ihre Zersetzung mit Salzsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Apophyllensäure}}{C_5H_3N\begin{cases}COOCH_3\\COOH\end{cases}} + HCl = CH_3Cl + \underset{\text{Cinchomeronsäure.}}{C_5H_3N\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}$$

Damit ist also ein Pyridinderivat als Abbauprodukt eines Opiumalkaloids aufgefunden. Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass wir auch die Opiumalkaloide gerade wie die Alkaloide der Chinarinde als Pyridin- resp. Chinolinderivate aufzufassen haben.

Im Cotarnin selber scheint die Gruppe $COOCH_3$ der Apophyllensäure noch enthalten zu sein. Denn die Oxydation der Cotarnaminsäure von Matthiessen und Foster (des entmethylirten Cotarnins) liefert wie das Cotarnin, Apophyllensäure. Es scheinen demnach im Cotarnin zwei Methylgruppen enthalten zu sein, von denen die eine bei 140°, die andere erst bei 240° durch Salzsäure abgespalten wird. Weitere Versuche werden darüber Aufklärung verschaffen.

Die Cotarninsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, also eine stickstofffreie Säure, die Matthiessen und Foster durch ganz gelinde Oxydation des Cotarnins mit Salpetersäure uner Methylaminabspaltung erhalten haben, konnte ich ebensowenig wie Beckett und Wright [3]) wieder auffinden. Dieselbe scheint einer Verunreinigung des angewandten Cotarnins, vielleicht mit einem der stickstofffreien Spaltungsprodukte des Narcotins ihren Ursprung zu verdanken.

München, August 1880.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 61.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 173, 96. Diese Berichte XII, 1145.
[3]) Chem. Soc. Journ. 1877, 2, 525.

398. S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp: Zur Kenntniss des Lepidins.

(Eingegangen am 7. August.)

Nach unseren Untersuchungen über die Tricarbopyridinsäure schien es uns von Interesse, zu ermitteln, ob unter den durch Einwirkung von Kali auf das Cinchonin entstehenden Basen sich eine befindet, welche bei der Oxydation in die genannte Säure übergeht; wir vermutheten, dass das von Williams entdeckte Lepidin [1]), welches als Methylchinolin aufgefasst werden kann, die Muttersubstanz unserer Säure sein würde. Es gelang uns auch wirklich aus den aus dem Cinchonin entstehenden Oelen eine Base zu isoliren, welche, nach den spärlichen, darüber vorliegenden Angaben zu urtheilen, mit dem Lepidin identisch ist und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Tricarbopyridinsäure übergeht.

Das Material zu diesen Versuchen war aus der Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen. Es bestand aus dem Theil der bei der Einwirkung von Kali auf Cinchonin entstehenden Oele, welche höher als Chinolin sieden [2]).

Aus den zwischen 250—270° siedenden Fraktionen lässt sich leicht eine flüssige Base von constantem Siedepunkt in der Weise erhalten, das man das saure schwefelsaure Salz derselben darstellt, welches in Alkohol schwer löslich ist und durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel noch weiter gereinigt werden kann. Die aus diesem Salz durch Kali in Freiheit gesetzte Base siedet bei 256—258° (uncorr.) und gab bei der Analyse mit der Formel des Lepidins, $C_{10}H_9N$, übereinstimmende Zahlen.

Von den Salzen untersuchten wir vorläufig folgende:

Das saure schwefelsaure Salz, $(C_{10}H_9N)_2H_2SO_4$, das in Nadeln auskrystallisirt, wenn man die Lösung der Base in Spiritus mit Schwefelsäure versetzt.

Das überchromsaure Salz, $(C_{10}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$, welches sich beim Versetzen der Base mit einem Ueberschuss einer nicht zu concentrirten Chromsäurelösung anfangs harzartig ausscheidet, aber beim Umrühren krystallinisch wird. Aus heissem Wasser fällt es in goldgelben Nadeln aus, welche am Licht braun werden und zwischen 100—110° sich zu zersetzen anfangen.

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N \,.\, HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$, das aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in orangerothen Nadeln gefällt wird.

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1855, S. 550.

[2]) Eine niedriger als Chinolin siedende Fraktion erwies sich als identisch mit Wischnegradsky's Aethylpyridin (vergl. diese Berichte XII, 1480), insofern sie den von besagtem Forscher für diese Base angegebenen Siedepunkt zeigte und bei der Oxydation mit Chromsäure eine sehr reichliche Ausbeute an Nicotinsäure gab.

Die Verbindung der Base mit salpetersaurem Silber, welche nach der Formel $(C_{10}H_9N)_2AgNO_3$ zusammengesetzt ist[1]). Man erhält sie durch Erwärmen der Base mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber; beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung in weissen Nadeln aus. Diese schmelzen schon auf dem Wasserbade.

Williams giebt den Siedepunkt des Lepidins in seiner ersten Abhandlung als bei 260° liegend an[2]), später findet er ihn etwas höher, bei 266—271°[3]). Obwohl die Siedepunkte etwas differiren, glauben wir doch unsere Base mit dem Lepidin identificiren zu müssen, da beide dieselbe Zusammensetzung haben und die von Williams gegebene Beschreibung des charakteristischen überchromsauren Salzes genau mit der unsrigen übereinstimmt.

Die Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat in kochender alkalischer Lösung geht anfangs sehr leicht von Statten. Unterbricht man dieselbe, wenn die Einwirkung träge zu werden anfängt, so lässt sich aus der Lauge eine Säure gewinnen, welche in Prismen krystallisirt und, im Capillarrohr erhitzt, zwischen 180—185° sich unter Gasentwickelung und Braunfärbung zersetzt. Der Analyse der Säure und ihres neutralen Silbersalzes zufolge ist erstere als eine Methyldicarbopyridinsäure aufzufassen; ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, und werden wir später ausführlich über dieselbe berichten.

Aus dieser Säure lässt sich durch Oxydation mit Kaliumpermangat in alkalischer Lösung die Tricarbopyridinsäure gewinnen, welche früher von uns beschrieben wurde[4]). Sie wurde an ihrer Krystallform und ihren Eigenschaften, wie durch die Krystallwasserbestimmung und Analyse der Säure und ihres neutralen Baryumsalzes als solche erkannt.

Diese Erfahrungen stehen in Uebereinstimmung mit der Ansicht, dass das Lepidin ein Methylchinolin darstellt, insofern die Bildung einer Methyldicarbopyridinsäure und einer Tricarbopyridinsäure bei dieser Auffassung der Constitution der Base leicht verständlich ist.

Zu erwähnen ist noch, dass das Lepidin in nicht unbeträchtlicher Menge in den durch Einwirkung von Kali auf Cinchonin entstehenden Oelen enthalten ist.

---

[1]) Auch das Chinolin gibt eine ähnliche Verbindung $(C_9H_7N)_2AgNO_3$, welche ebenfalls in weissen Nadeln krystallisirt. Es sind viele Additionsprodukte des Chinolins mit Salzen bekannt (vergl. Schiff Ann. Chem. Pharm. 131, 112;) über das hier beschriebene haben wir jedoch in der Literatur keine Angaben finden können.

[2]) l. c.

[3]) Jahresber. f. Chem. 1856, S. 536.

[4]) Diese Berichte XII, 158; XIII, 152.

399. H. Schwarz und P. Pastrovich: Zur Elementaranalyse von organischen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Die Elementaranalyse von organischen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden wird jetzt meistens mittelst geschmolzenen Bleichromats ausgeführt, das an und für sich kostspieliger ist, als Kupferoxyd, weil es sich nicht so leicht regeneriren lässt und daneben auch die Verbrennungsröhren nur einmal zu gebrauchen gestattet. Man hat zwar auch den Zusatz von geschmolzenem, reinem Kaliumdichromat zur Substanz im Schiffchen empfohlen, wobei dann gehörntes Kupferoxyd vorgelegt wird und dadurch in der That richtige Kohlenstoffbestimmungen erhalten, muss dabei aber auf die gleichzeitige Bestimmung des mineralischen Bestandtheils verzichten. Wenn man indessen, wie es ja sehr allgemein geschieht, die Verbrennung im Sauerstoffstrom durchführt, so erscheint folgende Methode wesentlich brauchbar. Wir stellten uns durch Fällen von reinem, neutralem Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat und Auswaschen des chromsauren Quecksilbers durch Decantation reines Quecksilberchromat dar, trockneten dieses und glühten es in einem Porzellantiegel aus, wobei ein sehr fein vertheiltes, reines Chromoxyd zurückbleibt. Dieses wird mit dem abgewogenen, organischen Salze im Ueberschuss innig vermischt und in ein nicht zu kleines Platin- oder Porzellanschiffchen übertragen. In das beiderseits offene, etwa zu $\frac{2}{3}$ seiner Länge mit körnigem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsrohr wird nach dem Ausglühen im trocknen Luftstrome das beschickte Schiffchen von hinten eingeschoben und nun die Verbrennung in bekannter Art zu Ende geführt. Indem man zuletzt genügend lange reinen, trocknen Sauerstoff durchleitet, werden die Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden gänzlich in neutrale Chromate verwandelt, die Kohlensäure also vollständig gewonnen. Selbst stickstoffhaltige Substanzen lassen sich so ohne Gefahr der Bildung von Stickoxyden verbrennen, wenn man nur durch Mässigung des Sauerstoffstroms im Anfang dafür sorgt, dass das vorgelegte, metallische Kupfer bis zuletzt unoxydirt bleibt. Wird nach dem Erkalten das Schiffchen vorsichtig herausgezogen, so lässt sich durch die Bestimmung der darin enthaltenen Chromate auch die in den Salzen vorhandene Basis genau bestimmen. Bei den löslichen Alkalichromaten geschieht dies am einfachsten mittelst einer $\frac{1}{10}$ normalen Bleilösung, die man zu der aus dem Schiffcheninhalte erhaltenen, wässrigen Lösung so lange zufliessen lässt, bis eine herausgenommene Probe einen Tropfen Silberlösung nicht mehr roth fällt. Bei den Chromaten der alkalischen Erden verfährt man bequemer nach der älteren Methode, indem man den Schiffcheninhalt mit einer

sauren Eisenchlorürlösung von bekanntem Gehalte im Ueberschusse versetzt und das nicht oxydirte Eisenoxyd im Filtrat mit titrirtem Chamaeleon zurücktitrirt.

Nur bei explosivischen Nitroprodukten, wie z. B. Kaliumpikrat, ist es nöthig, die Substanz zuerst mit Chromoxyd und dann mit einem Ueberschusse von Kupferoxyd zu mischen. Die Trennung des gebildeten Chromates von dem Kupferoxyd macht keine Schwierigkeiten. Wenn man zur Analyse von Carbonaten dieselbe Methode anwenden will, steht dem natürlich nichts im Wege. Wir geben schliesslich, um die Sicherheit der Methode nachzuweisen, folgende Beleganalysen:

I. Geschmolzenes, essigsaures Natrium, $NaC_2H_3O_2$.

1) 0.206 g Substanz ergab 0.220 g CO_2 = 29.11 pCt. C;
berechnet 29.51 pCt.
0.0645 g H_2O = 3.47 pCt. H;
berechnet 3.65 pCt.
Entstandene CrO_3 entsprach 0.059 g Na = 28.20 pCt. Na;
berechnet 28.04 pCt.

2) 0.206 g Substanz gab 0.2215 g CO_2 = 29.32 pCt. C,
0.065 g H_2O = 3.50 pCt. H.
Entstandene CrO_3 entsprach 0.058 g Na = 28.00 pCt. Na.

II. Saures, oxalsaures Kali, $C_2HKO_4 + H_2O$.

3) 0.300 g Substanz lieferte 0.1835 g CO_2 = 16.68 pCt. C;
berechnet 16.44 pCt.
0.055 g H_2O = 2.037 pCt. H;
berechnet 2.05 pCt.
Entstandene CrO_3 entsprach 0.0805 g K = 26.90 pCt. K;
berechnet 26.71 pCt.

4) 0.250 g Substanz gab 0.1485 g CO_2 = 16.20 pCt. C,
0.049 g H_2O = 2.18 pCt. H.

III. Benzoësaurer Kalk, $(C_6H_5CO_2)_2Ca + 2H_2O$.

5) 0.200 g Substanz ergab 0.3865 g CO_2 = 52.70 pCt. C;
berechnet 52.83 pCt.
0.081 g H_2O = 4.50 pCt. H;
berechnet 4.40 pCt.
Entstandene CrO_3 entsprach 0.025 g Ca = 12.50 pCt. Ca;
berechnet 12.58 pCt.

6) 0 200 g Substanz gab 0.8385 g CO_2 = 52.50 pCt. C,
0.083 g H_2O = 4.61 pCt. H.

7) 0.250 g Substanz gab 0.4815 g CO_2 = 52.53 pCt. C,
0.102 g H_2O = 4.53 pCt. H,
Entstandene CrO_3 entsprach 0.031 g Ca = 12.49 pCt. Ca.

IV. Hippursaures Strontium, $(C_9H_8NO_3)_2Sr + 2H_2O$.

8) 0.200 g Substanz lieferte 0.3285 g CO_2 = 44.80 pCt. C
gegen 45.05 pCt.
0.0775 g H_2O = 4.31 pCt. H
gegen 4.17 pCt.
9) 0.200 g Substanz gab 0.327 g CO_2 = 44.61 pCt. C,
0.076 g H_2O = 4.22 pCt. H,
Entstandene CrO_3 entsprach 0.036 g Sr = 18.06 pCt. Sr
gegen 18.25 pCt.
10) 0.200 g Substanz gab 0.3275 g CO_2 = 44.66 pCt. C,
0.0790 g H_2O = 4.38 pCt. H,
Entstandene CrO_3 entsprach 0.0365 g Sr = 18.15 pCt. Sr.

V. Nitrokresotinsaures Kali, $C_8H_6KNO_5$.

11) 0.1875 g Substanz gab 0.2795 g CO_2 = 40.66 pCt. C
gegen 40.83 pCt.
0.0465 g H_2O = 2.75 pCt. H
gegen 2.55 pCt.
0.0311 g K = 16.55 pCt. K
gegen 16.66 pCt.

---

400. H. Schwarz: Zur Darstellung der Orcincarbonsäure, sog. Pseudoorsellinsäure.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Bei meinen Arbeiten über das Homofluorescein (s. d. Berichte XIII, 543) versuchte ich auch vom Orcin rückwärts zur Orsellinsäure zu gelangen. Erst, nachdem ich schon mit der Darstellung dieses Derivates zu befriedigenden Resultaten gelangt war, kam mir die Arbeit von C. Senhofer und C. Brunner über die direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole (Bericht der Wiener Akademie vom 11. März) zu Gesicht, in welcher dieselben über die Darstellung einer der Orsellinsäure gleich zusammengesetzten, davon indessen durch geringere Löslichkeit in Wasser und eine blaue Eisenchloridreaktion unterschiedenen Orcincarbonsäure berichten. Unter diesen Umständen bleibt mir nur übrig, meine von der jener Herren abweichende Darstellungsmethode kurz anzuführen, welche mir ein in allen Beziehungen identisches Produkt lieferte. Die Methode fällt gänzlich mit der

ausgezeichneten Methode der Salicylsäuredarstellung von Kolbe und v. Heyden zusammen. Das Orcin wird mit Aezalkalien zur Trockne gebracht und dann bei hoher Temperatur mit trockner Kohlensäure behandelt. Das relativ günstigste Resultat wurde bei Einhaltung folgender Verhältnisse gewonnen. Reines, krystallisirtes Orcin (1 Molekül) wird zu Kalihydrat (1 Molekül), das nachher in möglichst wenig Wasser in einer Silberschaale durch Erwärmen gelöst wird, zugefügt. Es tritt eine lebhafte Entwickelung von Wasserdampf und starkes Aufkochen ein. Man fügt dann, um eine möglichste Vertheilung des entstandenen, sehr hygroskopischen Orcinkaliums zu erzielen, ausgesiebtes Holzkohlenpulver von Hirsekorngrösse zu, welches das geschmolzene Orcinkalium aufsaugt, und setzt das Erhitzen unter constantem Umrühren fort, bis die Masse beim Erkalten trocken erscheint. Man füllt sie noch heiss in ein Glasrohr ein, das an dem einen Ende ausgezogen und durch Asbest lose verschlossen ist und legt dieses in den bekannten Kammerofen ein, der als Luftbad dient. Man hält die Temperatur desselben auf 230°—240° C., während man, um das hartnäckig anhängende Wasser zu verjagen, trockenen Wasserstoff hindurch leitet, fügt sodann einen Apparat zur Entwickelung trockner Kohlensäure an und steigert die Temperatur auf 250—260° C. Ein durch ca. 1—1½ Stunden unterhaltener, langsamer Kohlensäurestrom genügt meistens. Zwischendurch kann man auch wohl den Inhalt herausnehmen, etwas zerreiben und mischen, um neue Absorptionspunkte bloss zu legen. Sobald eine Probe nach dem Ausziehen mit wenig Wasser und Zusatz von Salzsäure eine bräunliche, krystallinische Fällung ergiebt, wird das Rohr herausgenommen, und nach dem Abkühlen die Kohle in demselben direkt mit Wasser ausgedeckt. Das meist dunkelbraun gefärbte Filtrat fluorescirt schwach grün. Es giebt nach dem Ansäuern bei genauer Einhaltung obiger Vorschriften eine reichliche Fällung hellbräunlicher, mikroskopischer Nadeln, welche bei gekreuzten Nicols schöne Farben zeigen.

Man reinigt dieselben ohne allzugrossen Verlust durch Auflösen in heissem Wasser, Zusatz von ausgezogener Knochenkohle und Filtriren, eine Operation, die man nöthigenfalls nochmals wiederholt. Beim Erkalten scheiden sich feine, weisse Nadeln ab, die sich durch ihre sichelförmige Krümmung charakterisiren. Sie sind in Alkohol, Aether sehr leicht löslich und krystallisiren beim Verdampfen unverändert heraus. Im kaltem Wasser lösen sie sich schwierig, leicht dagegen beim Kochen. Die blaue Eisenreaktion liess sich leicht constatiren. Wenn man sie zum Schmelzen erhitzt, entweicht Kohlensäure, und es bildet sich Orcin, das sich leicht durch die von mir angegebene Reaktion — grüne Fluorescenz beim Erwärmen mit verdünntem Alkali und Chloroform — erkennen liess. Auch wenn man

die Säure direkt mit Alkali kocht und dann Chloroform zusetzt, tritt diese grüne Fluorescenz, besonders beim Verdünnen ein. —

Schliesslich unterwarf ich die Substanz der Elementaranalyse. Bei 100° C. getrocknet geben 0.248 g 0.108 g Wasser = 0.012 g Wasserstoff oder 3.84 pCt. Wasserstoff und 0.5195 g Kohlensäure = 0.14168 g Kohlenstoff = 57.13 pCt.

	Gefunden		Berechnet
C	57.13 pCt.	C_8	37.14 pCt.
H	4.84 -	H_8	4.76 -

Es kann daher kein Zweifel über die Identität mit der von Senhofer und Brunner erhaltenen Pseudoorsellinsäure herrschen.

Die Bildung der Aetherverbindung, welche bei der echten Orsellinsäure bekanntlich so leicht erfolgt, scheint bei der Pseudoorsellinsäure durch Kochen mit Alkohol allein nicht stattzufinden.

Gratz, chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule, den 18. Juli 1880.

---

401. I. Plöchl: Ueber ein Doppelsalz von ameisensaurem-essigsaurem Blei.

(Eingegangen am 10. August.)

Jüngst hat Hr. Fitz in diesen Berichten[1]) eine kurze Mittheilung über Doppelsalze der niederen Fettsäuren mit zwei verschiedenen Basen einerseits und zwei verschiedenen Säureradicalen andererseits gemacht. Von den letzteren erwähnt er drei Doppelsalze: das propionsaure-essigsaure Baryum, das ameisensaure-essigsaure Natrium und das isobuttersaure-essigsaure Baryum, und bemerkt zugleich, dass es ihm nicht gelungen sei, noch andere derartige Doppelsalze mit zwei verschiedenen Säureradicalen darzustellen.

Ich bin nun in der Lage diesen drei Salzen ein viertes hinzuzufügen, welchen schon seiner Zusammensetzung halber, besonders aber aus einem im Nachstehenden angeführten Grunde von einigem Interesse sein dürfte.

Es stellt dieses Salz eine Verbindung von ameisensaurem und essigsaurem Blei vor und zwar nicht in gleichen Molekulargewichtsverhältnissen wie die oben angeführten, sondern in dem Verhältnisse von 1 : 3.

Löst man drei Gewichtstheile essigsaures Blei und ein Gewichtstheil ameisensaures Blei in möglichst wenig heissem Wasser, so krystallisirt nach einigem Stehen der erkalteten Lösung, oder beim Ver-

[1]) Diese Berichte XIII, 1315.

setzen derselben mit Alkohol ein Doppelsalz in zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln aus, das die folgende Zusammensetzung besitzt:

$$\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\!\!>\!Pb=Pb\!<\!\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ CHO_2 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Die Analyse dieses Salzes von verschiedenen Darstellungen ergab nachstehende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für obige Formel
C	12.38	12.36	12.27 pCt.	12.50 pCt.
H	2.27	2.23	2.16 -	2.08 -
Pb	61.48	61.68	61.54 -	61.60 -

Eine Wasserbestimmung bei 50° C. im kohlensäurefreien Luftstrom ergab:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.49 pCt.	5.35 pCt.

Hat man von ameisensaurem Blei mehr, als diesen Verhältnissen entspricht, angewendet, so krystallisirt dasselbe beim Erkalten zunächst wieder aus, es scheint somit, dass ein Doppelsalz mit gleichen Molekulargewichtstheilen nicht existirt.

Von den Eigenschaften dieses Salzes ist zu erwähnen, dass es sein Krystallwasser über Schwefelsäure nicht verliert, während essigsaures Blei dasselbe schon nach wenigen Stunden vollständig, dagegen leicht in einem kohlensäurefreien Luftstrom bei 50° C. abgiebt.

Bei 100° verliert es wie essigsaures Blei ausser Wasser auch fortwährend Säurebestandtheile.

In Wasser ist es leicht, sehr schwer aber in Alkohol löslich.

Man findet nun in verschiedenen Lehr- und Handbüchern angegeben,[1]) dass man Ameisensäure und Essigsäure mit Hülfe ihrer Bleisalze leicht trennen kann, indem das essigsaure Blei in Alkohol löslich, das ameisensaure aber unlöslich ist. Diese Trennung wird aber durch die Bildung und das Verhalten dieses Doppelsalzes, welches immer auftritt, sowie man die beiden Säuren in ihre Bleisalze überführt, selbst wenn ein Ueberschuss von dem einen oder andern zugegen ist, ganz unmöglich. Uebrigens kann ich auch die Angabe bezüglich der Löslichkeit des Bleizuckers in Alkohol durchaus nicht bestätigen: es soll sich 1 Theil desselben in ungefähr 8 Theile starken Alkohols[2]) lösen; ich fand durch zwei Löslichkeitsbestimmungen, dass sich 1 Theil Bleizucker in ungefähr 15—16 Theile 80procentigen Weingeistes bei 19° C. löst. Stärkerer Alkohol löst davon noch viel weniger.

---

[1]) z. B. N. Hdwbch. I, 871.
[2]) N. Hdwbch. III, 158.

Will man nämlich ein solches vermeintliches Gemenge der beiden Bleisalze durch Behandlung mit mässig concentrirtem Alkohol trennen, so ist selbst nach wiederholtem Ausziehen mit Alkohol im Rückstande noch immer essigsaures Blei enthalten, während sich in den Auszügen Ameisensäure nachweisen lässt.

Die Ursache des Nichtgelingens dieser Trennung liegt also lediglich in der Bildung und dem Verhalten des angeführten Doppelsalzes gegen Alkohol, worin es allerdings sehr schwer, aber nicht unlöslich ist.

Auch in technischer Beziehung scheint dieses Salz beachtenswerth zu sein, insofern, als nämlich bei der Bleizuckerfabrikation häufig statt gut ausgebildeter, grosser Krystalle krümlige Krystallisationen zum Vorschein kommen, die nachgewiesenermaassen oft bedeutende Mengen Ameisensäure enthalten; es dürfte nicht unwahrscheinlich sein, dass hierbei dieses Doppelsalz eine wesentliche Rolle spielt.

Bei dieser Gelegenheit muss ich auch noch ein Salz erwähnen, welches man beim Behandeln von Bleizucker mit absolutem Alkohol erhält und das Payen[1]) für wasserfreies, neutrales, essigsaures Blei erklärte. Uebergiesst man Bleizucker öfter mit neuen Mengen absoluten Alkohols und krystallisirt den Rückstand schliesslich aus heissem, absolutem Alkohol um, so erhält man ein in schönen, perlmutterglänzenden, sechsseitigen Täfelchen krystallisirendes, basisches Bleisalz von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\!\!>\!Pb=Pb\!<\!\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ OH \end{matrix}.$$

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	Berechnet
C	11.96	11.83 pCt.	11.84 pCt.
H	1.82	1.79 -	1.64 -
Pb	67.88	68.13 -	68.09 -

Bei 100° verliert es nichts von seinem Gewichte. In Wasser ist es leicht, in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich. Es unterscheidet sich also von dem vorigen Salz durch OH, welches statt CHO_2 darin vorhanden ist. Will man es aus Wasser umkrystallisiren, so zersetzt es sich in Bleizucker und ein mehr basisches Salz.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 9. August 1880.

[1]) Journ. f. pr. Chem. 18, 478.

402. Erich Harnack: Ueber das Ditaïn.

(Eingegangen am 9. August.)

Mit seiner neuesten Publikation über die Substanzen aus der Dita-Rinde verbindet Hesse[1]) zugleich auch eine Kritik der von mir[2]) ausgeführten chemischen Untersuchung des Ditaïns.

Was den sachlichen Theil dieser Kritik anlangt, so muss ich vorausschicken, dass Hesse sich zur Darstellung des von ihm als „Echitammoniumhydroxyd" bezeichneten Körpers aus den Salzen des letzteren genau derselben Methode bedient hat[3]), welche ich für die Abscheidung des freien Ditaïns aus dem Chloride angegeben habe[4]). Meine Methode bestand darin, dass die concentrirte Ditaïnsalzlösung mit starker Natronlauge versetzt und die dabei in Flocken ausfallende Base durch Ausschütteln in Aether übergeführt wurde.

Wenn Hesse trotzdem meint, dass das auf diese Weise von mir gewonnene, freie, krystallisirte Ditaïn mit dem sogenannten Echitammoniumhydroxyd nicht identisch gewesen ist, so glaube ich ihm darin beistimmen zu müssen, und zwar aus folgenden Gründen: das Ditaïn muss als basisches Glycosid bezeichnet werden, insofern es beim Kochen mit Salzsäure einen Körper abspaltet, der Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt.

Das sogenannte Echitammin oder Echitammoniumhydroxyd ist nach Angabe von Hesse kein Glycosid.

Die glycosidische Natur des Ditaïns lässt sich mit voller Sicherheit erweisen, sofern nur die Reaktion richtig angestellt wird: die Substanz muss mit concentrirter Salzsäure so lange eingekocht werden, bis die Lösung eine deutlich violettrothe Färbung anzunehmen beginnt.

Den gleichen Spaltungsprozess habe ich auch mit Hülfe von Emulsin hervorrufen können: nachdem das Ferment etwa 6 Stunden lang mit dem Ditaïnsalz in Berührung gewesen war, reducirte die Lösung in so intensiver Weise, dass jeder Zweifel völlig ausgeschlossen war.

Das Ditaïn schliesst sich also auch in dieser Hinsicht den sogenannten Benzolglycosiden an, welche durch Emulsin gespalten werden können.

Welcher Art das dabei sich abspaltende, stickstoffhaltige Produkt ist, darüber liessen sich lediglich Vermuthungen aussprechen, weil es bei der unzureichenden Menge von Material, die mir zu Gebote

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 144 ff.
[2]) Diese Berichte XI, 2004 ff.
[3]) Hesse l. c. S. 151.
[4]) Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. VII, 181.

stand, nicht gelang, den Körper in genügender Weise zu isoliren. Ich habe daher auch nur auf eine Möglichkeit hingewiesen, nach welcher die Spaltung vor sich gehen kann. Dass der stickstoffhaltige Körper ein basischer ist, ist sicher, dass er sauerstofffrei ist und den Benzolkern enthält, äusserst wahrscheinlich.

Die für das Ditaïn von mir ermittelte Formel: $C_{22}H_{30}N_2O_4$ halte ich für richtig, weil meine analytischen Zahlen unter sich und mit den berechneten in genügender Weise übereinstimmen.

Dass bei der analytischen Untersuchung neu entdeckter Alkoloïde die Zahl der Wasserstoffatome im Molekül durch die Analyse allein nicht immer mit voller Sicherheit festgestellt werden kann, so lange die chemische Constitution der Substanz noch unbekannt ist, habe ich bereits wiederholt bei anderen Gelegenheiten betont.

Wenn Hesse auf Grund seiner analytischen Resultate glaubt für das Echitamin die Formel: $C_{22}H_{28}N_2O_4$ aufstellen zu müssen, so ist er desshalb wohl nicht berechtigt zu behaupten, dass die obige Formel für das Ditaïn unrichtig sei. Da das sogenannte Echitammin kein Glycosid ist, so kann es auch mit dem Ditaïn nicht identisch sein.

In Betreff der Reaktion mit Bleiessig und Ammoniak gebe ich gern zu, dass ein Irrthum von meiner Seite vorliegt, indem ich glaubte, dass sich dabei eine unlösliche Verbindung des Glycosids mit Blei bilde: eine solche scheint in der That nicht möglich zu sein. Dass sämmtliche Reaktionen nur mit der Lösung des salzsauren Ditaïns von mir angestellt wurden, habe ich in meiner ausführlichen Mittheilung[1]) ausdrücklich hervorgehoben.

Was es für ein Körper ist, den Hesse unter dem Namen „Echitamin“ beschreibt, darüber enthalte ich mich jeder Vermuthung.

---

403. F. P. Venable: Ueber einige Derivate des Heptans von Pinus Sabiniana.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Vor einiger Zeit zeigte Thorpe[2]) dass das zuerst von Wenzell aus dem Safte von Pinus Sabiniana abgeschiedene Abieten ein Heptan ist, das in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich genau mit dem normalen Heptan aus Petroleum und aus Azelainsäure übereinstimmt. Wenngleich Thorpe und Schorlemmer noch mit der näheren Charakterisirung dieses Heptans beschäftigt sind, war letzterer so

---

[1]) Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. VII, 182.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 198, 364.

freundlich, mir auf vorherige Anfrage die Untersuchung dieses Heptans nach verschiedenen Richtungen zu überlassen. Zunächst beschäftigte ich mich mit der Einwirkung von Brom auf das Heptan, wobei ein Bromid resultirte, welches in seinem Siedepunkte mit dem von Schorlemer[1]) durch Einwirkung von Brom auf Petroleumheptan erhaltenen normalen Secundärheptylbromid, $C_5 . H_{11}---CHBr---CH_3$, übereinstimmte. Alsdann versuchte ich die Einführung des Secundärheptylradicals in Acetessigäther und in Malonsäureäther nach den von Wislicenus und Conrad angegebenen Methoden. Es gelingt leicht, auf diesem Wege das Heptylradical einmal in beide Verbindungen einzuführen und so Monoheptylacetessigäther und Monoheptylmalonsäureäther darzustellen. Aus letzterer Verbindung konnte dann mit Leichtigkeit Heptylessigsäure erhalten werden. Beim Versuche, die Heptylgruppe nochmals in die einfach heptylisirten Aether einzuführen, begegnete ich ähnlichen Schwierigkeiten, wie sie Jourdan[2]) bei der Darstellung des Diheptylacetessigäthers aus primärem Heptylbromid beobachtete.

Heptylbromid.

Brom wirkte in der Kälte, selbst bei Gegenwart von Jod, nicht merklich auf das Heptan ein. Lässt man dagegen Brom in gelinde siedendes Heptan eintropfen, so entweicht Bromwasserstoff in reichlicher Menge. Nach allmäligem Eintragen der theoretischen Menge wurde das Produkt erst mit Natriumcarbonat, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fraktionirt. So erhielt ich das Bromid als eine farblose Flüssigkeit von annähernd 1.422 specifischem Gewicht (bei 17.5°); bei gewöhnlichem Druck siedet es unter geringer Zersetzung und Abgabe von Bromwasserstoff bei 165—167°. Die Analysen dieses Produkts ergaben an Brom 44.50 und 44.72 pCt.; an Kohlenstoff 46.74 und 46.59 pCt.; an Wasserstoff 8.41 und 8.44 pCt., während die Theorie 44.69 pCt. Brom, 46.93 pCt. Kohlenstoff und 8.38 pCt. Wasserstoff verlangt.

Heptyljodid.

Das Jodid lässt sich leicht durch längeres Kochen einer Mischung von Heptylbromid und alkoholischem Jodkalium bereiten. Es bildet eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 50 mm bei 98° siedet. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, erleidet es eine weitgehende Spaltung in Heptylen und Jodwasserstoff. Die Jodbestimmung des Produktes ergab 55.89 und 55.61 pCt.; berechnet 56.19 pCt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 253.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 200, 101.

Ein Heptyläthyläther konnte durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Heptylbromid nicht erhalten werden. Es bildet sich bei dieser Reaktion ausschliesslich Heptylen, welches in Uebereinstimmung mit den Angaben von Schorlemmer bei 97—100° siedet.

Heptylacetessigäther.

Bei der Darstellung dieser Verbindung befolgte ich die von Conrad und Limpach angegebene Methode, indem ich die entsprechende Menge Natrium in absolutem Alkohol löste, zu dieser Lösung den Acetessigäther, darauf das Heptylhaloid hinzufügte und nun bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion kochte. Es zeigte sich, dass das Bromid nur äusserst langsam auf den Natriumacetessigäther reagirt; weit rascher wirkt Jodheptyl ein. Der Heptylacetessigäther wurde in der gewöhnlichen Weise abgeschieden und durch fraktionirte Destillation gereinigt, er bildet eine farblose, bei 250—260° siedende Flüssigkeit.

Methylatylketon, $\begin{matrix} C_5H_{11} \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{---}CH_2\text{---}CO\text{---}CH_3$,

bildet sich leicht durch Verseifung des vorher beschriebenen Aethers mittelst Barytwassers. Es ist eine farblose, angenehm ketonartig riechende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser und bei 196—198° siedend.

Heptylmalonsäureäther.

Durch Kochen einer Mischung von Malonsäureäther,[1]) Alkohol, Heptylbromid und Natrium entsteht Heptylmalonsäureäther, eine fast farblose, bei 263—265° siedende Flüssigkeit.

Heptylmalonsäure.

Wurde jetzt der so erhaltene Aether mit alkoholischem Kali verseift, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so resultirte nach dem Verdunsten des Aethers ein dickes Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator zu einer festen, gelblichen Substanz erstarrte. Um das feste Produkt von der letzten Spur des Oels zu befreien, wurde es mit Petroleumäther geschüttelt; die in letzterem

[1]) Zur Darstellung des Malonsäureäthers habe ich folgendes Verfahren bequem gefunden. Man neutralisirt Monochloressigsäure mit kohlensaurem Kali, fügt darauf Cyankalium (auf je 100 g Säure etwa 70 g Cyankalium) hinzu und verdampft das Ganze auf einem Sandbade bis zur breiartigen Consistenz. Die so erhaltene Salzmasse bringt man noch warm in einen Kolben, übergiesst sie mit absolutem Alkohol und leitet durch ein weites Rohr Salzsäuregas in die auf dem Wasserbade erwärmte Masse. Nach vollendeter Sättigung giesst man in Wasser, hebt den abgeschiedenen Aether ab, trocknet über Chlorcalcium und rektificirt. Die Ausbeute ist eine ziemlich gute und man erhält leicht auf je 100 g Monochloressigsäure etwa 80 g reinen, constant siedenden Malonsäureäthers.

fast unlösliche Säure blieb dann als eine weisse, bei 97—98° schmelzende, krystallinische Masse zurück. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. Das Silber- und Baryumsalz sind weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge; das trockene Silbersalz zersetzt sich bei noch nicht 100°.

Heptylessigsäure.

Erhitzt man die freie Heptylmalonsäure im Oelbade auf 160°, so verwandelt sie sich unter Kohlensäureabspaltung in Heptylessigsäure. Diese Heptylessigsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 232° siedet und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das Silbersalz dieser Säure ist krystallinisch und etwas löslich in Alkohol und Wasser. Das Baryumsalz konnte durch Verdunsten seiner Lösung nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden.

---

404. Gustav Link: Ueber Phloroglucin- und Diresorcinphtaleïn und deren Phtaline.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich hat A. Baeyer im Jahre 1871 neben ausführlicher Beschreibung der Gallëins, Fluorescëins u. s. w. erwähnt, dass man bei Behandlung von Phloroglucin mit Phtalsäure und concentrirter Schwefelsäure einen gelben Körper erhält. Da nun die Anzahl der Phtaleïne sich seitdem um ein Erkleckliches vermehrte, so habe ich es unternommen, das Phtaleïn des Phloroglucins in Untersuchung zu ziehen und gebe in Folgendem die gewonnenen Resultate:

Phloroglucinphtaleïn.

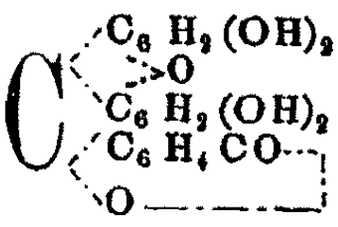
Man erhitzt gleiche Theile von Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid im Oelbade auf 165 bis 170° während 6 bis 8 Stunden, bis die Masse hart und trocken ist, löst dieselbe dann in wenig Natronlauge, säuert mit Schwefelsäure an, worauf dunkelbraunrothe Flocken in sehr feiner Vertheilung ausfallen. Dieselben werden abfiltrirt und mit Wasser so lange ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr gelb abläuft. Dabei bleibt als grösster Theil der Reaktionsmasse eine ziegelrothe, etwas harzige Substanz, welche sich in Alkalien mit bordeauxweinrother Farbe löst und welche, da alle Versuche sie zum Krystallisiren zu bringen scheiterten, nicht weiter untersucht wurde.

Die Waschwässer wurden auf dem Wasserbade eingeengt und längere Zeit stehen gelassen, worauf sich die rothbraun gefärbte Flüssigkeit mit rothbraun gefärbten, bei näherer Betrachtung fein ver-

zweigten Nädelchen erfüllte, welche abfiltrirt und mit Benzol ausgekocht wurden, um die noch anwesende Phtalsäure wegzuschaffen. Schliesslich wird die von Phtalsäure freie Substanz noch drei- bis viermal aus wenig Wasser umkrystallisirt, woraus sie dann in wenig orangegelb gefärbten Krusten und Klümpchen, welche sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk fein verzweigter Nädelchen erweisen, krystallisirt.

Bei 120° getrocknet, ergab die Substanz folgende Zahlen:

0.1395 g Substanz gaben 0.3350 g Kohlensäure und 0.0470 g Wasser.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_7$ = 

	Berechnet	Gefunden
C	65.93 pCt.	65.49 pCt.
H	3.30 -	3.74 - ,

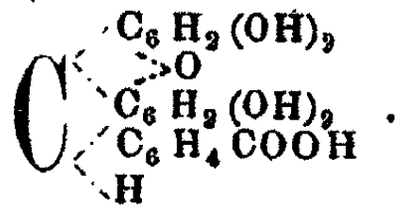
welche Zahlen für das Anhydrid ziemlich befriedigend stimmen.

In Alkalien löst es sich mit orangerother Farbe, ohne Fluorescenz, in Wasser, sowohl in kaltem als heissem, mit gelber Farbe; es ist leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol, Aether. Unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Liegen an der Luft und besonders beim Erwärmen färbt es sich tief orangeroth und fängt ohne zu schmelzen bei 240° an sich zu zersetzen. In seinem Verhalten zeigt es insofern Analogie mit dem Fluorescëin, als es wie dieses ein Anhydrid ist und ebenfalls keine Phtalïdinreaktion giebt.

Phloroglucinphtalin.

Das Phtalëin wird in Natronlauge gelöst und so lange Zinkstaub zugesetzt, bis Entfärbung eintritt. Dann wird, ohne das Zink zu entfernen, sogleich mit Aether extrahirt, dieser abdestillirt und schliesslich der hartnäckig zurückbleibende Aether in offener Schale über dem Wasserbade vertrieben. Es hinterbleibt ein dickes, hellbraunes Oel, das sich bei weiterer Einwirkung von Wasserbadwärme in eine lockere, glänzende, röthlichgelbe Masse verwandelt. Ich konnte es bis jetzt nicht krystallisirt erhalten, denn aus Lösungsmitteln wie Wasser, Essigsäure, Alkohol, kommt es stets wieder als amorphe, plastische, knetbare Masse heraus. In Alkalien löst es sich farblos, die Lösung wird aber beim Stehen an der Luft hell orangefarben unter Bildung von Phtalëin, auch bildet sich dieses beim Trocknen der Substanz an der Luft. Eine Analyse ergab 1 pCt. Kohlenstoff zu wenig, und da es

mir an Substanz fehlte, dieselbe auch nach vielen Versuchen nicht krystallisirte, stand ich von weiteren Elementaranalysen ab.

Die Formel wäre folgende:  .

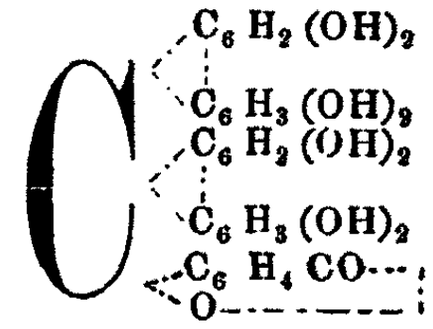
Die Einwirkung von Phtalsäure auf das Diresorcin, welches bei der Synthese des Phloroglucins durch Schmelzen von Resorcin mit Aetznatron entsteht, schien mir von Belang, und da ich durch verschiedene Schmelzen einige Gramme Diresorcin erhalten hatte, konnte die Untersuchung begonnen werden.

Diresorcinphtalëin.

10 g Diresorcin, 7.5 g Phtalsäureanhydrid und 12 g Chlorzinn werden in einem Kölbchen während 6 Stunden im Oelbade auf 110—115° erhitzt. Schon nach kurzer Zeit wird das Gemenge violett, dann hart und trocken. Man giesst das über dem Kuchen stehende Chlorzinn ab und digerirt mit wenig Wasser einige Zeit im Wasserbade, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser nach, worauf das Produkt als rosarothe, faserige Masse auf dem Filter verbleibt. Hierauf krystallisirt man es aus Wasser ein paar Mal (womöglich unter Zusatz von Thierkohle) um, woraus es in silberglänzenden Blättchen krystallisirt.

Bei 110° getrocknet, gab es folgende Zahlen:

0.1885 g Substanz gaben 0.4689 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser.

Die Formel $C_{32}H_{22}O_{10}$ =  .

	Berechnet	Gefunden
C	67.84 pCt.	67.82 pCt.
H	3.88 -	4.12 - .

Dasselbe krystallisirt aus Essigsäure in büschelförmig gruppirten, langen, farblosen Nadeln, welche an der Luft etwas bräunlich werden und löst sich in Alkalien mit indigoblauer Farbe. Löst man es in ganz verdünnter Sodalösung, so zeigt sich zuerst violette, dann erst die blaue Farbe, was wohl auf der Bildung von sauren Salzen beruht. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn die alkalische, blaue Lösung

derselben vorsichtig mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe. Kocht man diese Lösung, so entweicht schweflige Säure, die Farbe wird tiefbraun und es fällt bei Zusatz von Wasser ein schwarzbrauner, schmieriger Körper aus, der sich mit schmutziggrüner Farbe in Ammoniak löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Die Reinigung des Körpers, welcher, nach Analogie mit andern Phtaleïnen zu schliessen, ein cöruleïnartiger Körper ist, gelang mir nicht und ich nahm deshalb Abstand von einer näheren Untersuchung. In seinen Löslichkeitsverhältnissen schliesst sich das Phtaleïn dem Phloroglucinphtaleïn vollständig an. Es krystallisirt mit $5\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser und verwittert beim Stehen an der Luft. Es wurde durch scharfes Pressen zur Krystallwasserbestimmung geeignet gemacht.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.407 pCt.	14.88 pCt.

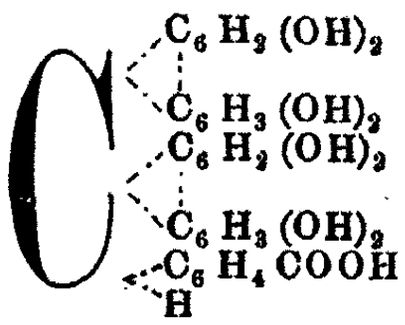
Es fängt bei 245° an sich zu schwärzen, ohne zu schmelzen. Es schliesst sich in seinem Verhalten dem Phenolphtaleïn an, da es wie dieses als Hydrat aus der Reaktion hervorgeht; aber auch dem Fluorescëin, da es wie dieses keine Phtalidinreaktion giebt.

Diresorcinphtalin.

Man löst das Phtaleïn in Natronlauge und giebt Zinkstaub zu, bis Entfärbung eintritt; säuert mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus, ohne vorher das Zink abzufiltriren, weil sonst leicht Rückbildung von Phtaleïn eintritt. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt, woraus das Phtaleïn in farblosen Blättern anschiesst und schon nach zweimaligem Umkrystallisiren zur Analyse verwandt werden kann. Bei 100° getrocknet resultirten folgende Zahlen:

0.1835 g Substanz gaben 0.4491 g Kohlensäure und 0.0753 g Wasser.

Die Formel $C_{32}H_{24}O_{10}$ =



	Verlangt	Gefunden
C	67.605 pCt.	67.29 pCt.
H	4.22 -	4.55 - .

In Alkalien löst es sich farblos und hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phtaleïn. Es schmilzt bei 238° unter Zersetzung

und krystallisirt aus Essigsäure in farblosen, dicken Prismen, welche zu kugeligen Aggregaten zusammengehäuft sind. Es verwittert an der Luft und hält 8½ Moleküle Krystallwasser. Die Bestimmung, welche wie beim Phtaleïn ausgeführt wurde, ergab:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	21.44 pCt.	21.2 pCt.

München, 3. August 1880.

---

405. G. Lunge und Th. Steinkauler: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus Sequoia gigantea.

(Eingegangen am 9. August.)

Durch die Gefälligkeit der Handelsgärtnerfirma Fröbel & Co. in Zürich wurden uns vor einiger Zeit eine Anzahl von ca. 3 m hohen Stämmchen des bei uns öfter als Zierpflanze angebauten californischen Riesenbaums, der Sequoia gigantea Torr., zur Verfügung gestellt. Wir haben gesucht, daraus den oder die Körper abzuscheiden, welchen jener Baum sein eigenthümliches, von gewöhnlichem Tannengeruche weit verschiedenes Aroma zu verdanken hat. Obwohl die betreffende Untersuchung noch nicht beendigt ist, erlauben wir uns doch, der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über die bisher gewonnenen Resultate zu machen, um uns das Feld zu sichern.

Die Nadeln, in welchen das Aroma seinen hauptsächlichen Sitz zu haben scheint, wurden von den Zweigen abgestreift und in einzelnen Partieen aus einer grossen Kupferretorte mit Wasser destillirt unter gleichzeitiger Einführung eines Dampfstrahles aus einem Dampfkessel. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherischen Lösungen abdestillirt. Dabei hinterblieb bei den ersten Antheilen des Destillates fast nur feste Substanz, bei den folgenden Antheilen feste Substanz und Oel gemengt, zuletzt fast nur Oel. Dies ist etwas auffallendes, da der Siedepunkt der festen Substanz höher als der der Oele ist. Die festen und flüssigen Produkte wurden mechanisch von einander getrennt und für sich untersucht.

Die feste Substanz stellte von vornherein einen Körper von deutlicher, einheitlicher Krystallform vor; ihre völlige Reinigung durch Umkrystallisiren bot jedoch einige Schwierigkeit dar, weil sie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln gar zu leicht löslich ist und nicht gut daraus krystallisirt erhalten werden kann. Dies gilt namentlich von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; in Ligroin ist sie etwas weniger löslich. In Eisessig ist sie nur in der Wärme löslich, wollte aber beim Abkühlen nicht auskrystallisiren und beim Abdunsten des Eisessigs ver-

flüchtigte sich auch von der Substanz selbst eine grosse Menge. Es gelang endlich, sie dadurch gut krystallisirt zu erhalten, dass man auf die Lösung in Eisessig Wasser schichtete, bei dessen allmäliger Vermischung mit der unteren Schicht kleine, aber sehr deutlich krystallisirte Blättchen anschossen. Der Schmelzpunkt zeigte sich nach mehrmaligem Umkrystalliren constant bei 105° (mit einem Geisler'schen Thermometer bestimmt). Die Blättchen sind weiss, mit schwacher, bläulicher Fluorescenz und besitzen einen höchst penetranten, aber angenehm würzhaften Geruch nach Sequoia, welcher bei dieser Concentration einigermaassen an den des Pfeffermünzöles erinnert. Der Siedepunkt war (uncorrigirt, vorläufige Bestimmung) bei 290 bis 300°.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{10}$
C	93.59	93.51 pCt.	93.98 pCt.
H	6.14	6.01 -	6.02 -
	99.73	99.56 pCt.	100.00 pCt.

Die Dampfdichte, nach der Methode von V. Meyer im Bleibade bestimmt, ergab:

$$S = 0.0600\ g$$
$$V = 9.20\ ccm$$
$$t = 14.5^{0}$$
$$B = 725\ mm$$
$$w = 12.298$$
$$D = \frac{S\ (1 + 0.003665\ t) \times 587780}{(B - w)\ V}$$
$$= 5.6644 \text{ auf Luft bezogen.}$$

Multiplicirt mit dem Volumgewicht der Luft = 14.43 erhält man 81.7; das halbe Molekulargewicht von $C_{13}H_{10}$ ist = 83; also findet genügende Uebereinstimmung statt und ist mithin die Richtigkeit der Formel erwiesen.

Wie man sieht, hat unser Körper dieselbe Brutto-Formel wie das Fluoren, ist aber doch sicher nicht dieses selbst, sondern ein Isomer davon. Dafür spricht von vornherein die Abweichung der Schmelzpunkte (113°. für das Fluoren) und der äusserst charakteristische Geruch unseres Körpers; völlige Aufklärung wird das Studium der Reaktionsprodukte des neuen Körpers gewähren, für welchen wir den Namen Sequoien vorschlagen. Mit diesem Studium sind wir beschäftigt und werden der Gesellschaft die Resultate später mittheilen.

Von den zugleich mit dem Sequoien erhaltenen, flüssigen Körpern wollen wir vorläufig nur mittheilen, dass sich aus ihnen durch eine Anzahl von fraktionirten Destillationen isolirèn lassen:

1) ein farbloses Oel, siedend bei 155°,
2) ein schwach gelbliches Oel, Schmelzpunkt 190—200°,
3) ein gelbes Oel, Schmelzpunkt 240°,
4) ein fester Körper, Schmelzpunkt 290—300° (augenscheinlich Sequoien).

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

406. W. Müller Erzbach: Ueber die Volumverhältnisse und die Verwandtschaft einiger Haloïdsalze.

(Eingegangen am 10. August.)

Ohne irgend eine Ausnahme zu finden, konnte ich in früheren Abhandlungen nachweisen, dass nach der Stufenfolge in der Verwandtschaft des Chlors, Broms und Jods bei sämmtlichen Metallverbindungen derselben die Kontraktion (die relative Grösse der durch die Verbindung eintretenden Volumverringerung, nach dem Gesammtvolum der unverbundenen Stoffe berechnet) beim Chlor am grössten, beim Jod am kleinsten ist. Es sind nun neuerdings mehrfach specifische Gewichte von Haloïdsalzen veröffentlicht, und so konnte ich die früher gefundene Regel von neuem prüfen und zugleich bestätigen, wie die folgende Tabelle ergiebt.

Verbindung	A Specifisches Gewicht	Beobachter	B Verbindungsgewicht	C Berechnetes Volumen	$D = \frac{B}{A}$ Gefundenes Volumen	$E = \frac{C}{D}$ Verdichtung	$\frac{C-D}{C} = F$ Kontraktion
Rb Cl	2.20	Clarke	120,9	81.7	55	1.49	0.32
Rb Br	2.78	Clarke	165.4	81.7	59.8	1.36	0.27
Rb J	3.02	Clarke	212.4	81.7	70.0	1.17	0.14
Li Cl	1.998	Kremer	42.5	37.4	21.2	1.76	0.43
Li Br	3.10	Clarke	87	37.4	28.1	1.34	0.25
Li J	3.49	Clarke	134	37.4	38.5	0.97	—0.03
$Cd Cl_2$	3.94	Knight	183	64.2	46.5	1.38	0.27
$Cd J_2$	5.98	M. Fullerton	366	64.2	61	1.05	0.05

Die Volumina des festen Chlors und Broms sind dem des Jods 25.6 gleichgesetzt, doch wird an dem Resultat der Reihenfolge in der Kontraktion nichts geändert, wenn die für flüssiges Chlor und flüssiges Brom thatsächlich gefundenen Werthe für die Berechnung von C benutzt werden. Die Reihenfolge nach der Kontraktion oder der Verdichtung ist für Rubidium, Lithium und Cadmium wieder die in allen früheren Fällen gefundene; bei dem Chlormetall sind Verdichtung und Verwandtschaft am grössten, bei dem Jodmetall am geringsten; ein neuer Beweis für den engen Zusammenhang zwischen Kontraktion und chemischer Verwandtschaft da, wo diese Verwandtschaft als eine gut bekannte angesehen werden darf. Vergleicht man ferner die Kontraktionen der Rubidium- und Lithiumsalze mit denen der gleich constituirten Salze der Alkalimetalle Kalium und Natrium, wie es für die Ermittelung der Verwandtschaftsfolge früher ebenfalls vielfach als zulässig gefunden war, so erhält man für die Chlorverbindungen z. B. die Reihe K (Kontraktion 0.46), Na (0.45), Li (0.43), Rb (0.32), und es ergiebt sich demnach für Kalium, Natrium und Lithium die allgemein angenommene Verwandtschaftsfolge. Rubidium dagegen ist nach Bunsen [1]) bedeutend elektropositiver als Kalium und zeigt im Vergleich mit demselben merklich stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff, so dass man für Chlorrubidium eine auf grössere Verwandtschaft deutende Kontraktion hätte erwarten sollen, als sie aus der von Clarke angegebenen Zahl für das specifische Gewicht gefolgert werden kann. Bromrubidium zeigt auch eine dem Bromkalium fast gleiche Kontraktion und beim Fluorrubidium muss sie thatsächlich nach der weiter folgenden Ausführung als überwiegend angenommen werden. Chlorcadmium zeigt eine vom Chlorblei (0.29) wenig abweichende Kontraktion (0.27), und es könnte als eine Bestätigung angeführt werden, dass nach Thomsen [2]) die Bildungswärmen für Chlorcadmium 93.2 und Chlorblei 82.8 verhältnissmässig wenig von einander abweichen. Doch hat man, wenn auch die Wärmeentwickelungen bei der Beurtheilung der Verwandtschaft als Anhaltspunkte dienen können, sich vorzusehen, dieselben direkt zum Maassstab der chemischen Anziehung zu machen. Ist es für vollkommene Gase, deren Molekülzahl durch den chemischen Process sich nicht ändert, mit Berthelot [3]) als zutreffend anzusehen, dass die Umsetzungswärme von der Umsetzungstemperatur unabhängig ist, während die chemische Verwandtschaft in hohem Grade von der Temperatur sich abhängig erweist, so darf man die Verwandtschaft durch die Umsetzungswärme nicht messen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 125, 367.
[2]) Diese Berichte VI, 1553.
[3]) Ann. chim. phys. (4) 6, 316.

Da das Volum des Fluors unbekannt ist, so lässt sich für Fluorverbindungen die Kontraktion direkt nicht bestimmen, aber nach dem aus der Kontraktionstheorie folgenden Satz, dass durch den chemischen Process die Gesammtmasse der Komponenten bei gleicher Zusammendrückbarkeit auf einen kleineren Raum zusammengedrängt wird [1]), muss man erwarten, dass auch bei nicht allzu stark abweichender Zusammendrückbarkeit erhebliche Unterschiede in der Verwandtschaft durch Volumverringerung sich zu erkennen geben. Nimmt man also an, dass die Umsetzung nach derjenigen Richtung erfolgt, in welcher eine Volumverringerung möglich ist, so erhält man folgende Resultate:

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesammtvolum	Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesammtvolum
RbFl + K	33.7 + 45.2 = 78.9	KFl + Rb	28 + 56.1 = 84.1
KFl + Na	28 + 23.7 = 51.7	NaFl + K	16.4 + 45.2 = 61.6
NaFl + Li	16.4 + 11.8 = 28.2	LiFl + Na	11.3 + 23.7 = 35.0

Für die Fluorverbindungen sind dabei die von Clarke [2]) angegebenen specifischen Gewichte zur Volumberechnung benutzt; nimmt man für Fluorkalium anstatt nach Clarke 2.096 die stark abweichende Zahl 2.46 von Favre und Yalson, so wird die Volumzahl des Fluorkaliums 23.6, das Gesammtvolum aus K, Fl und Rb 79.7, und es bleibt auch dann noch wie in den übrigen Fällen das Gesammtvolum der Elemente nach der ersten Form verbunden das kleinste. Folglich hätte man anzunehmen, dass bei freier Beweglichkeit die Elemente nach der ersten Gruppirung zusammentreten, und es ergiebt sich für die Verwandtschaft des Fluors die Reihenfolge Rb, K, Na, Li.

Bremen, im August 1880.

---

407. E. v. Lippmann und R. Lange: Ueber Oxycuminsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nachdem der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Strecker [3]) eine ausführliche Untersuchung der Oxycuminsäure in Aussicht gestellt hat, wollen wir die ersten Resultate derselben hiermit mittheilen.

---

[1]) Programm der Hauptschule in Bremen, 1879, S. 18.
[2]) Diese Berichte X, 48.
[3]) Diese Berichte XII, 76.

Cuminsäure. Das zur Untersuchung verwendete Material wurde durch Oxydation von rohem Cuminol gewonnen. Dasselbe wurde auf dem Wasserbade in einer Schale durch abgewogene Mengen Salpetersäure so lange oxydirt, als nitrose Dämpfe entwichen. Die beim Erkalten krystallisirende Säure wurde mittelst einer Wasserpumpe abgesaugt, in Ammoniak gelöst und, um noch unverändertes Cuminol zu entfernen, mit Aether geschüttelt. Der in wässriger Lösung befindliche Rückstand wurde mit Salzsäure ausgefällt. Die so gefällte Säure ist farblos, schmilzt bei 114° C. unverändert, während der ätherische Auszug von einem bei der Oxydation entstehenden Harze tief braun gefärbt erscheint.

50 g rohes Cuminol mit 25 g Salpetersäure oxydirt, gaben 30 g Cuminsäure und 15 g Harz.

Die Analyse des hieraus bereiteten, cuminsauren Silbers gab

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}COOAg\\C_3H_7\end{cases}$
Ag	39.9 pCt.	39.86 pCt.

Die durch Eintragen in kalte Salpetersäure entstehende Nitrocuminsäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 158° C.

Amidocuminsäure. Die Reduktion der Nitrosäure erfolgte in ammoniakalischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Man leitet so lange ein, bis sich kein Schwefel mehr ausscheidet, filtrirt, engt auf dem Wasserbade ein und scheidet die Aminsäure mittelst Essigsäure ab. Sie fällt anfangs in braunen Tropfen, die später krystallinisch erstarren.

Noch einfacher ist die Darstellung mittelst Salzsäure, wo dann nach längerem Kochen das salzsaure Salz in schönen Blättchen krystallisirt, während die Mutterlauge Salmiak enthält.

Bei vorsichtigem Zusatz von Natronlauge zur Lösung des Chlorhydrates scheidet sich die Säure zuerst in flüssigem, später in festem Aggregatzustande aus. Die feste Säure zeigt hellbraune, die flüssige hellgelbe Färbung. Die Krystalle der Anfangs flüssig gewesenen Säure schmelzen bei 104° C., die anderen bei 129° C.

Paterno und Fileti[1]) glaubten, dass wegen dieser Verschiedenheit des Schmelzpunktes ein Fall von Isomerie hier vorliege; dies ist jedoch nicht der Fall.

Wird die bei 104° C. schmelzende Säure mit viel Wasser gekocht, so geht dieselbe vollständig und leicht in jene von 129° C. über, welche letztere dann gut krystallisirt. Der Rückstand besteht dann aus geringen Mengen eines Oels, welche Beimengung den Schmelzpunkt sehr erniedrigt. Das salzsaure Salz der Amidosäure

[1]) Diese Berichte XII, 81.

giebt mit Eisenchlorid eine violett bräunliche Fällung, vielleicht eine Imidverbindung.

Amidocuminsaures Silber. Weisser, flockiger Niederschlag, im Dunkeln beständig. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NH_2\{^{C_3N_7}_{COOAg}$
C	41.97 pCt.	41.97 pCt.
H	4.19 -	4.17 -
N	4.98 -	— -
Ag	37.76 -	37.86 -

Amidocuminsaures Zink. Erhalten durch Fällung des cuminsauren Salzes mittelst Zinkvitriols; das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in bräunlichen Nadeln.

	Gefunden I.	II.	Ber. f. $2\left[C_6H_4NH_2\{^{C_3H_7}_{COO}\right]Zn + 3H_2O$
C	50.45	50.57 pCt.	50.63 pCt.
H	6.18	5.72 -	6.32 -
Zn	13.68	— -	13.50 - .

Aethylamidocuminsäure. Ihr jodwasserstoffsaures Salz wird durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Amidosäure mit Jodäthyl auf 105° C. erhalten. Man erhält so einen bräunlichen, sehr hygroskopischen Syrup; versucht man durch irgend ein Alkali die Säure selbst abzuscheiden, so scheint hier eine eigenthümliche Zersetzung stattzufinden, indem man, wie die Probe von Lassaigne zeigt, eine stickstofffreie Säure erhält, welche ein himbeerrothes, in Wasser ausserordentlich schwer lösliches, krystallinisches Pulver darstellt, wahrscheinlich Aethyloxycuminsäure, welche den Schmelzpunkt bei 140° C. zeigt.

I. 0.1266 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.3345 g Kohlensäure und 0.0939 g Wasser.

II. 0.1284 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.318 g Kohlensäure und 0.0959 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $4\left[C_6H_3(C_2H_5O)<^{C_3H_7}_{COOH}\right] + H_2O$
C	67.75	67.53 pCt.	67.76 pCt.
H	8.2	8.3 -	7.76 - .

Die Zersetzung der Aethylamidocuminsäure und der Einfluss von Alkalien spiegelt sich wahrscheinlich in folgender Gleichung ab:

$$C_6H_3\left[N\{^{C_2H_5}_{H}\right]<^{C_3H_7}_{COOH} + H_2O = NH_3 + C_6H_3(C_2H_5O)<^{C_3H_7}_{COOH}.$$

Mit der Annahme, dass sich hier die Aethyloxycuminsäure bildet, stimmen auch die Analysen ihres Silber- wie Cadmiumsalzes, sowie

der Versuch überein, dass sich bei ihrer Entstehung ein rothes Lackmuspapier stark bläuendes Gas bildet.

Silbersalz. Ein rother, sich leicht an der Luft schwärzender Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet f. $C_6H_3(C_2H_5O)\begin{cases}C_3H_7\\COOAg\end{cases}$
Ag	34.26 35.0 pCt.	34.3 pCt.

Wir hielten anfangs dieses Silbersalz für ein Salz der Aethylamidocuminsäure (Theorie 34.39 pCt. Ag), bis wir später die Säure und hiermit auch ihr Salz als stickstofffrei erkannten.

Kadmiumsalz. Rother, in Nadeln krystallisirender Niederschlag.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5O)\begin{cases}C_3H_7\\COOcd\end{cases}$ [1])
21.8 pCt.	21.3 pCt.

Wir behalten uns vor, diese Säure, sowie andere Salze derselben ausführlich zu untersuchen und diese Reaktion auch auf andere Amidosäuren auszudehnen.

Oxycuminsäure[2]). Durch Einleiten von Stickoxyd in eine salpetersaure Lösung der Amidosäure hat Cahours ihre Darstellung bewerkstelligt. Die Salpetersäure ist jedoch, wie unsere Versuche zeigten, hier von keiner Wichtigkeit. Dieselbe wirkt eher schädlich wie nützlich, denn bei Anwendungen von sauren Lösungen entsteht als Nebenprodukt eine von der reinen Oxysäure vollkommen verschiedene Säure (Schmelzpunkt 172° C.), deren Blei wie Silbersalz beim Erhitzen detoniren und deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Oxycuminsäure wird durch wiederholtes Einleiten von Stickoxydgas in vollkommen neutrale Lösungen des Nitrats oder des Chlorhydrats leicht und vollkommen rein dargestellt. Auch aus der wässrigen Lösung der Amidosäure kann man die Oxysäure darstellen. Die letztere bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 138—140° C.; ihre Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_3(NH_2)\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases} + 3\,NO = 5\,N + H_2O + 2\,C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}$$

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}$
C	67.04 pCt.	66.66 pCt.
H	7.10 -	6.66 - .

Ihr Bleisalz ist hellgelb, ihr Silbersalz ein vollkommen farbloser Niederschlag.

---

[1]) cd = 56.

[2]) Cahours, Ann. chem. (3. S., Bd. 58, 322).

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOAg\end{cases}$
Ag	37.46 pCt.	37.63 pCt.

Was nun die Constitution der beschriebenen Oxycuminsäure betrifft, so musste man dieselbe mit den bisher beschriebenen, isomerischen Säuren vergleichen, bevor man hierüber endgültig eine Entscheidung treffen konnte. Schon der Schmelzpunkt der hier beschriebenen Oxysäure 140° C. weicht wesentlich von den bisher bekannten Säuren ab.

Die Oxycuminsäuren Jacobsen's schmelzen bei 88° C. und bei 93° C. Die Oxypropylbenzoësäure R. Meyer's schmilzt bei 155 bis 156° C.; jene von Paterno und Mazzara bei 120.5° C. Barth[1]) hat jüngst eine Thymooxycuminsäure durch Oxydation des Thymol's mittelst Kali erhalten. Eine sorgfältige Vergleichung dieser Säure mit der unsrigen war nur durch die Freundlichkeit des Professors v. Barth ermöglicht.

Die Thymooxycuminsäure schmilzt bei 141° C. Beide Säuren krystallisiren in kleinen Nädelchen, die concentrirte, heisse Lösung beider trübt sich beim Erkalten milchig, mit Eisenchlorid versetzt zeigen beide Säuren in verdünnter Lösung ein Opalisiren, in concentrirter dagegen eine Fällung. Durch Bleiacetat erfolgt in gesättigter Lösung ein Niederschlag, der im Ueberschuss des Füllungsmittels, wie in der Wärme löslich ist.

Die Cadmiumsalze beider Säuren sind in Aether löslich; hieraus ist man wohl berechtigt die Identität derselben anzunehmen.

v. Barth hat von den zwei möglichen Formeln für seine Thymooxycuminsäure

$$C_6H_2\begin{cases}COOH\\OH\,m\\C_3H_7\,p\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\,m\\C_3H_5O_2\,p\end{cases}$$

der ersteren aus den in oben citirter Abhandlung angeführten Gründen den Vorzug gegeben. Die Darstellung einer identischen Säure aus Cuminsäure bestätigt diese Anschauung, denn die zweite kann einem Cuminsäurederivat nicht zukommen. Umgekehrt ist diese Uebereinstimmung unsrer Säure mit der aus Thymol dargestellten ein Beweis für die Parastellung der kohlenstoffhaltigen Seitenketten in der Cuminsäure und für die Metastellung der Nitro- und Amidogruppe zum Propyl in der Nitro- und Amidocuminsäure.

Die Darstellung einer Dioxycuminsäure aus der Diamidocuminsäure soll den Gegenstand einer weiteren Mittheilung bilden.

Wien, Juli 1880.

[1]) Diese Berichte XI, 1571.

408. F. Fleissner: Ueber das Oxyd des Tribenzylphosphins.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 12. August.)

Unsere Kenntnisse der Phosphorbasen verdanken wir wesentlich den klassischen Untersuchungen A. W. Hofmann's. Dieselben sind in den letzten Jahren erweitert worden. Durch Behandlung der Alkyljodide mit Jodphosphonium und Zinkoxyd gelang die Darstellung primärer und secundärer Phosphine, unter anderen auch des Benzyl- und Dibenzylphosphins. Meinen Versuchen gemäss gelingt die Darstellung des Tribenzylphosphinoxyds durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Benzalchlorid.

Erhitzt man Benzalchlorid mit Jodphosphonium bis zum Siedepunkt des ersteren, so findet eine derartige, heftige Reaktion statt, dass dieselbe mit grösseren Mengen undurchführbar erscheint und weder durch Zusatz von Zinkoxyd, noch durch Verdünnung des Chlorids mit Benzol gemässigt werden kann. In einem passenden Apparate, der mit aufsteigendem Kühler verbunden war, konnte das fein gepulverte Jodphosphonium, welches sich in einem mittelst Kautschuk verbundenen Kölbchen befand, in sehr kleinen Portionen in das auf 130° C. erhitzte Chlorid eingetragen werden, nachdem vorher der Apparat mit trockner Kohlensäure gefüllt war. Es wurden immer gleiche Gewichtsmengen der Jod- wie der Chlorverbindungen angewendet und konnten auf diese Weise 200 g derselben mittelst einer Operation, die zwölf Stunden währte, aufgearbeitet werden. Bei dieser Reaktion findet beträchtliche Entwicklung von Jod-, Chlor- und Phosphorwasserstoff statt, welche Gasentwicklung das rasche Arbeiten hindert, wenn man nicht Explosionen ausgesetzt sein will, die unter Umständen den Apparat gefährden können. Das Produkt der Einwirkung ist ein gelbrother, harzartiger, halbfester Körper, dessen syrupähnliche Beschaffenheit jede weitere Reinigung sehr erschwert und auf dessen Untersuchung viel Mühe und Zeit leider resultatlos verwendet wurden. Sehr wahrscheinlich liegt hier eine Doppelverbindung des Tribenzylphosphins mit einem Jodphosphor oder Tribenzylphosphinjodid, $P.(C_7H_7)_3J_2$, vor, welches sich durch Einwirkung des Wassers oder Alkohols spaltet:

$$P.(C_7H_7)_3J_2 + H_2O = P.(C_7H_7)_3O + 2HJ.$$

Die Einwirkung des Phosphoniumjodids geht also zunächst folgendermassen vor:

$$C_7H_6Cl_2 + 2PH_4J = C_7H_7Cl + 2PH_3 + 2J + HCl.$$

$$3C_7H_7Cl + 2J + PH_3 = 3HCl + PJ_2(C_7H_7)_3.$$

Die Zersetzung des rothen Körpers geschah nun durch längeres Kochen mit Alkohol oder durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen

Rohre auf höhere Temperaturen. Man erhält in jedem Falle weisse, oft durchsichtige Nadeln, welche bedeutenden Glanz und unter Umständen auch grössere Dimensionen zeigen. Dieselben schmolzen, nachdem sie wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt worden waren, im Zustand vollkommenster Reinheit genau bei 213° C. Wenn der Schmelzpunkt nur 211° oder 212° C. erreicht, so ist die Substanz, wie zahlreiche Analysen zeigten, noch wesentlich verunreinigt. Diese Nadeln sind in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich, können aber nicht ohne theilweise Zersetzung über 213° C. sublimirt werden. Verschieden bereitete Präparate zeigten nun folgende Zusammensetzung:

I. 0.1496 g mit Kaliumdichromat gemengt gaben, im Luftstrom verbrannt, 0.4358 g Kohlensäure und 0.0906 g Wasser.

0.4474 g wurden mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre bei 250° C. oxydirt, dann wurde mit Soda neutralisirt und im Silbertigel geschmolzen, in der Schmelze wurde die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt; man erhielt so 0.1546 g $P_2O_7Mg_2$.

II. 0.1802 g mit Kaliumdichromat gemengt gaben, im Luftstrom verbrannt, 0.5194 g Kohlensäure und 0.1116 g Wasser.

0.3202 g gaben, genau wie in I. behandelt, 0.113 g $Mg_2P_2O_7$.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $(C_7H_7)_3OP$
C	78.61	78.61 pCt.	78.75 pCt.
H	6.72	6.62 -	6.56 -
P	9.65	9.82 -	9.68 - .

Gegen Reduktionsmittel wie gegen Wasserstoff im statu nascendi und rauchende Jodwasserstoffsäure selbst bei hohen Temperaturen (über 200° C.) ist die Substanz sehr beständig. Auch durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wird sie nicht verändert. Mit Säuren geht der Körper keinerlei Verbindung ein, deren Zustandekommen wohl an der Unlöslichkeit der Substanz in Wasser scheitert; dagegen ist er in alkoholischer Salzsäure leicht löslich. Fügt man nun die alkoholische Lösung eines andern Chlorids ein, so erfolgt oft die Fällung einer krystallinischen Doppelverbindung. Dieselbe ist in kaltem Alkohol schwer löslich, wird aber durch Wasser in ihre Componenten zerlegt. Nach dieser Methode wurden Doppelverbindungen mit Platinchlorid, Palladiumchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Kobaltchlorür dargestellt. Auch mit Goldchlorid wurde eine schöne, krystallinische Verbindung erhalten, aber nicht weiter untersucht.

Platindoppelsalz. Gelbe Nadeln, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1294 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.2768 g Kohlensäure und 0.057 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $Pt.Cl_4[(C_7H_7)_3PO]_3$
C	58.54 pCt.	58.20 pCt.
H	5.21 -	4.98 - .

Palladiumdoppelsalz. Durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Oxyds mit Palladiumchlorür erhalten. Braunrothe, krystallinische Masse.

0.2028 g gaben 0.4962 g Kohlensäure und 0.088 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $Pd.Cl_2[(C_7H_7)_3PO]_3$
C	66.75 pCt.	66.65 pCt.
H	4.81 -	5.50 - .

Eisendoppelsalz. Schwefelgelbe Prismen, die beträchtliche Grösse erreichen. 0.1336 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.2896 g Kohlensäure und 0.0636 g Wasser.

0.337 g gaben nach der Zersetzung mit Wasser 0.0412 g Eisenoxyd; 0.3492 g gaben 0.2386 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $Fe_2Cl_6[(C_7H_7)_3PO]_3$
C	59.04 pCt.	58.84 pCt.
H	5.28 -	4.90 -
Fe	8.55 -	8.72 -
Cl	16.62 -	16.61 - .

Quecksilberdoppelsalz. Schöne, farblose Prismen oder plattgedrückte Pyramiden.

0.1702 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.3838 g Kohlensäure und 0.073 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $Hg.Cl_2[(C_7H_7)_3PO]_3$
C	61.25 pCt.	61.42 pCt.
H	5.30 -	5.118 - .

Kobaltdoppelsalz. Blaue Nadeln.

0.108 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.2744 g Kohlensäure und 0.0624 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $CoCl_2[(C_7H_7)_3PO]_3$
C	69.43 pCt.	69.35 pCt.
H	6.40 -	5.89 - .

Wien, Juli 1880.

---

409. J. Louis Eisenberg: Ueber eine Trennung des Trimethylamins von seinen Begleitern im käuflichen Trimethylaminchlorhydrat.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Professor E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Trennung tertiärer Basen von primären und sekundären gründet sich nach A. W. Hofmann auf ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxaläther. Oft erscheint die Darstellung dieses Aethers oder die Trennung selbst zu zeitraubend und umständlich und deswegen eine andere Scheidungsmethode wünschenswerth. Bunsen hat be-

kanntlich das Caesium von Rubidium und Kalium durch Auskochen der Platindoppelsalze dieser Alkalien mit Wasser getrennt. Ein ganz analoges Verhalten konnte das Platindoppelsalz des Trimethylamins gegenüber jenem der primären und sekundären Methylbase zeigen.

Das käufliche Chlorhydrat stellt nun, wie nach den Untersuchungen von Vincent und Duvivier bekannt ist, ein complexes Gemenge von Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Propyl-, Buthylamin u. s. w. vor und wird durch trockne Destillation der Melassenschlempe dargestellt, von dessen Zusammensetzung wohl seine eigene abhängt. Das zu dieser Untersuchung verwendete Material wurde aus der bekannten, chemischen Fabrik von Hrn. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen und gleicht einem braunen, nach Häring riechenden Syrup. Zur Abscheidung des Salmiaks wurde dieser zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit absolutem Alkohol (des Handels) aufgenommen. Nach längerem Stehen dieser Lösung scheiden sich Salmiakkrystalle aus, deren Filtrat nach vollständiger Entfernung des Alkohols mit Aetzkali längere Zeit gekocht wird; die hierbei zwischen 20—30° C. entweichenden Dämpfe werden in verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Die zur Trockne eingedampften Chlorhydrate werden in absolutem Alkohol gelöst, mit Platinchlorid gefällt, das sich ausscheidende, gelbe Doppelsalz mit Alkohol gewaschen, getrocknet und analysirt. Der Platingehalt wurde um 1 pCt. zu niedrig, der Kohlenstoff zu hoch gefunden, was für eine Verunreinigung durch höhere Homologe spricht. Durch 4—5maliges Auskochen mit absolutem Alkohol fiel der Platingehalt, bis er 36.97, 36.972, 36.93, 37.056 pCt. erreichte.

Die vollständige Analyse der Doppelsalze ergab:

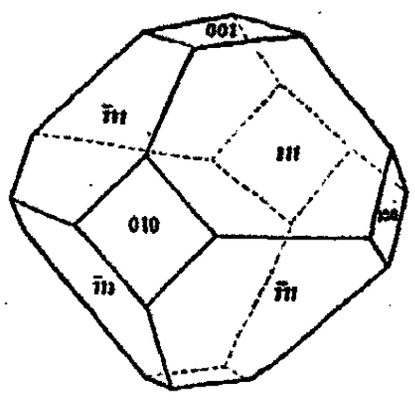
	Gefunden I.	II.	Berechnet für $PtCl_6H_2[N(CH_3)_3]_2$
C	13.47	13.42 pCt.	13.5 pCt.
H	3.82	3.84 -	3.77 -
N	5.71	—	5.51 -
Pt	37.056	—	37.16 -

Das so erhaltene, orangerothe Salz krystallisirt in Oktaëdern (Hofmann), deren Messung Professor Ditscheiner so freundlich war mir mitzutheilen:

Krystallsystem-tesserral

beobachtete Flächen . . .	111.100
Combination	111.100

		Beobachtet	Berechnet
111	$\bar{1}11$ =	70° 34′	70° 32′
111	$\bar{1}1\bar{1}$ =	109° 29′	108° 28′
111	010 =	54° 41′	54° 44′
001	010 =	90° 4′	90° 0′.



Aus dem gereinigten Doppelsalze wurde das Trimethylaminchlorhydrat durch die Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren, Auswaschen des Schwefelplatins und Einengen des Filtrats dargestellt. Dasselbe stellt eine krystallinische, hygroskopische Masse vor.

	Gefunden		Berechnet für $(CH_3)_3N, HCl$
	I.	II.	
Cl	37.219	37.19 pCt.	37.172 pCt.

Betreffs der Löslichkeit des Doppelsalzes in Alkohol stellte Herr Fleissner folgende Versuche an:

1) 1.148 g wurden mit 100 ccm absoluten Alkohols gekocht. Der schnell auf einem bei 105° C. getrockneten Filter gesammelte Niederschlag wog trocken 1.1158 g. Verlust = 0.0322 g = 2.8 pCt.

2) 0.9866 g, mit 100 ccm Alkohol gekocht, gaben einen Niederschlag von 0.9612 g. Verlust = 2.64 pCt.

Die Schwerlöslichkeit des Platindoppelsalzes in Alkohol wird hierdurch bewiesen, während nach A. W. Hofmann das Trimethylaminchloroplatinat viel leichter in Wasser löslich ist, wie das entsprechende Salz der secundären Methylbase und das letztere sich wieder durch grössere Löslichkeit von jenem des Methylamins unterscheidet.

---

410. Amé Pictet: Ueber die Darstellung der Isodibrombernsteinsäure, ihr Anhydrid und ihre Aether.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. August.)

In seiner zweiten Mittheilung [1]): „Ueber Fumar- und Maleïnsäureäther“ hatte Hr. Anschütz unter anderem die Absicht ausgesprochen die Einwirkung von Brom auf Maleïnsäureanhydrid und die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Reaktionsprodukt zu studiren. Diese Versuche habe ich auf seine Veranlassung ausgeführt. Die Hoffnung, auf diesem Wege glatt zur Isodibrombernsteinsäure zu gelangen, deren Aether womöglich in Dioxybernsteinsäureäther übergeführt werden sollen, wurde nicht getäuscht. Die Kenntniss der Isodibrombernsteinsäureäther war ferner erwünscht, da Anschütz die Beobachtung gemacht hatte, dass bei der Einwirkung von Brom auf Maleïnsäureäther, unter noch nicht genau ermittelten Bedingungen, statt der krystallisirten Aether der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure Flüssigkeiten erhalten wurden, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

---

[1]) Diese Berichte XII, 2281.

Die Isodibrombernsteinsäure entsteht bekanntlich durch Addition von Brom (2 Atome) zu Maleïnsäure (1 Mol.). Es bildet sich daneben bei lange andauernder Einwirkung des Broms sehr viel gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, da Brom die Maleïnsäure partiell in Fumarsäure umwandelt [1]). Dieser Verlust an kostbarer Maleïnsäure wird vermieden, wenn man das Maleïnsäureanhydrid statt des Hydrates mit Brom behandelt.

Isodibrombernsteinsäureanhydrid, $C_2 H_2 Br_2 . C_2 O_3$.

Maleïnsäureanhydrid, durch Umkrystallisiren aus trocknem Chloroform von Hydrat völlig befreit, wurde in trocknem Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt. Nach 2 Stunden war das Brom addirt. Die hellgelb gefärbte Flüssigkeit wurde unter sorgfältigem Ausschluss der Feuchtigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Chloroform zu verjagen; es blieb als Rückstand ein blassgelbes Oel, welches im Exsiccator sich bald mit einer Krystallkruste bedeckte. Diese Krystalle erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Brombestimmung als Isodibrombernsteinsäure. Das Oel selbst, wenn es sofort nach seiner Darstellung in kleinen Röhrchen eingeschmolzen und analysirt wurde, ergab Zahlen, die für das Anhydrid vollkommen stimmten. Es zeigte eine so grosse Verwandschaft zu Wasser, dass es nur in zugeschmolzenen Röhren unverändert blieb, während es in gut zugestopften Gefässen, sogar im Exsiccator, sich rasch in das Hydrat verwandelte. Mit Wasser zusammengebracht entwickelte es so viel Wärme, dass das Gemisch heftig aufkochte; beim Erkalten erstarrte es zu einer Krystallmasse, die reine Isodibrombernsteinsäure war und keine Spur der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure enthielt. In zugeschmolzenen Röhren blieb das Anhydrid lange Tage flüssig, erstarrte aber dann vollständig. Dasselbe fand augenblicklich statt, wenn man das Rohr in eine Kältemischung stellte. Die so erhaltenen Krystalle sind farblos, tafelförmig und schmelzen bei etwa 32°.

Gegen Wärme ist das Isodibrombernsteinsäureanhydrid sehr unbeständig. Wenig über 100° erhitzt spaltet es schon Bromwasserstoff ab und es bleibt Brommaleïnsäureanhydrid zurück (Siedepunkt 214°), aus dem mit Wasser die bei 127 — 128° schmelzende Monobrommaleïnsäure entsteht.

Die Addition von Brom an Maleïnsäureanhydrid wurde schon von Kekulé [2]) studirt, indem er Brom direkt mit Maleïnsäureanhydrid zusammenbrachte, kurze Zeit auf 100° erwärmte und das Produkt im Exsiccator stehen liess, bis es krystallisirte. Er bekam so einen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 59.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 85.

Körper, welcher unter 100° schmolz und unzweifelhaft ein Gemenge des Anhydrids und der Säure war. Ich habe diesen Versuch wiederholt und dieselbe hygroskopische Flüssigkeit bekommen, welche in zugeschmolzenen Röhren zu denselben, bei etwa 32° schmelzenden Krystallen erstarrte.

Die Menge der aus dem Anhydrid gewonnenen Isodibrombernsteinsäure ist fast die berechnete, und die so erhaltene Säure ist frei von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. Ihre Eigenschaften entsprechen vollständig den Beobachtungen von Fittig und Petri [1]). Sie schmilzt bei 160° und zersetzt sich unmittelbar nachher. Mit Natriumamalgam reducirt liefert sie gewöhnliche Bernsteinsäure.

Die Methyl- und Aethyläther der Isodibrombernsteinsäure erhält man leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Säure in der gleichen Gewichtsmenge der entsprechenden Alkohole. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei die Aether sich als unlösliches Oel abschieden. Die beiden Aether bleiben noch bei einer Temperatur von —18° flüssig. Sie sind nicht destillirbar, indem sie sich beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzen. Ob in den Zersetzungsprodukten Aether der Brommaleïnsäure oder der Bromfumarsäure vorliegen, oder Gemenge beider, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Da beide Aether flüssig sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie nach der oben angeführten Beobachtung von Anschütz unter geeigneten Bedingungen auch aus den Maleïnsäureäthern erhalten werden können.

Bonn, 12. August 1880.

---

411. G. Carnelutti: Einiges über das Aethylnaphtalin.

(Eingegangen am 14. August.)

Gelegentlich einiger Untersuchungen über das Santonin, welche gemeinschaftlich mit Cannizzaro ausgeführt wurden, erhielten wir einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Aethylnaphtalins (später hat sich derselbe, wie seinerzeit gemeldet wurde, als Dimethylnaphtalin erwiesen); es war natürlich von Wichtigkeit zur genauen Vergleichung das synthetische Aethylnaphtalin selbst in Händen zu haben.

Zu seiner Darstellung befolgte ich den von Fittig und Remsen (Ann. Chem. Pharm. 79, 118) zuerst angegebenen Weg, nämlich die Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch von α-Monobromnaphtalin und Bromäthyl in ätherischer Lösung. Nach Vollendung der Reaktion

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 58.

und Abdestilliren des Aethers wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Rückstandes am Rückflusskühler zur gänzlichen Entfernung des Broms eine Flüssigkeit erhalten, die bei 250 — 275° überging, dessen Reinigung jedoch viel Schwierigkeiten bot. Es war mir nur durch Anwendung der Destillation im luftverdünnten Raume möglich die letzten Antheile des beigemengten Naphtalins daraus zu entfernen. In der That geht bei der Temperatur des Wasserbades und bei einem Drucke von 7—8 mm Quecksilber das reine, krystallisirte Naphtalin über; und wenn auch nach Verminderung des Druckes auf 2 — 3 mm einige Tropfen Aethylnaphtalin zur grösseren Sicherheit überdestillirt werden, so kann man doch sicher sein beim Wechsel der Vorlage ein naphtalinfreies Produkt zu haben. Das so erhaltene Aethylnaphtalin hat im Ganzen die von Fittig und Remsen (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften, es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei einem Drucke von 2 — 3 mm schon bei 100° destillirt, bei gewöhnlichem Drucke jedoch keinen genau bestimmbaren Siedepunkt besitzt, da sie sich zum kleinen Theile beim Destilliren verharzt; der grösste Antheil geht bei 757.7 mm Druck bei einer Temperatur von 257—259.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) über.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.3154 g Substanz gaben 1.0668 g CO_2 und 0.2206 g H_2O
II. 0.3065 - - - 1.0346 - - - 0.2125 - - .

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{19}H_{12}$
H	7.77	7.84 pCt.	7.69 pCt.
C	92.21	92.06 -	92.31 - .

Bei der Bestimmung der Dampfdichte gaben:

0.1100 g Substanz 16.7 ccm verdrängte Luft, $t = 11.7°$
$B = 761$,

			Theorie
woraus sich berechnet	$d = 77.27$	auf Wasserstoff bezogen	78
- - -	$d = 5.35$ -	Luft -	5.41.

Seine Dichte im flüssigen Zustande ist = 1.0204 bei 0° und 1.0123 bei 11.9° bezogen auf Wasser von 0°.

Das Pikrat des Aethylnaphtalins krystallisirt aus der heissen, alkoholischen Lösung in feinen, citronengelben Nädelchen, ähnlich denen des Naphtalinpikrats; dieselben schmelzen bei 98°.

Ein grosser Ueberschuss von Brom verwandelt das Aethylnaphtalin in ein Aggregat von feinen, weissen, aus Aether krystallisirbaren Nadeln, die bei 127° schmelzen. Eine Brombestimmung ergab: 0.3790 g Substanz lieferten 0.5339 g Ag Br oder 60.98 pCt. Br. Es ist daher ein Tribromäthylnaphtalin, welches 60.91 pCt. Brom verlangt.

Das Pikrat des Aethylnaphtalins und sein Tribromderivat sind charakteristisch für dasselbe und genügen zu seiner Unterscheidung von den Isomeren; ich konnte daher ein weiteres Studium desselben unterlassen.

Rom, Istituto Chimico, Juli.

412. K. Kariof: Ueber einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

[Vorgelegt in der Sitzung vom 9. October 1879.]
(Eingegangen am 8. August.)

Im LXXVI. Bande, II. Abtheilung der Sitzber. der k. Akademie hat Hr. Professor J. Habermann einige Derivate des Dimethylhydrochinons beschrieben. Auf seine Aufforderung habe ich diese Arbeit fortgesetzt und bin nun heute in der Lage, jene Mittheilungen durch Folgendes zu ergänzen.

Dimethylhydrochinondisulfosäure.

Dimethylhydrochinon löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert heraus. Erwärmt man hingegen die schwefelsaure Lösung im Oelbade einige Zeit auf 120—125° C., so färbt sie sich dunkelbraun, und verdünnt man dann nach dem Erkalten mit Wasser, so findet keine Ausscheidung statt. Die Lösung enthält jetzt, wie ich gleich bemerken will, neben einem Ueberschusse von Schwefelsäure Dimethylhydrochinondisulfosäure. Zur Gewinnung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Art, dass man Dimethylhydrochinon in kleinen Antheilen in einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung bei allmählig gesteigerter Temperatur auf höchstens 125° erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die verdünnte, wässerige Lösung bei Siedhitze in einer geräumigen Porcellanschale mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt durch Filtration trennt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark einengt. Aus der eingeengten Flüssigkeit fällt man das Baryumsalz der neuen Säure durch eine reichliche Menge von hochgradigem Alkohol. Hierbei entsteht ein flockiger, voluminöser Niederschlag, den man auf einem Leinwandfilter sammelt, mit Alkohol wäscht, zwischen Leinwand und Papier presst und durch wiederholtes Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser und Fällen mit starkem Alkohol reinigt.

Der dimethylhydrochinondisulfosaure Baryt stellt einen amorphen, im trockenen Zustande schwach gelblich weissen Körper dar, der sich

im Wasser leicht löst, in starkem Alkohol hingegen unlöslich ist. Es gelang nicht die Verbindung krystallinisch zu erhalten.

Die Verbindung lässt sich bei 100° C. im Vacuum leicht trocknen, und die Analyse des so getrockneten Salzes ergab die folgenden Zahlenwerthe:

I. 0.3009 g Substanz gaben 0.1654 g Baryumsulfat,
II. 0.1853 - - - 0.1014 - - -
III. 0.4093 - - - 0.4366 - - .

$C_6H_3(CH_3)_2O_2(SO_3)_2Ba$		Gefunden		
		I.	II.	III.
S	14.78	—	—	14.64.
Ba	31.64	32.31	32.17	— .

Zu dem Vorstehenden kann noch bemerkt werden, dass die wässrige Lösung des Barytsalzes sehr hübsch fluorescirt, sie erscheint im auffallenden Lichte violett, im durchgehenden schwach weingelb. Diese Fluorescenz wird beim wiederholten Reinigen schwächer, verliert sich indessen nie vollständig und es ist wahrscheinlich, dass sie durch eine kleine Menge eines bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure sich bildenden, secundären Produktes bedingt ist, welches dem Barytsalze hartnäckig anhaftet.

Dimethylhydrochinondisulfosaures Kali. Diesen Körper erhält man durch doppelte Umsetzung einer gewogenen Menge der Barytverbindung durch die stöchiometrische Menge von neutralem Kaliumsulfat in wässeriger Lösung. Aus der durch Filtration vom schwefelsauren Baryt getrennten, durch Abdampfen auf dem Wasserbade hinlänglich concentrirten Flüssigkeit scheidet sich das Kalisalz in Krystallen aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bildet es grosse, völlig farblose, tafelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt. Die bei 100° im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

I. 0.3647 g Substanz gaben 0.3375 g Kohlensäure und 0.0706 g Wasser,
II. 0.1797 g Substanz gaben 0.0837 g Kaliumsulfat,
III. 0.2138 - - - 0.1000 - - -
IV. 0.1214 - - - 0.1507 - Baryumsulfat.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	25.65	25.24	—	—	—
H_8	8	2.14	2.15	—	—	—
S_2	64	17.10	—	—	—	17.03
K_2	78.2	20.90	—	20.86	20.99	— .

Dimethylhydrochinondisulfosaures Ammon. In gleicher Weise wie das Kalisalz wird mit schwefelsaurem Ammoniak das Ammonsalz erhalten. Nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus wässriger Lösung bildet es grosse, ganz farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen, welche in Alkohol unlöslich sind. Eisenchlorid färbt die Lösung des Salzes, wie die der Kaliverbindung.

Die Analyse ergab Folgendes:

0.2580 g der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 19.6 ccm Stickstoff bei 21° C. Temperatur und 742 mm Barometerstand.

Daraus berechnet sich:

	Theorie	Versuch
N	8.43 pCt.	8.42 pCt.

Dimethylhydrochinondisulfosaures Zinkoxyd. Man erhält diesen Körper am besten durch Absättigen der freien Säure mit Zinkcarbonat bei Kochhitze in wässeriger Lösung.

Die vom kohlensauren Zinkoxyd durch Filtration getrennte Lösung des Salzes erstarrt bei hinlänglicher Concentration auf dem Wasserbade zu einem Krystallbrei. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es verfilzte, seidenglänzende Nadeln, welche sich in Wasser, nicht aber in starkem Weingeist lösen. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer.

Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

I. 0.1550 g Substanz gaben 0.0341 g Zinkoxyd,
II. 0.2110 - - - 0.2723 - Baryumsulfat.

Diesen Daten entspricht:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
Zn	18.00 pCt.	17.65	— pCt.
S	17.73 -	—	17.72 -

Ausser den angeführten Salzen wurden noch das Silber- und Bleisalz dargestellt, doch nicht analysirt. Das erstere, durch Absättigen der freien Säure mit Silberoxyd erhalten, bildet kleine, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sich am Lichte rasch schwärzen. Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Salz. Das Bleisalz repräsentirt ein farbloses, amorphes Pulver, welches in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich ist.

Dimethylhydrochinondisulfosäure wird durch Zersetzen des Barytsalzes mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure erhalten. Trennt man den schwefelsauren Baryt durch Filtration, so scheidet sich nach hinlänglicher Concentration des Filtrats auf dem Wasserbade die Säure nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser bildet sie farblose Krystallnadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, in

Aether aber so gut wie unlöslich sind. Beim Liegen an der Luft zerfliessen die Krystalle schon nach kurzer Zeit. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vacuum getrocknet. 0.2086 g Substanz gaben 0.2462 g Kohlensäure und 0.0756 g Wasser.

Daraus berechnet sich:

		Theorie	Versuch
C_8	96	32.21	32.15
H_{10}	10	3.36	4.02.

Diamidodimethylhydrochinon. Diese Verbindung habe ich als chlorwasserstoffsaures Salz untersucht. Man erhält sie, wenn man Dinitrodimethylhydrochinon in Eisessiglösung bei etwa 40° mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die Flüssigkeit wird sehr schnell völlig farblos. Gleichwohl sind zur völligen Ueberführung in die Diamidoverbindung mehrere Tage erforderlich. Es bilden sich anfangs eine Reihe intermediärer Produkte, deren Isolirung allem Anscheine nach nicht leicht gelingt, so dass ich das Studium derselben wegen Mangel an Material einstweilen unterlassen musste. Nach etwa 8 Tagen ist die Umwandlung der Nitro- in die Amidoverbindung beendigt und man erhält die letztere nach der Abscheidung des Zinns mit Schwefelwasserstoff, wenn man das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat auf ein kleines Volumen einengt, als salzsaures Salz in farblosen Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser reinigt. Das salzsaure Diamidodimethylhydrochinon krystallisirt in 4—5 cm langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 169° C. schmelzen und beim Schmelzen zum Theil in kleinen, verfilzten Nädelchen sublimiren. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Salzsäure. Trocknet man die salzsaure Verbindung andauernd bei 100°, so enthält der Rückstand 1 Molekül Chlorwasserstoffsäure, ein Umstand, der die Möglichkeit nahe legt, dass ich es hier nicht mit der Diamidoverbindung zu thun hatte. Mangel an Material macht es mir, wie gesagt, unmöglich, den Gegenstand im Augenblicke weiter zu verfolgen. Die salzsaure Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich.

I. 0.1899 g der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 24.5 cc Stickstoff bei 23° C. und 738 mm Barometerstand.

II. 0.2165 g Substanz gaben 0.1518 g Chlorsilber. Das entspricht in Procenten:

N 14.07, Cl 17.34.

Mit Rücksicht auf die Muttersubstanz, das Dinitrodimethylhydrochinon, glaube ich den analytischen Daten durch die Formel

$C_6 H_2 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ NH_3 Cl \\ NH_2 \end{cases}$ vorderhand Ausdruck geben zu sollen. Diese Formel verlangt N 13.69 pCt. und Cl 17.36 pCt.

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.

---

413. K. Kariof: Das Dipropylresorcin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 8. August.)

In der Absicht, die Reihe der noch wenig bekannten Resorcinäther zu vervollständigen, habe ich den Versuch gemacht die Resorcinpropyläther darzustellen.

Die Darstellung dieser Körper bietet keine Schwierigkeit, wenn man sich der von J. Habermann angegebenen Methode der Darstellung der Methyläther des Resorcins bedient[1]). Es ist vielleicht nicht überflüssig anzuführen, dass man hierbei ein Molekül reinen Resorcins mit zwei Molekülen propylschwefelsauren Kalis und zwei Molekülen Kalihydrat innig mischt und das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren im Luftbade auf ungefähr 160° C. durch 4 bis 5 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt, hierauf mit Wasser stark verdünnt und destillirt.

Gleich am Anfange der Destillation bemerkt man in der Vorlage ölige Tröpfchen herumschwimmen, welche sich rasch vermehren. Man destillirt unter Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt. Die in der Vorlage milchig trübe erscheinende Flüssigkeit, welche, wie ich gleich bemerken will, das Dipropylresorcin enthält, wird mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren des Aethers fraktionirt destillirt.

Im Destillirgefässe bleibt eine braune, trübe Flüssigkeit zurück, welche neben unzersetztem Resorcin den Monoäther enthält. Man gewinnt zunächst aus dem wässrigen Rückstande beide Körper durch Ausschütteln mit Aether und kann sie nach dem Verjagen des Aethers durch fraktionirte Destillation trennen. Doch gelingt die Trennung, da ihre Siedepunkte nur wenig verschieden sind, sehr schwer und unvollständig, weshalb ich, da mir nur geringe Mengen von Material zur Verfügung standen, auf die Beschreibung des Monopropylresorcins verzichte.

Das Dipropylresorcin, $C_6 H_4 (OC_3 H_7)_2$, bildet eine farblose Flüssigkeit, welche specifisch schwerer als Wasser ist und einen schwachen,

---

[1]) Sitzb. d. k. Akad. Bd. LXXIV, II. Abth.

wenig charakteristischen Geruch zeigt. Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser nur wenig löslich, in reichlicher Menge aber in siedendem Wasser. Mit Alkohol, Aether, Eisessig und Petroleumäther lässt sich der Körper in jedem Verhältniss mischen.

Das Dipropylresorcin siedet ohne alle Zersetzung konstant bei 251° C. und lässt sich, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen destilliren. Die Dampfdichte wurde zu 7.016 ermittelt; die Theorie verlangt 6.708.

1) 0.1547 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.4200 g Kohlensäure und 0.1286 g Wasser.

2) 0.3537 g Substanz lieferten 0.9632 g Kohlensäure und 0.3030 g Wasser.

Diesen Daten entspricht

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{12}	144	74.23 pCt.	74.04	74.27 pCt.
H_{18}	18	9.28 -	9.24	9.25 -

Die wässerige Lösung wird, wie die des Dimethylresorcins, durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Von diesem Körper konnte ich die folgenden Derivate erhalten:

1. Chlorderivate.

Leitet man trocknes Chlorgas in Dipropylresorcin, welches vorher mit der 4—5fachen Menge Eisessig verdünnt wurde, so erfolgt unter schwacher Wärmeentwicklung lebhafte Absorption von Chlorgas. Hierbei wird die ursprünglich farblose Flüssigkeit immer dunkler und dunkler. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Braunfärbung mit der Bildung niederer Chlorsubstitutionsprodukte zusammenhängt. Indessen vermag ich diese Auffassung nicht zu beweisen, da es mir nicht gelang, solche Produkte zu isoliren. Selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum über gebranntem Kalk schieden sich keine Krystalle ab und bei dem Versuche die Flüssigkeit zu destilliren trat Zersetzung ein. Es wurde daher in die Flüssigkeit so lange Chlorgas eingeleitet, bis die Lösung ihre ursprüngliche Farbe wieder angenommen hatte und bis sie kein Chlorgas mehr absorbirte. Der Inhalt des Kölbchens wurde sodann auf ein Schälchen gegossen und dasselbe über gebrannten Kalk gestellt. Auch nach mehreren Monaten zeigte sich in der Flüssigkeit keine Spur einer beginnenden Krystallisation und da ich auch kein anderes Mittel ausfindig machen konnte die Substanz weiter zu reinigen habe ich sie ohne Weiteres analysirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des

Tetrachlordipropylresorcins.

0.6046 g Substanz lieferten 1.0459 g Chlorsilber.

Dem entspricht Cl 42.79 pCt., während die Formel 42.77 pCt. Chlor verlangt.

Der Körper stellt eine licht gefärbte Flüssigkeit dar, welche specifisch schwerer als Wasser ist und sich in demselben kaum löst. In Alkohol, Aether und Eisessig ist er leicht löslich. Etwas über 70° erhitzt, färbt sich die Substanz dunkler und zersetzt sich über 100° unter Entwickelung von stechenden Dämpfen vollständig.

2. Bromderivate.

Von diesen lässt sich leicht nur das Monobromdipropylresorcin darstellen.

Zur Gewinnung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Weise, dass man Dipropylresorcin mit Eisessig verdünnt und die verdünnte Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Anfänglich verschwindet das Brom schon in der Kälte rasch, später nur beim Erwärmen und man versetzt mit Brom so lange, bis die Lösung selbst beim Erwärmen durch einen kleinen Ueberschuss des letzteren gelb gefärbt erscheint. Die klare Lösung bringt man sodann auf ein Glasschälchen und stellt es über gebrannten Kalk zur Krystallisation. Bald scheidet sich die Substanz in Krystallen aus. Diese werden nach einiger Zeit auf einem Leinwandfilterchen gesammelt, zwischen Leinwand und Papier gut abgepresst und hierauf in käuflichem, absoluten Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung versetzt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, erwärmt hierauf so lange, bis die Lösung wieder völlig klar und durchsichtig geworden ist, und lässt erkalten.

Bald scheidet sich ein Gewirre feiner, farbloser, seidenglänzender Krystalle ab. Die Krystalle schmelzen bei 70—71° C. (uncor.) und lassen sich sublimiren.

Die Substanz löst sich wenig in Wasser, leicht hingegen in Alkohol und Eisessig.

Die Analyse des mit Alkohol umkrystallisirten Produktes gab Zahlen, welche auf das Monobromdipropylresorcin sehr gut stimmen.

1) 0.2964 g Substanz lieferten 0.2038 g Bromsilber.

2) 0.1657 g Substanz gaben 0.1140 g Bromsilber.

Diesen Daten entspricht:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
Br	29.30 pC.	29.26	29.28 pCt.

Brünn, Laboratorium des Professor Habermann.

414. S. Gabriel und J. Zimmermann: Ueber Dinitrohydrozimmtsäure und Derivate derselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIV.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. Gabriel.]

II. Mittheilung.

Wenngleich durch das früher[1]) geschilderte Verhalten der Dinitrohydrozimmtsäure die Stellung der substituirenden Gruppen am Benzolkern mit einiger Gewissheit dargethan war, so erschien es doch angezeigt, die Säure unter veränderten Bedingungen zu studiren, um weitere Bestätigungen für die angenommene Constitution zu erhalten.

Hierbei mag erwähnt werden, dass wir die als Ausgangsmaterial dienende Hydrozimmtsäure in sehr bequemer Weise herstellten, indem wir 1 Theil Zimmtsäure mit circa 4 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° unter Zusatz von $\frac{1}{3}$ Theil rothen Phosphors etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzten; die Zimmtsäure verflüssigt sich nach und nach, und schliesslich schwimmt eine dicke Oelschicht auf der fast farblosen, wässrigen Flüssigkeit, indem das ursprünglich in Freiheit gesetzte Jod vom Phosphor aufgenommen resp. zu Jodwasserstoffsäure wieder reducirt wird. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts erstarrt das Oel, wird, um es vom überschüssig zugesetzten Phosphor zu befreien, in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und der Destillation unterworfen. Die um 280° übergehenden Antheile, welche über 90 pCt. der angewandten Zimmtsäure ausmachen, werden für sich aufgefangen und stellen eine fast reine, mit einer nur geringen Menge eines öligen Körpers vermischte Hydrozimmtsäure dar. Die Anwendung der Jodwasserstoffsäure zur Reduktion von Zimmtsäure ohne Zusatz von Phosphor ist übrigens bereits von Popoff[2]) vorgeschlagen worden.

Die Bereitung des Dinitrosubstituts der Hydrozimmtsäure geschieht, abweichend von der früheren Vorschrift, bequemer derart, dass man 6 g der Säure nach und nach in 60 g kalter, rauchender Salpetersäure einträgt und alsdann 40 g concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, ohne die eintretende, lebhafte Erwärmung durch Abkühlen zu mässigen. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in ein mehrfaches Volumen Wassers gegossen, aus dem sich nach einiger Zeit ungefähr 7 g Dinitrosäure, d. h. circa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute abscheiden.

Um aus dieser Paranitroorthonitrohydrozimmtsäure zur Orthonitrohydrozimmtsäure zu gelangen, wurde jene Säure zunächst in die Nitroamidosäure vom Schmelzpunkt 137—139° verwandelt, dar-

---

[1]) Diese Berichte XII, 600.

[2]) Popoff, Bull. Soc. Chim. [2], IV, 375.

aus das salzsaure Salz, $[NO_2 . NH_2 . C_6H_3 . C_2H_4 . COOH] . HCl$, bereitet, welches aus genügend concentrirten Lösungen in farblosen Krystallen anschiesst und durch Auswaschen mit concentrirter Salzsäure ohne grossen Verlust von anhaftender Mutterlauge befreit wird. Das völlig trockne Chlorhydrat löst man in absolutem Alkohol, fügt, für gute Kühlung sorgend, Aethylnitrit und darnach mehrere Volumina Aether hinzu. Es bilden sich sehr bald grosse Mengen farbloser, sternförmig gruppirter Kryställchen, die sich zu Boden senken und nach dem Abfiltriren langsam eine röthliche Färbung annehmen. Die Verbindung verpufft beim Erhitzen und ist offenbar das Chlorid der Diazonitrohydrozimmtsäure, $\left[\begin{matrix}NO_2\\N_2\end{matrix}\right\}C_6H_3 . C_2H_4 . COOH\Big] . Cl$, doch konnte in Folge der schon durch die Rothfärbung angedeuteten, langsamen, aber merklichen Zersetzung kein zur Analyse geeignetes Präparat erhalten werden.

Die Diazoverbindung wird in wenig kaltem Wassers gelöst, mit einer grösseren Menge absoluten Alkohols versetzt und langsam zum Kochen erhitzt. Nach dem Entweichen des Stickstoffs und dem Verdunsten des Alkohols bleibt eine röthliche, öldurchtränkte Krystallmasse zurück, welche an Ammoniak eine Säure abgiebt, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in kleinen, gelben, bei 113° schmelzenden Krystallen auftritt. Der Analyse zufolge liegt, wie erwartet, eine Orthonitrohydrozimmtsäure, $NO_2 . C_6H_4 . C_2H_4 . COOH$, vor.

	Berechnet	Gefunden
C	55.39	55.23
H	4.62	4.72.

Das Silbersalz der Säure ist in kochendem Wasser löslich und bildet mikroskopische, sternförmig gruppirte Plättchen; es enthielt an Silber: berechnet 35.76, gefunden 35.71 pCt.

Das beim Zersetzen der Diazoverbindung neben der Nitrosäure entstandene, in Ammoniak unlösliche Oel wurde durch Abblasen mit Wasserdampf gereinigt, das Destillat zur Entfernung etwa vorhandener, saurer Bestandtheile mit Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, darnach der farblose, ölige Aetherrückstand bei 100° getrocknet; er ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	58.96	59.19
H	6.16	5.38.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf Nitrohydrozimmtsauren Aethyläther, $NO_2 . C_6H_4 . C_2H_4 . COOC_2H_5$, so dass also, ähnlich wie die Hydrozimmtsäure selber [1]), das Mononitroprodukt durch

[1]) Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 137, 327.

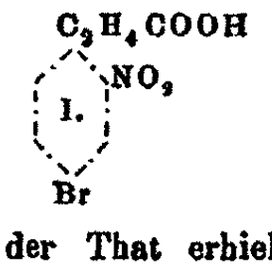
Wirkung des Alkohols ätherificirt worden ist. Aus dem Aethyläther der Nitrosäure wurde durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure die vorstehend beschriebene Orthonitrosäure vom Schmelzpunkt 113° erhalten, während bei dem Versuch einer Verseifung mittelst Alkalien dunkelgefärbte, harzige Produkte entstanden.

Die Berechtigung, die vorliegende Nitrosäure als Orthoderivat aufzufassen, liegt, abgesehen von dem bereits früher geschilderten Verhalten der Dinitrosäure, darin, dass sie selber — und ebenso ihr Aethyläther — bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in das bei 160° schmelzende Hydrocarbostyril, $C_6H_4\begin{cases}NH\\C_2H_4.CO\end{cases}$, d. h. das innere Anhydrid der Orthoamidohydrozimmtsäure, übergeht.

In Folge der geringen uns zur Verfügung stehenden Menge jenes aus Wasser in schönen, glasglänzenden Nadeln krystallisirenden Produktes haben wir eine völlige Reinigung nicht erzielen können; aber immerhin deuten die analytischen Zahlen mit Sicherheit auf die Formel des Hydrocarbostyrils hin, der wir zum Vergleich die für eine Amidohydrozimmtsäure berechneten Werthe gegenüberstellen:

	Ber. für C_9H_9NO	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
C =	73.46	71.71	71.67	72.03	72.83	65.45
H =	6.12	6.47	6.65	6.20	6.64	6.67.

Wird das im Vorhergehenden erwähnte Chlorid der Diazonitrohydrozimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure unter gelindem Erwärmen zerlegt, so sollte ein Körper entstehen, dessen Constitution durch die Formel



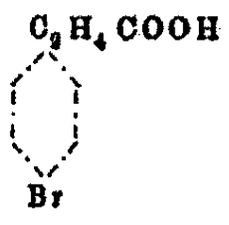
gegeben werden kann; in der That erhielten wir bei Anstellung dieses Versuchs eine aus kochendem Wasser, oder aus stark verdünntem Alkohol in schwach gelblichen, federartig verwachsenen, flachen Krystallen anschiessende Säure, deren Schmelzpunkt bei 141 bis 142°,5 liegt und welche bei der Analyse ergab:

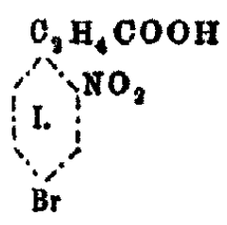
29.29 Proc. berechnet 29.20 Proc. Brom.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol.

Dieselbe Säure (I) konnte sich durch Nitrirung der von Glaser beschriebenen [1]) Parabromhydrozimmtsäure (Schmp. 136°) bilden; es konnte aber auch eine andere Isomere (II) entstehen:

[1]) Glaser und Buchanan, Zeitschr. Chem. 1869, 193.



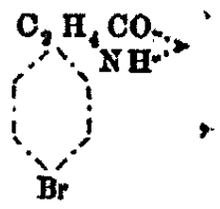




Der Versuch hat gezeigt, dass beide Isomeren auftreten, und zwar bildet sich unter den von uns innegehaltenen Bedingungen hauptsächlich die zweite Säure.

Die Parabromhydrozimmtsäure bereitet man sich besser als nach Glaser's Vorschrift dadurch, dass man 1 Theil Hydrosäure in 60 Theile heissen Wassers löst und mit einer Lösung von 1.5 Theilen Brom in 50 Theilen Wassers vermischt; die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle geben aus 50 procentigem, heissem Alkohol umkrystallisirt die gewünschte Verbindung, während nicht unbeträchtliche Mengen niedriger schmelzender Verbindungen gelöst bleiben, deren Natur zu ermitteln einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt.

1 Theil der Parabromhydrozimmtsäure wird portionsweise in 8 Theilen gekühlter, rauchender Salpetersäure eingetragen; die Lösung giebt auf Eis gegossen eine schleimige, bald erstarrende Fällung, welche in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, aus heissem Schwefelkohlenstoff als schwachgelbes Krystallpulver erhalten wird, das zwischen 76—105° schmolz, also voraussichtlich ein Gemisch bildete. Zur Trennung der Isomeren wurde das Produkt in Ammoniak gelöst, mit kochendem Wasser verdünnt und mit Chlorbaryumlösung versetzt; es schied sich beim Erkalten der Lösung ein Barytsalz aus derben, zu körnigen Aggregaten vereinten Nadeln bestehend, ab, aus welchem eine Säure vom Schmelzpunkt 141—142.5° und auch in den übrigen Eigenschaften mit der bereits beschriebenen Parabromorthonitrohydrozimmtsäure völlig übereinstimmend, abgeschieden werden konnte.

Bei der Reduktion dieser Bromnitrosäure mittelst Zinn und Salzsäure erhält man ein Parabromhydrocarbostyril, 

,

welches sich sofort beim Erkalten der sauren, zinnhaltigen Flüssigkeit in durchsichtigen, farblosen Krystallen abscheidet und durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol in langen, flachen, glänzenden Nadeln anschiesst. Es schmilzt bei 178° und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether. Die Analyse, welche nur mit einer geringen Menge (120 mg) der Substanz angestellt werden konnte, ergab dennoch mit genügender Annäherung 36.13 pCt., berechnet 35.40 pCt. Br.

Aus den Mutterlaugen des Barytsalzes der Parabromorthonitrosäure lassen sich durch Einengen grössere Mengen eines zweiten, in langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Barytsalzes gewinnen. Durch fraktionirte Krystallisation erhielt man Salze, aus denen sich Säuren vom Schmelzpunkte 80 bis zu 93° abscheiden liessen; sie wurden in das schwerlösliche, in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Kalksalz übergeführt und durch mehrfache Krystallisation gereinigt. Die daraus isolirte Säure zeigte den Schmelzpunkt von 90 bis 95°; sie besteht hauptsächlich aus der zweiten, beim Nitriren von Parabromhydrozimmtsäure möglichen Säure, d. h. aus Metanitroparabromhydrozimmtsäure, enthält aber noch geringe Mengen der Parabromorthonitrosäure, denn sie giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine kleine Quantität des beschriebenen Parabromhydrocarbostyrils, während als Hauptprodukt eine Amidosäure, also

Metaamidoparabromhydrozimmtsäure 

erhalten wird, deren Chlorhydrat nach dem Einengen der entzinnten Lösung in leicht löslichen, seidenglänzenden Nadeln sich abscheidet; auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak erhielt man die freie Amidosäure in langen Prismen, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt bei 117—119° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Das Baryumsalz der Säure [berechnet aus der Menge Baryts, welche von einer gewogenen Menge der Säure in Berührung mit aufgeschlemmtem Baryumcarbonat gelöst und darnach als Sulfat abgeschieden wurde] enthielt an

Baryum: 21,79 Proc.; berechnet für $C_9H_9BrNO_2$ ba: 21.99 Proc.

Im Anschluss an diese Arbeiten sollen auch andere mehrfach substituirte Derivate der Hydrozimmtsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

---

415. S. Gabriel: Ueber eine Base aus Phtalimid.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXV.]

Wird Phtalimiddampf durch einen Wasserstoffstrom über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen getrieben, so verkohlt der grössere Theil, während sich in der Vorlage geringe Mengen eines blutrothen Oeles ansammeln und nach Pyridinbasen riechende Dämpfe entweichen.

Die Destillate von mehreren Operationen (mit je 5 — 10 g Phtalimid) werden mit Salzsäure einige Zeit gekocht, wobei ihre Färbung in blaugrün umschlägt, die Lösung vom ungelösten Oel abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung suspendirten Harzes mit Aether ausgeschüttelt, die wässrige Schicht isolirt, mit Natronlauge übersättigt und Wasserdampf hindurchgeleitet: es geht eine milchige Flüssigkeit über, aus welcher sich beim Stehen einige weisse Kryställchen absetzen, und auch im Kühlrohr sammeln sich farblose oder schwach gelbe bis röthliche krystallinische Absätze.

Die Destillate hellen sich auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure zu einer schwach bläulich opalisirenden Flüssigkeit auf, auch die Ansammlungen im Kühler lösen sich in Salzsäure; die Lösungen werden eingedampft und lassen auf Zusatz von Platinchlorid ein feinnadliges, bräunlich gelbes Platindoppelsalz fallen, welches in sehr viel kochenden Wassers gelöst werden kann.

Mit Ammoniak versetzt geben die Lösungen des Chlorhydrates eine milchige Trübung, welche je nach der Reinheit des Produkts entweder in Kryställchen, krystallinische Körner oder harzige Flocken übergeht; aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Niederschlag in farblosen, flachen Rhomben, welche bei 99—100° schmelzen, und bei der Analyse die folgenden Werthe lieferten:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	1.	2.
C	87.27	87.26	87,81	87.38
H	5.73	5,99	5.37	5.82.

Die berechneten, sub 1 stehenden Zahlen beziehen sich auf die Formel $C_{15}H_{12}N$ (= 206), die sub 2 auf $C_{15}H_{11}N$ (= 205); diese Molekulargewichte der Base werden gestützt durch die Analyse des in reinem Zustand in Wasser nicht ganz leicht löslichen Chlorhydrats der Base, welches bei einem gefundenen Chlorgehalt von 14.65 pCt. das Molekulargewicht der Base zu 205.7 pCt. berechnen lässt; auch aus dem oben erwähnten Platindoppelsalz ergiebt sich bei einem gefundenen Platingehalt von 23.81 pCt. die Molekulargrösse der Base zu 207.7 pCt.

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln sowie die Erklärung der Constitution der Base bleibt späteren Versuchen vorbehalten; die Bildung einer Verbindung $C_{15}H_{11}N$ aus dem Phtalimid, $C_8H_5NO_2$, unter dem Einfluss reducirender Mittel liesse sich in folgender Weise geben:

$$2\,C_8H_5NO_2 + H_8 = CO_2 + NH_3 + 2H_2O + C_{15}H_{11}N.$$

In der That konnte man das Auftreten von Ammoniak bemerken, dagegen würde der direkte Nachweis der Kohlensäure nicht zu er-

bringen sein, da selbige, wie die Versuche von H. Jahn [1]) gezeigt haben, durch erwärmten Zinkstaub quantitativ in Kohlenoxyd übergeht. Uebrigens ist angesichts der complexen Zersetzung, welche die Hauptmenge des Phtalimids erleidet, das Auftreten von Kohlenoxyd und von Ammoniak kein allzusicherer Beweis von der Richtigkeit der aufgestellten Bildungsgleichung.

Der Semesterschluss veranlasst mich zu dieser vorläufigen Notiz; an ein genaues Studium der Base ist erst zu denken, wenn die Bedingungen einer besseren Ausbeute, sie beträgt gegenwärtig höchstens $\frac{1}{2}$ pCt., ermittelt sein werden.

---

416. Aug. Kekulé: Synthese der Citronensäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem haben Grimaux und Adam eine interessante Synthese der Citronensäure veröffentlicht (Bull. soc. chim. 22, 546). Sie gehen von dem symmetrischen Dichloraceton aus, führen drei Cyangruppen ein und wandeln diese in Carboxylgruppen um, so dass man sagen kann, die Citronensäure sei als Tricarboxylderivat des Isopropylalkohols dargestellt worden. Schon ehe diese Beobachtungen bekannt gemacht worden waren, hatte ich, unter Mitwirkung meines Assistenten Dr. Anschütz, Versuche begonnen, die, unter Anderem, auch die Synthese der Citronensäure bezwecken. Der von mir eingeschlagene Weg war von dem von Grimaux und Adam befolgten so verschieden, dass mir eine vorläufige Veröffentlichung nicht nöthig schien. Im letzten Heft dieser Berichte hat nun aber G. Andreoni die Mittheilung gemacht, dass auch er mit Versuchen zur Synthese der Citronensäure beschäftigt sei. Er behandelt den Triaethyläther der Aepfelsäure mit Natrium und lässt auf das Produkt Bromessigsäureäther einwirken. Diese Reaktion hat mit der von mir angewandten so viel Aehnlichkeit, dass ich es für nöthig halten muss über meine Versuche zu berichten, um mir so das Recht zu wahren auf dem betretenen Wege weiter zu gehen.

Mein Gedankengang war in Kürze folgender: Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in organischen Säuren, resp. deren Aethern, sind, allen Erfahrungen nach, um so leichter durch Natrium vertretbar, je mehr Carboxyl- oder Carbonylgruppen sich in ihrer Nähe befinden. Es liegt also eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vor, dass an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome von Oxysäuren

[1]) Diese Berichte XIII, 985.

durch Natrium ersetzbar werden, wenn vorher an die Stelle von Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen ein Säureradikal, etwa Acetyl, gebracht wird. Zeigen die Natriumderivate der Aether solcher acetylirter Oxysäuren dann das Verhalten des Natriumacetessigäthers, resp. des Natriummalonsäureäthers, so muss sich aus Glycolsäure Aepfelsäure, aus Aepfelsäure Citronensäure darstellen lassen, u. s. w.; und man muss durch geeignete Variation der Materialien zahlreiche, den Fruchtsäuren ähnliche organische, Säuren künstlich darstellen können.

Zur experimentellen Prüfung dieser Gedanken haben wir zunächst den Diäthyläther der Acetyläpfelsäure dargestellt, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt und auf das Produkt Bromessigsäureäther einwirken lassen. Wir haben den neben Bromnatrium gebildeten Aether bis jetzt nicht rein abgeschieden, sondern das Produkt direkt mit alkoholischem Kali verseift, aus den gebildeten, in Alkohol unlöslichen Salzen ein Bleisalz dargestellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch die so erzeugte Säure ist bis jetzt nicht rein erhalten worden, aber sie zeigt die Kalksalzreaktionen der Citronensäure, so dass ich es für wahrscheinlich halten muss, dass Citronensäure gebildet worden ist.

---

417. F. Urech: Reaktionserscheinungen und zeitliche Verhältnisse bei Bromirung von Essigsäureanhydrid, Acetylbromür, Essigsäureäthyl-, Bernsteinsäureäthyl- und Isobuttersäure-Isobutyl-Ester und Bernsteinsäure [1]).

(Eingegangen am 15. August.)

1. Essigsäureanhydrid und Brom.

Beim Zusammenmischen beider bei gewöhnlicher Temperatur (1 Molekül auf 1 Molekül) fand weder eine thermische noch sonstige Reaktionserscheinung statt, erst nach einer bestimmten, mehrstündigen Zeitdauer, bei höherer Temperatur viel früher, tritt eine so zu sagen momentane Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, die bei Erreichung ihres Temperaturmaximums annähernd 10 grosse Calorien beträgt auf das molekulare Mischungsgewicht der Formel $Br_2 + CH_3COOOCCH_3 = 262$ g berechnet; hierbei wurden noch etwa 15 pCt. Brommoleküle unsubstituirt gefunden, mehrere Stunden später weniger, z. B. nach 6 Stunden nur noch 5 pCt. Die Wärmeentwicklung beim Mischen der Reaktionsmasse mit Wasser (600 Moleküle) wurde approximativ

[1]) Ausführlicherem Darlegungen der bisherigen Ergebnisse noch fortzusetzender Untersuchungen über diese von Prof. Hell angeregten Gegenstände ist hier folgende kurze Zusammenstellung entnommen.

gefunden zu 22 Calorien auf das Molekül in Reaktion getretenen Broms berechnet, ein Werth, der der Zersetzungswärme von Acetylbromid mit überschüssigem Wasser nahe kommt (23.3 Calorien).

Bei der fraktionirten Destillation des bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Reaktionsgemisches von Brom auf Essigsäureanhydrid wurde der Hauptmenge nach Acetylbromür und Monobromessigsäure erhalten, eine dazwischenliegende Fraktion enthielt 39.5 pCt. Brom, welcher Bromgehalt gleicher Anzahl Moleküle Monobromessigsäure und Essigsäure (40 pCt. Brom) am nächsten steht, vielleicht aber mit Verunreinigungen einem Monobromessigsäure-Essigsäureanhydrid (44 pCt. Brom) zukommt.

Beim Mischen zweier Moleküle Brom auf 1 Molekül Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ist das Verhalten ähnlich wie bei 1 Molekül. Nach Eintritt des Temperaturmaximums ist nahezu 1 Molekül Brom in Reaktion getreten, die Substitution setzt sich aber auch bei gewöhnlicher Temperatur noch fort, wie folgende Titrationsergebnisse zeigen.

Reaktionseintritt.	In Substitution getretene pCt. Brommoleküle.
1) nach 4 St. 37 Min.	sogleich titrirt . . . . 51.20 pCt.
2) - 4 - 44 -	nach 18 St. 15 Min. titrirt 60.67 -
3) - 4 - — -	- 30 - 15 - - 65.68 -

Da Brom in der Monobromessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht substituirt, so war anzunehmen, dass obige Substitution im Acetylbromid stattfinde und das Verhalten von

2. Acetylbromür und Brom

bezüglich Substitutionsgeschwindigkeit nach der bei den Fettsäuren (diese Berichte XIII, 531) beschriebenen Methode untersucht, nur mit der durch Eigenschaften des Acetylbromürs gebotenen Abänderung, dass für jedes Versuchsröhrchen das Brom in dünnwandigen zugeschmolzenen Separatröhrchen abgewogen und erst bei Beginn der Versuchsserie die Mischung mit der erforderlichen Acetylbromürmenge durch Zerschmettern des innern Röhrchens bewerkstelligt wurde.

Einige Vorproben ergaben für die Mischung 1 Molekül auf 1 Molekül,

bei etwa 23° nach 430 Min. substituirt 37.4 pCt. Brommoleküle,
- - 20° - 480 - - 30.0 - -

I. Serie.

Bei etwa 18° nach 4 St. substituirt 13.46 pCt. Brommoleküle,
- - - - 16 - - 36.26 - -
- - - - 60 - (Tag u. Nacht)
substituirt . . . . . 61.05 - -

II. Serie.

Acetylbromür aus der Reaktionsmasse von Brom auf Essigsäureanhydrid gewonnen,

bei 50°—52° (Wasserbad)

nach 15 Min. substituirt 23.0 pCt. Brommoleküle,
- 50 - - 63.38 - -
- 145 - - 82.03 - -
- 360 - - 80.01 - -

III. Serie. Aus mehreren Serien entnommen,

bei 50°—53° (Wasserbad)

nach 6 Min. substituirt 11.44 pCt. Brommoleküle,
- 17 - - 23.66 - -
- 20 - - 29.38 - -
- 30 - - 33.65 - -
- 40 - - 42.73 - -
- 45 - - 48.68 - -
- 50 - - 49.50 - -
- 62 - - 57.16 - -

Mit doppelter Anzahl Acetylbromürmolekülen wurde folgende Versuchsreihe bei 22° durchgeführt.

IV. Serie.

1 Molekül Brom auf 2 Moleküle Acetylbromür,

bei circa 22° nach 60 Min. substituirt 10.98 pCt. Brommoleküle,
- - 300 - - 24.66 - -
- - 660 - - 48.50 - -
- - 960 - - 57.44 - -

Die Wirkung der Mengenverhältnisse auch für das Ueberwiegen von Brom geht aus folgenden zwei Gruppen vergleichender Versuche hervor:

V. Serie.

Bei 20° waren nach 480 Minuten substituirt in der Mischung von
½ Mol. Brom auf 1 Mol. Acetylbromür 42.00 pCt. Brommoleküle,
1 - - - 1 - - 30.00 - -
2 - - - 1 - - 17.71 - -

VI. Serie.

Bei 50° waren nach 30 Minuten substituirt in der Mischung von
½ Mol. Brom auf 1 Mol. Acetylbromür 50.0 pCt. Brommoleküle,
1 - - - 1 - - 40.3 - -
2 - - - 1 - - 23.77 - -

Demnach wird durch mehr Brom die Substitutionsgeschwindigkeit schneller, durch mehr Acetylbromür langsamer. In dem Versuche bei 20° ist nach 8 Stunden die substituirte Brommenge bei gleich viel Molekülen Brom und Acetylbromür nahezu das arithmetische Mittel derjenigen bei doppelter und halber Anzahl Brommoleküle.

Die beschriebenen Versuchsergebnisse über Bromirung von Essigsäureanhydrid und Acetylbromür, welchem letzteren sich Acetylchlorür anschliessen wird, kann für leichte Darstellung bromirter Essigsäure einige Anhaltspunkte bieten.

3. Essigsäure-Aethylester und Brom.

Beim Mischen eines mit wenig Essigsäureanhydrid rektificirten und deshalb für alkoholfrei zu haltenden Esters mit gleicher Molekülzahl Brom trat fühlbar Wärmeentwicklung ein; möglichst schnell darauf vorgenommene Titration ergab, dass auch schon wenige, zwischen 1 pCt. und 6 pCt., Brommoleküle substituirt hatten, je nachdem mit frisch rektificirtem oder mehr oder weniger lang gestandenem Ester die Bestimmungen ausgeführt wurden, bei nicht mit Essigsäureanhydrid rektificirtem wurden sogar 17 pCt. erhalten. Auch bei gewöhnlicher Temperatur schritt die Substitution langsam fort, so wurde z. B. gefunden

sogleich	substituirt	1.0 Proc.
nach 1 Tag	-	4.0 -
- 2 -	-	9.0 -

Folgende zwei Serien wurden bei 100°, die erste (VII) mit einer frisch rektificirten, die zweite (VIII) mit einer etwa 1 Monat lang gestandenen Portion Esters durchgeführt.

VII. Serie.

Mischung 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, substituirt				12.75 pCt. Brommolek.
ebenso und erhitzt (100°)	40 Min.,	substituirt	23.39 -	-
do.	do. 63 -	-	25.03 -	-
do.	do. 78 -	-	30.88 -	-
do.	do. 95 -	-	31.33 -	-
do.	do. 125 -	-	34.11 -	-
do.	do. 360 -	-	71.31 -	-
	und 16 St. bei gewöhnl. Temp.			
do.	do. 430 Min.	substituirt	78.02 -	-
do.	do. 450 -	-	79.97 -	-
do.	do. 535 -	-	87.11 -	-

VIII. Serie.

Bei 100° und vorher 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden,

nach	18	Min.	substituirt	38.19	pCt. Brommolek.
-	42	-	-	52.76	- -
-	60	-	-	55.97	- -
-	102	-	-	60.00	- -
-	125	-	-	61.16	- -
-	150	-	-	62.23	- -
-	195	-	-	64.31	- -
-	215	-	-	64.08	- -
-	230	-	-	64.73	- -
-	275	-	-	65.65	- -
-	350	-	-	66.28	- -
-	530	-	-	69.41	- -
		und 12 Tage bei gewöhnl. Temp.			
-	1130	Min.	substituirt	85.04	- -
		und 18 Tage bei gewöhnl. Temp.			

Dieselben zeigen, dass anfangs die Substitutionsgeschwindigkeit eine grössere ist als nachher, und zwar nicht erst von etwa 15 pCt. an, wie bei den niedern Gliedern der Fettsäurereihe. Mit dem Unterschiede, den die beiden Serien hinsichtlich der substituirten Moleküle vom Beginn des Erwärmens an gerechnet zeigen, stimmt auch ein solcher in der beim Mischen eingetretenen Wärmeentwicklung, für die Mischung ersterer Serie betrug sie etwa 3.3 grosse Calorien, für die andere 8.5 grosse Calorien auf 248 g = $Br_2 + CH_3COOC_2H_5$ berechnet.

Eine vollständige Substitution wurde im siedenden Wasserbade auch nach mehrtägigem Erhitzen nicht erreicht und bei gewöhnlicher Temperatur und nach monatelangem Stehen nicht, bei gegen 150° nach wenigen Stunden.

Die Stätigkeit, die die Curven wie auch die des Bernsteinsäureäthyl- und Isobuttersäure-Isobutyl-Esters zeigen, deuten wohl an, dass trotz der denkbaren, grossen Anzahl Reaktionen faktisch keine öftern Wechsel und Umkehrungen derselben bei 100° eintreten, ob verschiedene und welche Substitutionen gleichzeitig stattfinden und welche aufeinanderfolgen in einzelnen Zeitintervallen ist Aufgabe besonderer analytischer Untersuchungen. Man kann z. B., sich auf Monobromsubstitutionsprodukte beschränkend, muthmassen, dass beim Mischen unter Wärmeentwicklung zunächst Additionsprodukte von Ester und Brom entstehen, vielleicht nur mit Betheiligung von irgendwie entstandenem Bromwasserstoff, dass dann daraus ein Monobromessig-

säureäthylester oder Essigsäuremonobromäthylester und Bromwasserstoff entstehe, die sich zu Aethylbromür und Monobromessigsäure oder Essigsäure und Dibromäthan umsetzen, oder dass das Brom an dem die Radiale verbindenden Sauerstoff angreife unter Bildung von Aethylbromür und Bromacetat, welch' letzteres sich in Monobromessigsäure umlagert, die z. Th. mit noch unverändertem Essigsäureäthylester sich zu Monobromessigsäureäthylester und Essigsäure umsetzt.

Es wurde noch ein Versuch angestellt, um etwas über die Wirkung der Mengenverhältnisse der Ingredienzien Brom und Ester auf die Substitutionsgeschwindigkeit zu erfahren. Wie folgende Zusammenstellung zeigt, ist das Ergebniss dasselbe wie bei Acetylbromür; für die betreffende Dauer der Erwärmung und die Temperatur derselben sind die substituirten Procente Brommoleküle bei gleicher Anzahl Brom- und Estermolekülen nahe dem arithmetischen Mittel derjenigen bei doppelter und halber Anzahl Brom oder Ester, indem bei mehr Ester die Substitution langsamer, bei mehr Brom schneller vor sich geht.

IX. Serie.

Bei 100° waren nach 25 Minuten substituirt in der Mischung von

½	Molek.	Brom	auf	1	Molek.	Essigsäure-Aethylester	63.73	pCt.	Brommol.
1	-	-	-	1	-	-	41.15	-	-
2	-	-	-	1	-	-	32.82	-	-

4. Bernsteinsäure-Aethylester und Brom.

Bei der Mischung des Esters mit Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) wurde die Wärmeentwicklung für 334 g = $Br_2 + C_2H_4(COOC_2H_5)_2$ zu 1.95 Calorien gefunden. Der sogleich nachher bestimmte Substitutionsbetrag war etwas geringer als wie bei Essigsäure-Aethylester und nahm bei gewöhnlicher Temperatur auch mit der Zeit zu. Wenige Stunden nach der Mischung trat eine krystallinische Ausscheidung ein, in grösserer Menge nach mehrtägigem Erhitzen im siedenden Wasserbade und ruhigem Stehen an der Kälte, die Flüssigkeit ist auch dann noch stark braunroth gefärbt, und beim Schmelzen des capillaren Röhrenendes öffnet sich dasselbe wie bei Essigsäure-Aethylester nicht durch innern Gasdruck. Das in fester Form ausgeschiedene war grösstenteils von krümmeligem Aussehen und hatte sich meistens am Boden abgesetzt, der andere, geringere Theil bestand aus schönen, glasglänzenden Prismen, die an den Wandungen ansitzend die Flüssigkeit durchzogen; beide Arten sind bromfrei und nach Abspülen mit Aether und Abpressen farblos, letztere hat den Schmelzpunkt des Bernsteinsäureanhydrids, 120°, die erstere den der Bernsteinsäure, 180°. Aus dem flüssig gebliebenen Reaktionsgemisch wurde nach Entfernung des Broms durch Waschen mit Natriumhyposulfitlösung etwa ⅛ dem Volumen nach Aethylbromür herausfraktionirt. Höher

Siedendes ist noch zu untersuchen, über 160° zeigten sich Krystalle im Kühlrohr, und der Retortenrückstand erstarrte auch grösstentheils zu solchen. Obschon die Entstehung ganz beträchtlicher Mengen Bernsteinsäure und von zwar weniger Anhydrid auf weniger einfachen Reaktionsgang als bei Essigsäureäthylester (bei welchem aber vielleicht eine Entstehung von Essigsäure und Anhydrid nur nicht so leicht wahrnehmbar ist wie die der schwerlöslichen und gegen Brom resistenteren Bernsteinsäure und ihres Anhydrids) schliessen lassen, zeigt doch die Curve der Bromsubstitutionsgeschwindigkeit auch bei diesem Ester einfache Stätigkeit.

X. Serie.

Bei 100° siedendes Wasserbad

nach	20	Minuten	substituirt	4.08	pCt.	Brommoleküle
-	25	-	-	4.93	-	-
-	55	-	-	9.11	-	-
-	110	-	-	17.24	-	-
-	190	-	-	25.19	-	-
-	275	-	-	31.12	-	-
-	395	-	-	37.96	-	-
-	405	-	-	37.98	-	-
		und 14 Std. bei gewöhnl. Temp.				
-	590	Minuten	substituirt	46.40	-	-
		und 17 Std. bei gewöhnl. Temp.				
-	978	Minuten	substituirt	54.96	-	-
		und 118 Std. bei gewöhnl. Temp.				

5. Isobuttersäure-Isobutylester und Brom.

Der angewandte Ester war bei der Darstellung von Isobutylaldehyd durch Oxydation des Isobutylalkohols als Nebenprodukt erhalten, die zu Versuchen dienenden Portionen waren durch mehrfache, fraktionirte Destillationen daraus abgeschieden und siedeten zwischen 148° und 150°. Beim Mischen mit Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) fand eine Wärmeentwicklung statt.

Es wurden vier, um etwa 25° auseinanderliegenden Temperaturen, Bromsubstitutionsgeschwindigkeitsserien durchgeführt.

XI. Serie.

Bei ca. 25°	nach	8	St.	30	Min.	waren	substituirt	7.01 pCt. Brommolek.
-	-	25	-	30	-	-	-	9.02 - -
-	-	61	-	30	-	-	-	10.2 - -
-	-	288	-	Tag und Nacht			-	32.85 - -

XII. Serie.

Bei 50°, vorher 20 Stunden bei etwa 20° gestanden, während welchen 8.15 pCt. Brommolecüle substituirt wurden.

Nach	120	Min.	waren	substituirt	10.87	pCt.	Brommoleküle.
-	240	-	-	-	13.63	-	-
-	370	-	-	-	14.98	-	-
-	1230	-	-	-	19.87	-	-
-	2400	-	-	-	21.98	-	-

XIII. Serie.

Bei 75°, vorher 25½ Stunden bei 25° gestanden, während welchen 9.02 pCt. Brommoleküle substituirt wurden.

Nach	55	Min.	waren	substituirt	13.15	pCt.	Brommoleküle.
-	120	-	-	-	18.29	-	-
-	245	-	-	-	26.77	-	
-	480	-	-	-	41.64	-	-
-	480	-	-	-	41.77	-	-

und 86 Stunden bei etwa 25° gestanden

XIV. Serie.

Bei 98°, vorher etwa 24 Stunden bei 23° gestanden, während welchen substituirt wurden 10.0 pCt. Brommoleküle.

Nach	10	Min.	waren	substituirt	20.04	pCt.	Brommoleküle.
-	25	-	-	-	30.90	-	-
-	50	-	-	-	45.19	-	-
-	110	-	-	-	71.18	-	-

Vergleicht man diese Bromsubstitutionsgeschwindigkeitswerthe verschiedener Temperaturzustände (25°, 50°, 75°, 100°), so wird man zu der Wahrnehmung geführt, dass diese Substitutionsgeschwindigkeit der Temperatur nicht einfach, sondern Potenzen derselben proportional zunimmt, nicht nur für niedere Procentzahlen substituirter Brommoleküle, sondern auch, was die Serien bei höherer Temperatur von denen bei niederer besonders unterscheidet, gegen höhere Grenzen hin. Es ist vielleicht die analytische Methode und das schwieriger durchzuführende Constanthalten einer gewöhnlichen Temperatur nicht hinreichend genau für die Zeitdauer, auf welche die Bestimmungen ausgedehnt wurden, um zu entscheiden, ob bei niedern Temperaturen nicht auch, aber nur sehr langsam, die Substitution hohe Grenzen erreiche, wobei die Reaktionen selbst bei unveränderter, umgebender Temperatur gleichartig bleiben oder verschiedenartig werden können [1]).

[1]) Vgl. Berthelot: Essai de mécanique chimique, t. 2, l. IV, chp. III u. IV.

6. Bernsteinsäure und Brom.

Nach Kekulé's und Anderer Untersuchungen wirkt bei 100° Brom auf Bernsteinsäure ohne Wasserzusatz nicht ein, sondern erst auf die geschmolzene Säure. Da nun die Einwirkung von Brom auf Essigsäure im Vergleich zu ihren Homologen bei 100° anfangs fast unmerklich und bis zu 15 pCt. substituirter Brommoleküle sehr langsam ist, so schien es nicht ohne Zweck zu versuchen, für welche Zeitgrenze die bei Bernsteinsäure constatirte Nichtsubstitution relativ richtig sei, d. h. ob z. B. nach 100stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade nicht eine Substitution langsam beginne. Es konnte in diesem Falle allerdings immer noch der Einwand gemacht werden, dass geringe Beimengungen von Wasser oder Bernsteinsäureanhydrid, in welch' letzterem, wie erst nachher constatirt wurde, Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) nach etwa 10 Stunden vollständig substituirt hat, die Ursache seien. Diese Verunreinigungen sind nur dann einem entscheidenden Versuche nicht hinderlich, wenn hierbei entstehender Bromwasserstoff nicht gerade etwa die Bromirung der Säure ermöglicht; ein hierauf bezüglicher Versuch sprach nicht dafür, da eine mit Bromwasserstoff imprägnirte Bernsteinsäure-Brommischung auch nach mehrtägigem Erhitzen im siedenden Wasserbade nicht merklich verändert war. Es wird demnach auch bei Verunreinigung durch minime Wasser- und Anhydridmengen (eine Anhydrid-freie Säure wird eher darzustellen sein durch Umkrystallisiren aus Wasser als eine ganz Wasser- und Anhydrid-freie) die Substitution durch Brom nur deren Menge entsprechend sein und dann stehen bleiben. Bevor diese Schlussfolgerungen gemacht, wurden viele Versuche mit aus Wasser umkrystallisirter, mehr und weniger lang bei 100° getrockneter und auch nur lufttrockner Bernsteinsäure angestellt, und die Ergebnisse erschienen deshalb oft sich widersprechend. Die Erhitzung im siedenden Wasserbade wurde bis zu 155 Stunden fortgesetzt, und die bisherigen Ergebnisse deuten an, dass auch solange von einer eigentlichen Bromirbarkeit der Bernsteinsäure nicht recht gesprochen werden kann, dass vielmehr folgendes Ergebniss eines Versuches bei 100°:

nach	6	Stunden	substituirt	1.75	pCt. Brommoleküle,
-	13	-	-	4.21	- -
-	18	-	-	4.9	- -
-	mehr	-	-	keine Zunahme	

der Substitution mit Verunreinigungen zukomme.

Zu den Versuchen wurde von der fein gepulverten Säure je 0,5 g in ein am einen Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen gebracht, dasselbe am offenen Ende zu enger Röhre ausgezogen und gewogen, dann die berechnete Menge Brom dem Volumen nach abgemessen zugesetzt, zugeschmolzen und wieder gewogen, um den Bromgehalt genau

zu erfahren. Bei Versuchen mit Wasserzusatz wurde dasselbe vor dem Brom hinzugefügt.

XV. Serie.

Bei gleicher Gewichtsmenge Wasser wie Bernsteinsäure wurde gefunden bei 100°:

nach 21 Stunden substituirt 14.87 pCt. Brommoleküle,
- 33 - - 42.9 - -
- 36 - - 42.3 - -

bei doppelter Wassermenge zeigte ein Versuch schnellere Substitution.

Malonsäure, welche bei siedender Wasserbadtemperatur im Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) geschmolzen ist, war ohne Wasserzusatz nach wenigen Stunden bromirt.

Stuttgart, Chem. Laborat. der techn. Hochschule, 13. August.

---

418. F. Urech: Strobometrische Beobachtung der Intervertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker durch concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 15. August.)

Die übliche Angabe zur Intervertirung von Rohrzucker müsse man die mit etwa 10 Volumprocenten concentrirte Salzsäure versetzte Rohrzuckerlösung ungefähr ¼ Stunde lang gegen 70° erwärmen, kann zu der Meinung veranlassen, es finde bei gewöhnlicher Temperatur die Intervertirung gar nicht oder nur theilweise statt, sie findet aber vollständig statt, nur nicht momentan, bei etwa 23° ist sie bei einer etwa 10procentigen Lösung nach 6 bis 7 Stunden vollendet. Dabei ist am Anfang die Abnahme der Rechtsdrehung am schnellsten, wird fortwährend langsamer, und sofort, nach Durchschreitung des Nullpunkts wird auch die Zunahme der Linksdrehung immer langsamer, bis das der vollständigen Umsetzung des Moleküls Rohrzucker mit einem Molekül Wasser in 1 Dextrose- und 1 Levulosemolekül entsprechende Drehungsvermögen des Invertzuckers — 23.5° (wenn Levulose = — 100 (Neubauer), Dextrose = 53.1°) [1]) respective für 8.8procentige Zuckerlösung in 2 dm langer Schicht — 4.3° erreicht ist; so beträgt z. B., wie sich aus folgender Versuchsserie entnehmen lässt, bis zu den 40 ersten Zeitminuten der Rückgang der Rechtsdrehung 8 Winkelgrade, für die folgenden 8 Winkelgrade bedarf es etwa der zwei- und einhalbfachen Zeit.

---

[1]) Vergl. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bearbeitet von Prof. Dr. H. v. Fehling, III. Band S. 410.

Zeitdauer		Drehung	Zeitdauer		Drehung
0	Minuten	+ 14° 2′	80	Minuten	+ 2° 24′
5	-	+ 13° 12′	85	-	+ 2° 20′
	-	+ 11° 2′	90	-	+ 2° 10′
15	-	+ 10° —	95	-	+ 2° —
20	-	+ 9° —	100	-	+ 1° 8′
25	-	+ 8° —	105	-	+ 1 —
30	-	+ 7° 40′	110	-	+ 0° 40′
35	-	+ 7° —	115	-	+ 0° 20′
40	-	+ 6° 25′	120	-	— 0° 0°
45	-	+ 5° 40′	145	-	— 0° 30′
50	-	+ 5° —	150	-	— 0° 48′
60	-	+ 4° 24′	245	-	— 0° 50′
65	-	+ 4° 6′	290	-	— 3° 30′
70	-	+ 3° 38′	320	-	— 4° —
75	-	+ 2° 20′	420	-	— 4° 40′.

Ergebnisse von mehr Versuchen, wobei grössere Genauigkeit im Beobachten erzielt wird, werden später zur Mittheilung gelangen. Aus Serien, die sich bis jetzt auf Temperaturunterschiede von wenigen Graden und halber Säuremenge wie oben erstrecken, geht hervor, dass besonders der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit sehr gross ist.

Stuttgart, 13. August, chem. Laboratorium d. techn. Hochschule.

---

419. C. Councler: Kohlensaures Methyl.

(Eingegangen am 15. August.)

Das kohlensaure Methyl war bisher nicht bekannt. Ich versuchte dasselbe durch Einwirkung von Jodmethyl auf kohlensaures Silber im zugeschmolzenen Rohre zu erhalten; die Reaktion ist hierbei jedoch zu heftig, und schon in der Kälte erfolgte starke Detonation. Auch aus chlorkohlensaurem Methyl und Natriummethylat bekam ich kein brauchbares Produkt. Dagegen gelangte ich leicht zum Ziele, wenn ich das rohe, wasserhaltige, chlorkohlensaure Methyl längere Zeit über Bleioxyd am aufsteigenden Kühler erhitzte, sodann abdestillirte und den entstandenen Aether durch mehrfaches Fraktioniren und Ausschütteln mit Wasser reinigte. Auf ganz dieselbe Weise hat Medlock [1]) kohlensaures Amyl aus chlorkohlensaurem Amyl dargestellt. Der mit Chlorcalcium entwässerte Kohlensäuremethyläther ist nur

[1]) Ann. Chem. Pharm. 69, 217.

schwer von den letzten Spuren chlorkohlensauren Methyls durch wiederholte Destillation über Bleioxyd zu befreien. Er siedet bei 92 — 97°, ist dem kohlensauren Aethyl sehr ähnlich, jedoch schwerer als Wasser; sein specifisches Gewicht ist 1.069 bei 22° C. Er ist brennbar und mischt sich mit Aethylalkohol, Methylalkohol und Aether, nicht aber mit Wasser.

Verbrennung: 0.380 g gaben:

0.5635 CO_2 = 0.1537 C = 40.45 pCt. C
und 0.2415 H_2O = 0.0267 H = 7.03 - H.

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3)_2 CO_3$
C	40.45 pCt.	40.00 pCt.
H	7.03 -	6.67 -

Leitet man trocknes Chlor durch kohlensaures Methyl, welches von starkem, direktem Sonnenlicht getroffen wird, so entwickelt sich Chlorwasserstoff in Strömen, und es entstehen bei mehrtägiger Einwirkung farblose Krystalle von kohlensaurem Perchlormethyl, $(CCl_3)_2 CO_3$. Nachdem die ganze Masse fest geworden ist, verjagt man das beigemengte Chlor und Chlorwasserstoffgas durch einen Strom von trockner Kohlensäure, presst zwischen Fliesspapier ab, wäscht mehrmals mit wenig absolutem Aether, presst wieder ab und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Das so gereinigte, kohlensaure Perchlormethyl schmilzt und erstarrt bei 78 — 79°, verflüchtigt sich zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, hat einen unangenehmen, erstickenden Geruch und greift die Schleimhäute heftig an; im Uebrigen ähnelt es dem kohlensauren Perchloräthyl. In absolutem Aether löst es sich unverändert und kann daraus leicht umkrystallisirt werden.

Verbrennung: 0.2315 g gaben 0.1015 g CO_2 = 0.0277 g C = 11.97 pCt. C und nur Spuren von Wasser.

Chlorbestimmung nach Carius: 0.331 g gaben 0.9568 g Ag Cl, entsprechend 0.2366 g Cl = 71.48 pCt. Cl.

	Gefunden	Berechnet für $(CCl_3)_2 CO_3$
C	11.97 pCt.	12.12 pCt.
H	0 -	0 -
Cl	71.48 -	71.72 -

Nach Malaguti [1]), der das kohlensaure Perchloräthyl darstellte, zerfällt dasselbe beim Erhitzen in Perchloräthan, Kohlensäure und Trichloracetylchlorid:

$$(C_2Cl_5)_2 CO_3 = C_2 Cl_6 + CO_2 + CCl_3 COCl.$$

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 16, 30.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

Analog hoffte ich aus kohlensaurem Perchlormethyl Perchlormethan, Kohlensäure und Chlorformylchlorid zu erhalten:

$$(CCl_3)_2CO_3 = CCl_4 + CO_2 + ClCOCl;$$

von letzterem erwartete ich, dass es mit dem bekannten Chlorkohlenoxyd isomer, nicht identisch sein werde. Das kohlensaure Perchlormethyl verhält sich jedoch insofern von der correspondirenden Aethylverbindung verschieden, als es sich unter gewöhnlichem Druck beim Erhitzen unzersetzt verflüchtigt. Erst durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf über 200° findet eine theilweise Zersetzung statt. Mit der Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte bin ich beschäftigt.

Leipzig, Wiedemann's Laboratorium, 13. August 1880.

---

420. Peter Claesson und Carl F. Lundvall: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Methyl- und Aethylsulfat.

(Eingegangen am 15. August.)

In der denkwürdigen Abhandlung von Dumas und Peligot über Methylalkohol ist auch die Einwirkung von Ammoniak auf Methylsulfat Gegenstand der Untersuchung [1]). Nach ihnen verläuft die Reaktion in folgendem Sinne: $C_4H_6S_2O_8 + NH_3 = C_2H_5NS_2O_6 + C_2H_4O_2$; es entsteht amidosulfonsaures Methyl, von ihnen Sulfomethylan genannt, und Methylalkohol. Später hat Strecker [2]) dieselbe Reaktion bei Aethylsulfat ausführlicher untersucht. Es entsteht nach ihm das Ammoniumsalz einer eigenthümlichen Säure, Aethaminschwefelsäure, $C_{16}H_{23}NO_4, 4SO_3 + NH_3$. Bei der Destillation dieses Salzes mit Kalilauge wurde sowohl Ammoniak wie Aethylamin erhalten. Diesem zufolge ist anzunehmen, dass die Reaktion nicht so einfach vor sich geht, wie Dumas und Peligot angenommen haben. Wir haben daher diese Untersuchungen wieder aufgenommen und erweitert, besonders weil uns ganz reine Anfangsmaterialien zu Gebote standen, und wir erlauben uns hiermit kurz die Resultate unserer Untersuchungen der Gesellschaft vorzulegen.

Die Methyl- und Aethyloxyde der Schwefelsäure wurden nach der Angabe des einen von uns [3]) dargestellt: das Methylsulfat durch Destillation der wasserfreien Methylätherschwefelsäure im Vacuum und nachfolgende wiederholte Rektifikation, das Aethylsulfat durch Extraktion einer Mischung von Nordhäuser Vitriolöl und Aethylalkohol mit Chloroform und nachheriger Rektifikation im Vacuum.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 58, 32.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 75, 46.
[3]) Journ. pr. Ch. [2], 19, 231.

Ammoniak wie mehrere Aminbasen reagiren sehr energisch auf Methyl- und Aethylsulfat, besonders auf das erstere, in mehreren Fällen sogar explosiv. Um die Wärmeentwickelung zu mässigen und die Reaktion ruhiger verlaufen zu lassen, haben wir daher die Sulfate entweder mit Benzol oder ganz reinem Aether verdünnt.

Methylsulfat und Ammoniak.

Die Produkte der Einwirkung von Ammoniak und Methylsulfat auf einander sind verschieden, je nachdem das eine oder das andere im Ueberschuss vorhanden ist. Ist Ammoniak während der Reaktion immer vorwaltend, so entsteht beinahe nur methylätherschwefelsaures Methylamin, im entgegengesetzten Falle entstehen neben dieser Verbindung grosse Mengen methylätherschwefelsauren Ammoniaks und methylätherschwefelsauren Tetramethylammoniums.

In wasserfreiem und alkoholfreiem Aether wurde wohl getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf wurde unter fortwährender Einleitung von Ammoniak Methylsulfat tropfenweise und sehr langsam durch einen Scheidetrichter zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde bald opalisirend. Sie trennte sich allmählich in zwei Theile, von welchen der unterste im Anfange beinahe fest und krystallinisch war, sich aber nachher verflüssigte. Im Vacuum über Schwefelsäure nahm er aber wieder feste Form an. Das Produkt wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt. Erst fiel etwas Platinsalmiak heraus. Die nachher folgende Krystallisation bestand aus dem Platindoppelsalz des Methylamins.

	Berechnet	Gefunden
Pt	41.61 pCt.	41.3 pCt.

Bei der Destillation des Produktes mit Kalilauge ging Methylamin und etwas Ammoniak über. Im Rückstande in der Retorte wurde methylätherschwefelsaures Kali durch Analyse und seine Eigenschaften nachgewiesen.

	Berechnet	Gefunden
C	16.98 pCt.	15.65 pCt.
H	6.25 -	5.23 -
N	9.79 -	9.97 -

Das Reaktionsprodukt ist somit methylätherschwefelsaures Methylamin neben kleinen Mengen methylätherschwefelsauren Ammoniaks.

Die Reaktion zwischen Ammoniak und Methylsulfat ist somit eine rein additionelle. Sie verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3OSO_2OCH_3 + NH_3 = CH_3OSO_2ONH_3CH_3.$$

Ist aber während der Reaktion Methylsulfat im Ueberschuss, so wird, wie schon gesagt, die Reaktion etwas verwickelter. Da sie aber ganz so verläuft wie bei Aethylsulfat, so werden wir es hier unterlassen das Experiment näher zu erörtern.

Das methylätherschwefelsaure Methylamin krystallisirt in Nadeln oder Schuppen, ist in Wasser äusserst leicht löslich und zieht mit grosser Begierigkeit Wasser aus der Luft an.

Aethylsulfat und Ammoniak.

Aethylsulfat wurde in Benzol gelöst und gut getrocknetes Ammoniak eingeleitet, bis beim Umschütteln keine Absorption mehr stattfand. Die Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten, von welchen die unterste im Vacuum über Schwefelsäure feste Form annahm. Das Produkt wurde mit Kalihydrat destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Die Chloride der organischen Basen wurden vom Salmiak durch absoluten Alkohol getrennt und ihre Doppelsalze mit Platinchlorid dargestellt und analysirt. Es zeigte sich, dass die bei der Destillation mit Kali weggehenden Basen aus Ammoniak und Aethylamin bestanden. Diäthylamin oder Triäthylamin konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die in der Retorte zurückbleibende alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockniss verdampft und mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung enthielt neben ätherschwefelsaurem Kali kohlensaures Tetraäthylammonium. Die beiden Salze wurden durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Alkohol getrennt. Das mit Salzsäure und Platinchlorid dargestellte Platindoppelsalz des Tetraäthylammoniumchlorids wurde der Analyse unterworfen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.45 pCt.	29.33 pCt.

Die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsulfat waren somit ätherschwefelsaures Ammoniak, welches etwa 40 pCt. ausmachte, ätherschwefelsaures Aethylamin und ätherschwefelsaures Tetraäthylammonium. Die Reaktion kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$5\,C_2H_5OSO_2OC_2H_5 + 5\,NH_3 = (C_2H_5)_4NOSO_2OC_2H_5 + C_2H_5NH_3OSO_2OC_2H_5 + 3\,H_4NOSO_2OC_2H_5.$$

Strucker hatte die Bildung einer Tetraäthylammoniumverbindung ganz übersehen, ebenso dass nach Behandlung mit Kalilauge ein ätherschwefelsaures Salz entsteht; darum ist er zu einer ganz anderen Interpretation gekommen.

Die organischen Aminbasen reagiren auf Methyl- und Aethylsulfat in demselben Sinne wie Ammoniak entweder bei gewöhnlicher, oder bei erhöhter Temperatur und Druck. Ist die Aminbase im Ueberschuss, so entsteht nur ein einziges Produkt, ein ätherschwefelsaures Salz einer Basis mit einem Alkoholradikal mehr, als die Ausgangsbasis besitzt. Ist dagegen das Sulfat im Ueberschusse, so werden

auch ätherschwefelsaure Salze höher substituirter Basen, vorzugsweise Ammoniumbasen erhalten. Erwähnenswerth ist, dass, wenn Benzol als Lösungsmittel angewendet wird, das gebildete ätherschwefelsaure Salz sich molekular mit Benzol zu einem flüssigen Produkt vereinigt. Das Benzol kann nicht einmal im Vacuum über Schwefelsäure daraus entfernt werden. Eine Ausnahme machen aber die ätherschwefelsauren Salze der Ammoniumbasen. Sie krystallisiren gleich bei ihrer Bildung in schönen Krystallen, gewöhnlich in Nadeln oder Schuppen aus. Das gebildete Produkt ist daher oft nicht direkt analysirbar. Dagegen ist es sehr leicht die Platindoppelsalze der Basen darzustellen, entweder nach vorhergegangener Destillation mit Kalilauge oder nach direktem Zusetzen von Salzsäure und Platinchlorid. Die nicht flüchtigen Ammoniumbasen können leicht entweder durch Zersetzen ihrer ätherschwefelsauren Salze mit concentrirter Kali- oder Natronlauge erhalten werden, wobei die Basen als ölige Schicht ausfliessen, oder durch Krystallisation des ätherschwefelsauren Kalis aus alkalischer Lösung.

Methylsulfat und Aethylamin.

Die Reaktion dieser Verbindungen auf einander wurde nur in der Weise vorgenommen, dass Aethylamin zu überschüssigem Methylsulfat gesetzt wurde. Die Einwirkung ist sehr lebhaft. Es entsteht eine Mischung von ätherschwefelsauren Salzen niederer und höher substituirter Basen, deren Platindoppelsalze nicht genau von einander getrennt werden konnten.

Methylsulfat und Diäthylamin.

Auch hier war Methylsulfat im Ueberschuss. Zwei Platindoppelsalze konnten leicht von einander getrennt werden. Das eine war ziemlich leicht lösliches Diäthylaminplatinchlorid:

	Berechnet	Gefunden
Pt	35.35 pCt.	35.05 pC.,

das andere schwerlösliches Diäthyldimethylammoniumplatinchlorid:

	Berechnet	Gefunden
C	23.44 pCt.	23.72 pCt.
H	5.21 -	5.37 -
Pt	32.13 -	31.96 -

Methylsulfat und Triäthylamin.

Es resultirte nur ein einziges Produkt, ätherschwefelsaures Triäthylmethylammonium. Das Platindoppelsalz, in Wasser schwerlöslich, aus verdünnter Lösung in regulären Oktaëdern krystallisirend, gab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.73 pCt.	30.60 pCt.

Methylsulfat und Anilin.

Die Substanzen, jedes mit Benzol verdünnt, reagiren unter starker Wärmeentwickelung auf einander. Das gebildete Produkt, methylätherschwefelsaures Methylanilin, krystallisirt in langen, feinen, grüngelb gefärbten Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
C	43.83 pCt.	43.10 pCt.
H	5.93 -	5.73 -

Ein Theil des Salzes wurde mit Kali destillirt und das übergegangene Oel in oxalsaures Salz verwandelt.

	Berechnet	Gefunden
C_2O_3	36.55 pCt.	37.48 pCt.

Methylsulfat und Dimethylanilin.

Die Substanzen, wie die vorigen behandelt, vereinigten sich unter gelinder Wärmeentwickelung. Das entstandene methylätherschwefelsaure Trimethylphenylammonium krystallisirt aus der Lösung in mehrere Centimeter langen, sternförmig gruppirten Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz, schwerlöslich in Wasser, krystallisirt aus verdünnter Lösung in höchst unregelmässigen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.93 pCt.	28.96 pCt.

Methylsulfat und Paratoluidin.

In derselben Weise behandelt vereinigten sich die Substanzen mit explosionsartiger Heftigkeit. Das gebildete Produkt, methylätherschwefelsaures Paratoluidin, konnte nicht in fester Form erhalten werden. Das Platindoppelsalz ist schwerlöslich und krystallisirt in schön rothen, rhombischen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.17 pCt.	30.16 pCt.

Methylsulfat und Orthotoluidin.

Die Vereinigung derselben geht ruhiger vor sich. Das gebildete Produkt konnte ebensowenig wie das Platinchloriddoppelsalz in fester Form erhalten werden.

Methylsulfat und Tribenzylamin.

Die Substanzen, in Benzol gelöst, wurden mehrere Stunden in verschlossenen Röhren bei 100° erhitzt. Das gebildete methylätherschwefelsaure Methyltribenzylammonium krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen, oder blattähnlichen Schuppen. Das Platindoppelsalz wurde als eine lichtgelbe, höchst schwerlösliche Fällung erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.46 pCt.	19.46 pCt.

Aethylsulfat und Aethylamin.

Aethylsulfat war im Ueberschuss. Es wurden, wie bei Methylsulfat, ätherschwefelsaure Salze niederer und höher substituirter Basen erhalten, deren Platindoppelsalze nicht genau von einander getrennt werden konnten.

Aethylsulfat und Diäthylamin.

Die Reaktion ist lebhaft. Das letztere war im Ueberschuss. Es entstand allein ätherschwefelsaures Triäthylamin, welches nicht in fester Form zu erhalten war. Das Platindoppelsalz, in Wasser leicht löslich, wurde in schönen, morgenrothen Krystallen erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.13 pCt.	32.29 pCt.

Das ätherschwefelsaure Triäthylamin wurde mit Kalilauge destillirt. Es ging Triäthylamin über. Aus dem Retortenrückstande krystallisirte ätherschwefelsaures Kali aus. Beide waren als solche durch die Analyse nachweisbar.

Aethylsulfat und Triäthylamin.

Es entstand ohne merkbare Steigerung der Temperatur in Schuppen krystallisirendes, ätherschwefelsaures Tetraäthylammonium. Das Platindoppelsalz krystallisirte in kleinen, quadratischen Oktaëdern und ist auch in saurer Lösung schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.45 pCt.	29.31 pCt.

Das ätherschwefelsaure Salz wurde mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Dabei krystallisirte aetherschwefelsaures Kali aus und Tetraaethylammoniumhydrat ging in Lösung.

Aethylsulfat und Anilin.

In Benzollösung wirken die Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein und es krystallisiren lange, fett- oder perlmutterglänzende, geriffelte Prismen heraus, aber zugleich scheidet sich am Boden ein Oel ab, dessen Menge sich noch vermehrt, wenn das Ganze in verschlossener Röhre auf 100° erhitzt wird.

Das zuerst auskrystallisirende Produkt ist eine Verbindung von Aethylsulfat mit ätherschwefelsaurem Aethylanilin von folgender Zusammensetzung: $(C_6H_5C_2H_5NH_2OSO_2OC_2U_5)_2 + (C_2H_5)_2O_2SO_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	44.44 pCt.	44.51 pCt.
H	6.79 -	6.16 -
SO_2	36.98 -	36.74 -

Sie entspricht somit in ihrer Zusammensetzung dem zweidrittel gesättigten, schwefelsauren Kali.

Die entstandene, dicke Oelschicht ist eine molekulare Verbindung zwischen Benzol und ätherschwefelsaurem Aethylanilin. Erhitzt man das Oel auf etwa 140°, so wird es in Benzol und eine feste, krystallinische Masse von ätherschwefelsaurem Aethylanilin zersetzt. Das Platinsalz wurde in braungelben Zwillingsoktaëdern erhalten, die aber wegen eintretender Zersetzung nur schwierig ganz rein zu erhalten waren.

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.16 pCt.	28.9 pCt.

Aethylsulfat und Dimethylanilin.

In Benzollösung auf 100° erhitzt, wurde ätherschwefelsaures Dimethylaethylphenylammonium als schuppenähnliche Krystalle erhalten. Das Platindoppelsalz krystallisirt in goldgelben, sehr schwer löslichen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.78 pCt.	27.73 pCt.

Aethylsulfat und Paratoluidin.

Die Vereinigung findet erst nach 6stündiger Erhitzung auf 150° vollständig statt. Das gebildete ätherschwefelsaure Aethylparatoluidin konnte nicht in fester Form erhalten werden. Das Platindoppelsalz ist eine lichtgelbe Fällung.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.92 pCt.	28.21 pCt.

Aethylsulfat und Orthotoluidin.

Die Verbindungen vereinigten sich vollständig nach sechsstündigem Erhitzen auf 150°. Weder das entstandene ätherschwefelsaure Salz noch das Platindoppelsalz konnten krystallisirt erhalten werden.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die neutralen Aetherarten der Schwefelsäure sich zu Ammoniak und Amminbasen genau so verhalten, wie die Aetherarten der Salzsäure und Salpetersäure. Zugleich tritt der einbasische Charakter der Schwefelsäure als Oxysulfonsäure stark hervor.

Lund, im Juli 1880.

421. J. von Hoermann: Zur Geschichte des symmetrischen β-Dichloracetons.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor Kurzem [1]) ist eine Abhandlung von Grimaux und Adam erschienen, in welcher sie die Synthese der Citronensäure aus β-Dichloraceton beschreiben. Bei Mittheilung dieser Arbeit in seinem Journal [2]) nimmt Hr. Prof. Kolbe Veranlassung auf eine frühere Arbeit von Glutz und Fischer [3]) über β-Dichloraceton, welches sie durch Oxydation des symmetrischen Dichlorhydrins erhielten, zu verweisen und giebt seiner Verwunderung über die Nichterwähnung dieser Arbeit von Seiten Grimaux' und Adam's mit den Worten Ausdruck: „eine auffällige Wahrnehmung, weil die spärliche Litteratur übr das β-Dichloraceton mit eben jener Untersuchung anhebt."

Ich sehe mich dadurch zu einer kurzen Mittheilung veranlasst.

Es ist zunächt nicht ganz richtig, dass die Geschichte des β-Dichloracetons mit der Abhandlung von Glutz und Fischer beginnt; schon zwei Monate früher erschien über denselben Gegenstand eine kurze Notiz von Markownikoff [4]) in diesen Berichten und in der Zeitschrift für Chemie, deren auch Glutz und Fischer bereits Erwähnung thun. Was die Angaben von Glutz und Fischer betrifft, so stehen dieselben vielfach im Widerspruche mit den Beobachtungen anderer Forscher. Glutz und Fischer beschreiben ihr Dichloraceton als eine ölige Flüssigkeit von stechendem Geruche; sie geben ausserdem noch an, dass bei der Darstellung dieses Körpers aus dem symmetrischen Dichlorhydrin durch Oxydation mit Chromsäuremischung die Ausbeute 50 bis 60 pCt. der theoretischen beträgt. Markownikoff beschreibt in seiner ersten Notiz das Dichloraceton zwar ebenfalls als einen öligen Körper, in seiner ausführlicheren Abhandlung [5]) aber als Krystalle vom Schmelzpunkte 43°. Etwas gewagt hat später Bischoff [6]) diese verschiedenen Angaben ohne gründliche experimentelle Prüfung mit der Annahme polymerer Modificationen zu erklären versucht.

Ausserdem liegen Angaben von Watt [7]) und von Claus und Nahmacher [8]) vor, welche vergebens versuchten, aus dem Dichlorhydrin durch Oxydation Dichloraceton zu erhalten, sie erhielten stets

---

[1]) Compt. rend. 90, 1252.
[2]) Journ. f. pr. Chem. 22, 105.
[3]) Ebendas. 4, 55.
[4]) Diese Berichte IV, 562, und Zeitschr. f. Chem. 1871, 270.
[5]) Diese Berichte VI, 1210.
[6]) Ebendas. VIII, 1329.
[7]) Ebendas. V, 257.
[8]) Ebendas. V, 855.

nur Monochloressigsäure; dabei erwähnt Watt ausdrücklich, dass er die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise abgeändert habe.

Schon seit längerer Zeit mit Untersuchung der Halogenhydrine des Glycerins beschäftigt, habe ich ebenfalls eine grosse Zahl von Oxydationsversuchen mit dem symmetrischen Dichlorhydrin angestellt, um das symmetrische Dichloraceton zu erhalten.

Als reines, nach Berthelot's Verfahren dargestelltes Dichlorhydrin mit der zur Bildung von Dichloraceton nach der Gleichung: $CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl + O = CH_2Cl-CO-CH_2Cl + H_2O$ nöthigen Menge 15procentiger Mischung von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure in einem Kolben am aufsteigenden Kühler bei den verschiedensten Temperaturen zwischen der gewöhnlichen und 100° zusammengebracht wurde, bildete sich stets nur Monochloressigsäure und Kohlensäure, während viel Dichlorhydrin unverändert blieb. Dieses zeigte freilich in vielen Fällen den scharfen Geruch des Dichloracetons, aber es gelang niemals, eine wenn auch geringe Menge dieses Körpers zu isoliren.

Erst als durch Erhitzen des Dichlorhydrins bis zu seinem Siedepunkte und raschen Zusatz des Oxydationsmittels eine sehr heftige Reaktion hervorgebracht wurde, zeigte das Destillat einen ausserordentlich scharfen Geruch. Als dann das direkt als solches übergegangene und das durch Ausziehen des wässrigen Destillats mit Aether erhaltene Oel mit Natriumbisulfit geschüttelt wurde, fand starke Erwärmung statt, das Volum der Oelschicht verminderte sich beträchtlich und beim Erkalten erstarrte fast die ganze Lösung zu einer Krystallmasse, welche aus der Sulfitverbindung des Dichloracetons bestand.

Seitdem ist es mir stets gelungen eine grössere Menge des Ketons zu conserviren. Die besten Resultate habe ich bis jetzt in folgender Weise erhalten:

Das Dichlorhydrin wird in eine geräumige Retorte gebracht, die mit nach abwärts gerichtetem Kühler verbunden ist, und auf dem Sandbade bis zu seinem Siedepunkte erhitzt; jetzt lässt man die nöthige Menge einer heissen, 15procentigen Lösung von Kaliumbichromat in 23 pCt. Schwefelsäure aus einer Kugelhahnbürette ziemlich rasch zufliessen, während die Retorte im Sandbade auf hoher Temperatur erhalten wird. Es beginnt eine äusserst lebhafte Reaktion, während das gebildete Dichloraceton nebst unveränderten Dichlorhydrins mit den Wasserdämpfen überdestillirt.

Das Destillat wird dann, wie angegeben, mit Natriumbisulfit behandelt. Aus der Sulfitverbindung kann das Dichloraceton erhalten werden, indem man sie mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und destillirt. Das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und vom Aether durch

Destillation befreit, liefert einen öligen Rückstand, der mitunter bei gewöhnlicher Temparatur lange Zeit flüssig bleibt, beim Abkühlen mit Eis aber rasch erstarrt. Wirft man einen bereits gebildeten Krystall von Dichloraceton in das auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte Oel, so findet augenblicklich Erstarrung statt.

Den Schmelzpunkt der abgepressten Krystalle fand ich zu 42.5 bis 43°, die Analyse ergab 55.86 pCt. Cl, Dichloraceton enthält 55.90 pCt. Den Siedepunkt fand ich zu 168 — 169° bei 723 mm Druck (Thermometer bis 70° im Dampf); die überdestillirenden Tropfen des reinen Ketons wurden schon im Kühlrohre wieder fest. Das Dichloraceton krystallisirt in langen Nadeln und besitzt, wie schon andere Forscher angegeben haben, einen äusserst angreifenden Geruch, der namentlich die Augen in furchtbarer Weise reizt. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, ein paar Krystalle, auf einem Uhrglase an der Luft stehen gelassen, sind in kurzer Zeit verflüchtigt. Es löst sich in beträchtlicher Menge in Wasser und dieser Umstand ist es namentlich, welcher seine Darstellung erschwert, indem es dem Angriff des Oxydationsmittels weit weniger widerstehen kann, als das viel schwerer lösliche Dichlorhydrin.

Mit Natriumbisulfit bildet es die erwähnte, in prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Zusammensetzung ich in Uebereinstimmung mit Markownikoff zu $SO_3HNa \cdot CH_2Cl{-}CO{-}CH_2Cl + 3\,H_2O$ gefunden habe. Mit Jodkalium giebt es schon bei gewöhnlicher Temperatur Dijodaceton, das bei 61° schmilzt und namentlich aus Aceton, in welchem es sich in reichlicher Menge löst, in sehr schönen, langen Prismen erhalten werden kann, welche einen verhältnissmässig schwachen Geruch besitzen.

Es zeigt also das erhaltene Dichloraceton übereinstimmende Eigenschaften mit dem Produkte, welches schon früher Markownikoff durch Oxydation von Dichlorhydrin, in neuerer Zeit Völker [1]) aus Aceton erhalten hat, indem er Chlorjod darauf einwirken liess und das zunächst gebildete Dijodaceton mittelst Chlorsilber in die Chlorverbindung überführte. Anders verhält es sich mit dem Produkte von Glutz und Fischer. Dieselben beschreiben ihr Dichloraceton als ölige Flüssigkeit vom Siedepunkte 171° und bemerken weiter: „Das Dichlorhydrin liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure das um zwei Wasserstoffatome ärmere Aceton in reichlichem Maasse, die Ausbeute ist 50 — 60 pCt. der berechneten."

Bei denjenigen meiner Versuche, bei denen ich die günstigste Ausbeute an Dichloraceton erzielte, destillirte mit diesem ungefähr die Hälfte des angewandten Dichlorhydrins unverändert über. Das ölige Destillat ist also ein Gemenge von viel Dichlorhydrin mit wenig

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 89.

Dichloraceton, das nur durch Ueberführung in die Sulfitverbindung von ersterem getrennt werden kann.

Berücksichtigt man ferner die Leichtigkeit, mit der das reine Dichloraceton in die feste Form übergeht und die Unmöglichkeit, Dichloraceton und Dichlorhydrin durch den Siedepunkt [1]) oder die Analyse [2]) zu unterscheiden, so kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die 50—60 pCt. des ölförmigen Dichloracetons von Glutz und Fischer der Hauptsache nach aus unverändertem Dichlorhydrin bestanden.

Es bleibt jedenfalls auffallend, dass sowohl Glutz und Fischer als Markownikoff die Bildung der Monochloressigsäure und die beträchtliche Kohlendioxydentwicklung im Verlaufe des Processes vollständig unerwähnt lassen. Es scheint mir noch bemerkenswerth, dass in dem sauer reagirenden, wässerigen Destillat, welches das Dichloraceton und Dichlorhydrin begleitet, neben Salzsäure auch Ameisensäure enthalten ist.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

---

422. Carl Hell: Ueber das Vorkommen einer höhern Fettsäure in dem Buchenholztheerparaffin.

(Eingegangen am 20. August.)

Durch die Güte des Hrn. Lettenmayer, Dirigenten der Holzessigfabrik in Königsbronn, welcher die Wissenschaft schon mehrmals in liberalster Weise durch die Produkte seiner Fabrikation unterstützt hat, wurde dem hiesigen Laboratorium eine grössere Quantität einer paraffinartigen Masse zur Verfügung gestellt, welche sich in den der zur Holzverkohlung dienenden Retorte zunächst liegenden Vorlagen verdichtet und in dem entsprechenden Vorstellgefäss angesammelt hatte. In diesem bildet es eine bei gehöriger Abkühlung fest werdende Schicht von verschiedener Höhe. Die abgehobene Masse wurde durch Umschmelzen über Wasser oberflächlich gereinigt und stellte so eine braune, weiche, aus deutlichen Krystallschuppen bestehende Masse dar, welche noch stark mit Theerölen verunreinigt war und sich wegen ihrer weichen Consistenz nur schwierig durch Pressen reinigen liess.

Ein Theil derselben wurde daher in einer Retorte destillirt, wobei eine viel heller gefärbte, beim Erkalten gleichfalls wieder krystallinisch erstarrende Masse überging, welche vollends leicht durch mehrmaliges Pressen zwischen Papier schliesslich unter Anwendung schwach er-

---

[1]) Dichlorhydrin siedet bei 171°, Dichloraceton bei 169°.
[2]) Dichlorhydrin enthält 55.04 pCt., Dichloraceton 55.90 pCt. Cl.

wärmter Platten, besonders nach Befeuchten mit starkem Alkohol, in nahezu weissem Zustande erhalten werden konnte. Das so erhaltene Produkt fing bei 45° an zu schmelzen, war aber erst gegen 55° zu einer vollständig klaren Flüssigkeit geschmolzen. Beim Behandeln mit starkem, heissem Alkohol blieb der grössere Theil in der Form von in dem Alkohol untersinkender und beim Erkalten erstarrender Oeltropfen ungelöst und konnte daher leicht durch Abgiessen und Abspülen von dem in Alkohol löslichen Theil getrennt werden. Nach viermaligem Auskochen mit Alkohol, wobei schliesslich nur noch wenig von demselben aufgelöst wurde, schmolz die zurückbleibende Masse zwischen 44°—45° und erstarrte wieder bei 44° unter deutlicher Contraktion zu einem feinblätterig krystallinischen Kuchen ohne ausgeprägte Zeichnung oder Flächenausbildung. Es destillirte, bis auf einen ganz kleinen Rest unzersetzt, bei einer mittelst Quecksilberthermometers nicht mehr bestimmbaren Temperatur. Das übergegangene, farblose Destillat schmolz wieder zwischen 44—45° und erstarrte in der oben angegebenen Weise. Der unbedeutende, nicht überdestillirte, braungefärbte Rückstand zeigte einen nur wenig höheren Schmelzpunkt von 46°—47°. Die reine, destillirte Substanz hatte die Zusammensetzung eines Paraffins:

C = 85.26 pCt., H = 14.86 pCt.

Es darf somit die Hauptmasse des Rohproduktes als identisch mit dem Reichenbach'schen Paraffin betrachtet werden.

Weitaus grösseres Interesse beanspruchte jedoch der in heissem Alkohol lösliche und nach dem Erkalten als voluminöse, krystallinische Masse sich ausscheidende Theil des Rohproduktes. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei immer eine nicht unerhebliche Menge von Paraffin als ungelöste Oeltropfen zurückblieb, gelang es, den Schmelzpunkt nach und nach von 62° auf 69° zu erhöhen. Von da an wurde aber durch weiteres Umkrystallisiren nur eine sehr langsame Zunahme des Schmelzpunktes erzielt, so dass es jedenfalls einer grossen Anzahl von Krystallisationen bedurft hätte, um ein Produkt von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Sehr viel rascher und mit geringerer Mühe gelingt dagegen die Entfernung des Paraffins durch Anwendung von Petroleumäther, in welchem das Paraffin auch in der Kälte ausserordentlich löslich ist, der neue Körper jedoch nur in der Hitze sich reichlich löst, beim Erkalten aber sich nahezu vollständig wieder abscheidet. Schon eine einmalige Krystallisation aus diesem Lösungsmittel genügte, um den Schmelzpunkt auf 76° zu erhöhen, und nach nochmaliger Wiederholung wurde ein zwischen 77—78° schmelzendes Produkt erhalten. Nachdem eine dritte Krystallisation eine wesentliche Zunahme des Schmelzpunktes nicht ergeben hatte, wurde der Körper analysirt und bei zwei Bestimmungen folgende Resultate erhalten:

I.	II.
C = 78.61	C = 78.46
H = 13.39	H = 13.38.

Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass der neue Körper immer noch aus einem Gemenge, und zwar grösstentheils aus einer hohen, der Cerotinsäure nahestehenden Fettsäure und einem in geringerer Menge auftretenden, indifferenteren, gleichfalls sauerstoffhaltigen und hochschmelzenden Körper, aus einem, den Ergebnissen neuerdings gemachter Beobachtungen nach, höheren Alkohol der Fettreihe bestand. In Natron- oder Kalilauge, Ammoniak und selbst in kohlensauren Alkalien löst er sich beim Erwärmen, in letzteren unter Kohlensäureentwicklung, zu einer Seifengallerte auf. Wird dieselbe auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich noch unter öfterem Zerreiben bei 110° getrocknet, so lässt sich dieser rohen Seife der beigemengte Alkohol mittelst Petroleumäthers entziehen, während das Alkalisalz der Säure gemengt mit überschüssigem Carbonat zurückbleibt. Zur weiteren Reinigung wird die aufs neue getrocknete Seife in siedendem, absolutem Alkohol gelöst und mittelst Filtration durch einen Heisswassertrichter von dem ungelöst bleibenden Carbonat getrennt, worauf sich sofort noch vor dem Erkalten der Lösung das Alkalisalz als eine sehr voluminöse, durchscheinende, aus mikroskopischen, dendritisch vereinigten Kryställchen bestehende Gallerte abscheidet, welche nach dem Pressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure schliesslich bei 110° unter ausserordentlicher Abnahme ihres Volumens in ein feines, weisses Pulver sich verwandelt.

Die Analyse des auf diese Weise dargestellten Natriumsalzes ergab einen Natriumgehalt von 5.90 pCt., die des Kaliumsalzes bei zwei Bestimmungen einen Kaliumgehalt von 9.98 pCt. und 10.13 pCt.

Das Ammoniumsalz konnte nicht in fester Form erhalten werden. Die auf Zusatz von Ammoniak zu der freien Säure beim Erwärmen entstehende Seifengallerte verliert beim Eindampfen auf dem Wasserbade allmählig alles Ammoniak, so dass schliesslich nur die reine Säure im geschmolzenen Zustand übrig bleibt.

Die aus den Alkalisalzen abgeschiedene und nochmals aus Petroleumäther umkrystallisirte reine Säure schmolz jetzt zwischen 79.5—80° und erstarrte beim Erkalten zu einer schön glänzenden, blättrig krystallinischen Masse, welche bei der Elementaranalyse 78.14 pCt. C und 13.08 pCt. H ergab.

Das Calciumsalz wurde beim Fällen einer heissen, alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Calciumacetat als weisser, voluminöser Niederschlag, das Kupfer-, Blei- und Silbersalz in analoger Weise beim Fällen mit den alkoholischen Lösungen von Kupfer- und Bleiacetat resp. Silbernitrat,

das erstere als blaugrüner, die beiden letzteren als weisse, pulverige, kryptokrystallinische Niederschläge erhalten.

Die analytischen Ergebnisse der von der freien Säure und ihren Salzen gemachten Bestimmungen habe ich zugleich mit den berechneten Werthen der hiebei zunächst in Frage kommenden beiden Säuren $C_{23}H_{46}O_2$ und $C_{24}H_{48}O_2$ in einer Tabelle zusammengestellt.

Gefunden wurde		Es berechnet sich für	
		$C_{23}H_{46}O_2$	$C_{24}H_{48}O_2$
freie Säure	C = 78.14 pCt. H = 13.08 -	77.96 pCt. 13.00 -	78.26 pCt. 13.04 -
Natriumsalz	Na = 5.90 pCt.	6.12 pCt.	5.89 pCt.
Kaliumsalz	K = 9.78 pCt. und 10.13 -	9.97 pCt.	9.63 pCt.
Calciumsalz	Ca = 5.60 pCt.	5.36 pCt.	5.17 pCt.
Kupfersalz	Cu = 8.42 pCt. und 8.45 -	8.24 pCt.	7.95 pCt.
Bleisalz	Pb = 22.50 pCt. und 22.62 -	22.67 pCt.	22.00 pCt.
Silbersalz	Ag = 23.13 pCt. und 22.60 -	23.43 pCt.	22.70 pCt.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, sprechen die gefundenen Werthe theils zu Gunsten der ersteren, theils zu Gunsten der letzteren Formel, ohne jedoch eine sichere Entscheidung zu gewähren, da häufig genug die Differenzen der für die beiden Säuren berechneten Werthe so geringfügig sind, dass sie noch innerhalb der erlaubten Fehlerquellen analytischer Bestimmungen fallen.

Ich habe daher in Gemeinschaft mit Hrn. O. Hermanns die Säure, die ich wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Cerotinsäure des Wachses vorläufig Lignocerinsäure nennen will, in grösserer Menge aus dem Rohmaterial dargestellt, um durch eine noch eingehendere Untersuchung ihre Zusammensetzung endgültig festzustellen. Die Resultate derselben sind in der folgenden Mittheilung enthalten und dürften dieselben wohl genügend die Richtigkeit der Formel $C_{24}H_{48}O_2$ beweisen.

Zunächst möchte ich jedoch hier über Versuche berichten, die ich angestellt habe, um von vornherein einem etwaigen Einwand zu be-

gegnen, dass die untersuchte Säure durch den ihrer Abscheidung vorangegangenen Destillationsprocess erst entstanden sein, oder doch eine erhebliche Veränderung erlitten haben könnte. Ich habe zu diesem Zweck einen Theil des Rohmaterials ohne zu destilliren, mit Alkohol ausgekocht und die von dem siedenden Alkohol aufgenommenen und nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle nochmals aus Alkohol, wobei wieder eine erhebliche Menge Paraffin ungelöst blieb, und dann noch mehrmals aus Petroleumäther umkrystallisirt. Es zeigten sich hiebei genau dieselben Erscheinungen wie bei dem destillirten Produkt. Die aus Petroleumäther krystallisirte Säure schmolz zwischen 76 und 77°, sie war nur bei weitem unreiner und besass namentlich im geschmolzenen und gelösten Zustande eine schwarzbraune Farbe, welche auch durch wiederholtes Umkrystallisiren und Ueberführen in Salze nicht vollständig zu beseitigen war (vergl. übrigens die folgende Mittheilung). Es ergiebt sich jedenfalls aus diesen Versuchen, dass die untersuchte Säure schon in dem Rohparaffin als solche enthalten sein musste.

Zur Beurtheilung der Quantität von Säure, welche in dem Rohparaffin enthalten ist, können folgende Angaben dienen. 200 g des Rohproduktes wurden mehrmals mit je 1 L. Alkohol ausgekocht. Es blieben 100 g ungelöst. Die aus der Lösung ausgeschiedenen Krystalle nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, hinterliessen noch 12 g ungelöst bleibendes Paraffin, während ihre eigene Menge im geschmolzenen Zustand 26 g betrug; aus Petroleumäther umkrystallisirt, verminderte sich dieselbe um 5 g, so dass die Gesammtmenge der bei 76—77° schmelzenden und noch mit dem höheren Alkohol verunreinigten Säure 21 g, somit etwa 10 pCt. des Rohproduktes betrug.

Stuttgart, Chem. Laborat. d. technischen Hochschule, Juli 1880.

423. Carl Hell und O. Hermanns: Ueber Lignocerinsäure.

(Eingegangen am 17. August.)

Zur Gewinnung der reinen Säure wurde eine grössere Quantität des rohen Buchenholztheer-Paraffins (siehe die vorhergehende Mittheilung) in einem geräumigen Glasballon mit 90 procentigem Alkohol einige Stunden lang ausgekocht und die von dem siedenden Alkohol gelöste und beim Erkalten als voluminöse im Alkohol suspendirt bleibende Krystalle sich ausscheidende Säure von dem ungelösten, zusammengeschmolzenen und am Boden des Ballons festsitzenden, schwarzbraunen Paraffinkuchen durch Abgiessen getrennt, der Rückstand in derselben Weise wiederholt mit Alkohol behandelt, und dies

so lange fortgesetzt, als noch eine nennenswerthe Abscheidung von Krystallen beim Erkalten des Alkohols erfolgte. Das vereinigte Material mehrerer solcher Auskochungen, zu denen man mit Vortheil die nach dem Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle erhaltene Mutterlauge verwenden kann, wird nochmals aus reinem Alkohol und sodann aus Petroleumäther umkrystallisirt, wobei das noch vorhandene Paraffin in der Mutterlauge bleibt, während die Säure als dichtes, körniges Krystallpulver sich ausscheidet, dessen Trennung von dem Paraffin durch Pressen zwischen Papier und erwärmten Holzplatten noch vervollständigt wird. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther und Pressen erhielten wir so etwa 200 g einer Rohsäure, deren Schmelzpunkt bei 75° lag, und welche, abgesehen von ihrer dunklen Farbe — namentlich im geschmolzenen Zustande oder in ihren Lösungen war dieselbe tief braun gefärbt — wesentlich nur noch mit dem in der vorigen Abhandlung erwähnten, höheren Alkohol verunreinigt war.

Verschiedene Versuche die Säure auf nassem Wege zu entfärben führten zu keinem entscheidenden Resultat. Durch Umkrystallisiren aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln war es unmöglich, die färbenden Bestandtheile zu beseitigen, auch längeres Digeriren der Lösungen in Alkohol und Petroleumäther mit frisch geglühter Thierkohle hatte nur einen theilweisen Erfolg. Am besten noch, aber auch nicht vollständig, gelang die Reinigung durch Ueberführung der rohen Säure in das Alkalisalz, Extraktion der getrockneten Seife mit Petroleumäther und schliessliches Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Durch diese Behandlungsweise wurde namentlich der beigemengte, höhere Fettalkohol, auf den wir noch ausführlicher zurückkommen werden, entfernt, die Säure selbst aber keineswegs in vollkommen weissem Zustande erhalten. Sie schmolz jetzt bei 79° zu einer hellbraun gefärbten Flüssigkeit, die blätterig krystallinisch erstarrte. Um zu sehen, ob unsere Säure ein einheitliches Produkt oder ein Gemenge verschiedener Säuren wäre, diente eine fraktionirte Fällung ihrer heissen, alkoholischen Lösung mit einer eben solchen von Kupferacetat. Es wurden so im Ganzen vier annähernd gleich grosse Fraktionen des Kupfersalzes erhalten. Die aus jeder Fraktion durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschiedene Säure zeigte jedoch eine Verschiedenheit des Schmelzpunktes nicht. Auch eine weitere Hoffnung, die wir an dieses Verfahren knüpften, dass die färbenden Bestandtheile mit der ersten Fraktion des Kupfersalzes gefällt werden und die späteren Fraktionen zu einer entfärbten Säure führen möchten, erwies sich als illusorisch. Die Säure aller vier Fraktionen zeigte den gleichen Schmelzpunkt von 78—79° und dieselbe braune, besonders beim Schmelzen hervortretende Farbe. Dagegen kann die Ueberführung in das Kupfersalz zu einer verhältniss-

mässig einfachen Trennung der Säure von dem beigemengten Alkohol dienen, welcher nach der vollständigen Ausfällung mit Kupferacetat in dem heissen Alkohol gelöst bleibt und mit einer kleinen Menge von Lignocerinsäureester — vermuthlich durch die esterificirende Wirkung der aus dem Kupferacetat freigewordenen Essigsäure entstanden — beim Erkalten herauskrystallisirt.

Vollkommen rein und ungefärbt lässt sich die Säure nur durch Destillation erhalten. Die Destillation der freien Säure ist jedoch stets mit grossem Verlust verbunden, da sie nur zum Theil unzersetzt überdestillirt, ein grosser Theil aber unter Kohlensäureentwicklung in feste Kohlenwasserstoffe, welche mit der Säure überdestilliren, und ein Keton, welches nebst schwarzen, asphaltartigen Zersetzungsprodukten in der Retorte zurückbleibt, zerfällt. Weit vortheilhafter ist es daher, die Säure vorher in ihren Aethyl- oder noch besser Methylester überzuführen, von denen der letztere noch unter gewöhnlichem Luftdruck, der erstere wenigstens in dem mittelst einer Wasserstrahlluftpumpe hervorzubringenden Vacuum ohne Zersetzung destillirt. Die Darstellung der beiden Ester geschah in der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von Salzsäure in die äthyl- resp. methylalkoholische Lösung der rohen Säure vom Schmelzpunkt 75° bis zur Sättigung, Eingiessen der erkalteten und zum Theil erstarrten Masse in Wasser, mehrmaliges Umschmelzen über Wasser und Waschen mit demselben und schliessliches Umkrystallisiren aus Petroleumäther. Der der rohen Säure noch beigemengt gewesene höhere Alkohol schied sich mit der nicht esterificirten Säure zuerst ab, während der in Petroleumäther weitaus löslichere Ester in der Mutterlauge gelöst blieb, und erst nach Abdestilliren eines grossen Theils des Petroleumäthers in glänzenden Krystallblättern herauskrystallisirte. Da hierbei die färbenden Bestandtheile zum grössten Theil mit den schwer löslichen Produkten sich abschieden, so war damit der Vortheil verbunden, dass die Krystalle des Esters und der durch Verseifen daraus abgeschiedenen Säure nur noch schwach gelb gefärbt waren. Ganz farblos waren dieselben jedoch auch durch öfteres Umkrystallisiren nicht zu erhalten.

Es gelang dieses erst bei der Destillation. Wie schon erwähnt, ist der Aethylester im Vacuum ohne Zersetzung flüchtig. Er siedet unter einem Druck von 15—20mm zwischen 305° bis 310°, unter gewöhnlichem Luftdruck dagegen bei einer über 360° liegenden Temperatur, wobei zugleich eine theilweise Zersetzung eintritt, deren interessanter Verlauf hier noch besondere Erwähnung verdient. Schon eine oberflächliche Beobachtung zeigte, dass neben Kohlensäure auch noch ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas entwich. Wir haben daher die Destillation des Esters in einem Apparate vorgenommen, welcher die auftretenden gasförmigen Produkte näher zu bestimmen gestattete. Dieselben wurden zunächst durch eine mit

Barytwasser gefüllte Waschflasche, dann durch eine Brom enthaltende Absorptionsröhre geleitet, und schliesslich noch die aus letzterer entweichenden Gase in einer Glocke über Wasser aufgefangen. Hierbei zeigte sich Folgendes: In der Waschflasche fand starke Trübung und Ausscheidung von kohlensaurem Baryt, in der Bromröhre energische und von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Absorption statt, während das bei vorsichtigem Gang der Destillation nur noch in geringer Menge in die Glocke übertretende Gas nicht mehr entzündlich war. Es hatte sich darnach ausser Kohlensäure nur noch Aethylen gebildet. Das Auftreten des letzteren wurde noch bestimmter durch die Eigenschaften des gebildeten Bromadditionsproduktes festgestellt. Nachdem es durch Schütteln mit kohlensaurem und unterschwefligsaurem Natron von überschüssigem Brom befreit und über Chlorcalcium getrocknet war, siedete es constant bei 129°, und erstarrte ferner bei der gerade herrschenden, niederen Temperatur krystallinisch, um bei 9° wieder zu schmelzen; lauter Eigenschaften, welche an der Identität mit Aethylenbromür keinen Zweifel aufkommen lassen.

Das vollkommen farblos übergegangene Destillationsprodukt schmolz bei 68°. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther schied es sich leicht in zwei Theile, von denen der eine beim Erkalten herauskrystallisirte, sich als Säure vom Schmelzpunkt 78—79°, der andere in etwa gleicher Menge auftretende und erst nach Verdunsten des Petroleumäthers krystallisirende als unzersetzter Ester sich erwies. In den letzten Mutterlaugen war noch ausserdem eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs vom Schmelzpunkt 43—44° vorhanden, auf dessen Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution der Paraffine wir noch in einer besonderen Abhandlung zurückkommen werden.

Im Destillationskölbchen blieb ein verhältnissmässig geringer, bei 85° schmelzender, braungefärbter Rückstand, welcher durch Behandeln mit Petroleumäther in Säure und eine selbst in heissem Petroleumäther sehr schwer lösliche, gegen 90° schmelzende Verbindung getrennt werden konnte, die, wie sich bei näherer Untersuchung ergab, aus dem der Säure entsprechenden Keton besteht, dessen nähere Beschreibung wir jedoch, da es unter anderen Umständen in grösserer Menge erhalten wurde, gleichfalls einer späteren Publikation vorbehalten.

Der Lignocerinsäureäthylester geht demnach bei seiner Destillation unter gewöhnlichem Druck nur zum Theil unzersetzt über. Die grössere Hälfte zerlegt sich hierbei geradezu in Aethylen und freie Säure, ein kleinerer Theil ausserdem noch unter Kohlensäureentwicklung in ein entsprechendes Keton, das im Rückstand bleibt, und einen Kohlenwasserstoff, identisch mit dem Reichenbach'schen Paraffin, welcher mit dem

Ester und der Säure überdestillirt[1]). Da schon, bevor die Destillation recht anfängt, eine lebhafte Gasentwicklung wahrgenommen wird, welche sich gegen Ende der Operation beträchtlich vermindert, so dürfte daraus zu folgern sein, dass die Dissociation des Esters noch unterhalb der Siedetemperatur desselben beginnt, sowie auch dass das Auftreten von Kohlensäure, Keton und Kohlenwasserstoff die Folge einer secundären Zersetzung der freigewordenen Säure ist.

Auch der Methylester wurde der Destillation unterworfen. Es war denkbar, dass hierbei gleichfalls eine Spaltung in freie Säure und Aethylen, unter Betheiligung zweier Moleküle an der Reaktion, eintreten konnte. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt. Wie schon oben erwähnt ist der Lignocerinsäuremethylester auch unter gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt flüchtig. Entweder siedet der Methylester um soviel niedriger, dass seine Siedetemperatur unter die Dissociationstemperatur fällt, oder es findet die Abspaltung einer CH_2-gruppe, die sich erst mit einer anderen vereinigen muss, um Aethylen zu bilden, mit ungleich grösseren Schwierigkeiten statt.

Bezüglich ihrer sonstigen Eigenschaften zeigen die beiden Ester grosse Aehnlichkeit. Sie bilden nach der Destillation und Umkrystallisiren aus Petroleumäther blendend weisse, fettglänzende, spiessige Krystallblättchen, welche sich leicht in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas weniger in Aether, Benzol und Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol lösen. Der Schmelzpunkt des Aethylester's liegt bei 55°, derjenige des Methylester's bei 56.5 bis 57°.

Die Analyse ergab für den Aethylester:

	I.	II.	$C_{23}H_{47}.COOC_2H_5$ verlangt
C	78.88	78.93 pCt.	78.79 pCt.
H	13.33	13.66 -	13.13 - ;

für den Methylester:

	I.	II.	$C_{23}H_{47}.COOCH_3$ verlangt
C	78.70	78.51 pCt.	78.53 pCt.
H	13.43	13.44 -	13.09 - .

Feststellung der Formel der Lignocerinsäure.

Die Destillation der Ester gab uns das Mittel an die Hand, sowohl Säure als Ester in vollkommen reinem weissen Zustande zu erhalten, und die vollständige Analyse einer Reihe von Salzen zu ermöglichen, welche über die Zusammensetzung der Säure keinen

[1]) Das Zerfallen in Aethylen und Säure scheint eine ganz allgemeine Eigenschaft der höheren Fettsäureäthylester zu sein. Hr. Schad hat die gleiche Zersetzung bei der Destillation des Arachinsäureäthylesters, wir selbst bei der Destillation des Aethylesters der Wachscerotinsäure wahrgenommen.

Zweifel mehr übrig lassen. Wir befolgten dabei das Verfahren, dass zur Darstellung der verschiedenen Salze eine und dieselbe Säuremenge diente, indem, sobald ein Salz dargestellt und analysirt worden war, die Säure wieder daraus abgeschieden und in das nächste Salz übergeführt wurde. Als Ausgangsmaterial dienten 30 g des ganz reinen Aethylester's, welcher mit Natronlauge verseift und zur Trockene abgedampft wurde. Die trockene Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht und das aus der heiss filtrirten Lösung abgeschiedene weisse gallertartige Natriumsalz bei 110° getrocknet und analysirt. Die Natriumbestimmung ergab: 6.18 pCt. und 6.09 pCt. Natrium, die Formel $C_{23}H_{47}.COONa$ verlangt 5.90 pCt. Natrium. Es ist ein weisses leichtes Pulver, das ohne Veränderung bis auf 200° erhitzt werden kann. Mit Zunahme der Temperatur wird es weich ohne jedoch zu schmelzen, schwärzt sich und beginnt schliesslich unter Bildung eines theilweise erstarrenden Destillats sich zu zersetzen. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 80°.

Sie diente zur Darstellung des Kupfersalzes, das beim Versetzen ihrer heissen alkoholischen Lösung mit Kupferacetat als ein dichter blaugrüner Niederschlag sich ausschied, der mit heissem Alkohol vollkommen gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Eine vollständige Analyse desselben ergab:

		$(C_{23}H_{47}.COO)_2Cu$ verlangt
C	72.39 pCt.	72.23 pCt.
H	11.94 -	11.79 -
Cu	8.13 -	7.92 - .

Es bildet ein grünblaues Pulver, das schon wenig über 100° zusammensintert und sich dabei dunkler färbt. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einer klaren, dunkel blaugrünen Flüssigkeit, zersetzt sich aber gleich darauf unter Schwärzung. Der Schmelzpunkt liess sich desshalb nicht genau beobachten. In heissem Benzol löst es sich vollkommen klar und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab. In absolutem Alkohol, Aether und Ligroïn ist es entweder nicht oder nur spurenweise löslich. Die aus dem Kupfersalz abgeschiedene Säure schmolz wieder bei 80°.

Sie wurde jetzt in das Bleisalz übergeführt, das in derselben Weise wie das Kupfersalz durch Fällen ihrer alkoholischen Lösung mit Bleiacetat als ein voluminöser, weisser Niederschlag erhalten, durch Waschen mit siedendem Alkohol gereinigt und schliesslich bei 100° getrocknet wurde.

Die Analyse ergab:

		$(C_{23}H_{47}.COO)_2Pb$ verlangt
C	60.95 pCt.	61.21 pCt.
H	10.06 -	9.99 -
Pb	22.11 und 22.37 pCt.	22.00 - .

Es ist ein weisses schweres Pulver, das bei 117° schmilzt. Es löst sich leicht und vollständig in siedendem Benzol, und scheidet sich beim Erkalten wieder gallertartig ab. In absolutem Alkohol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig, und in Aether so gut wie gar nicht löslich.

Aus dem Bleisalz wurde die Säure in der Art abgeschieden, dass man es in siedendem Alkohol suspendirte und mit Schwefelsäure zersetzte, und die heisse Lösung von dem Bleisulfat durch Filtriren trennte. Da hierbei eine theilweise Veresterung der Säure eintrat, so wurden die beim Erkalten des Alkohols sich ausscheidenden Krystalle zuerst mit Natronlauge eingedampft und auf's Neue mit Schwefelsäure abgeschieden. Die so erhaltene und wieder aus Petroleumäther umkrystallisirte Säure schmolz jetzt ein wenig über 80° bei 80¼°. Aus ihr wurde das Silbersalz durch Fällen ihrer alkoholischen Lösung mit alkoholischem Silbernitrat als weisser, wenig lichtempfindlicher Niederschlag erhalten, wieder mit siedendem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Analyse ergab:

		$C_{23}H_{47}.COOAg$ verlangt
C	60.53 pCt.	60.63 pCt.
H	10.09 -	9.89 -
Ag	22.78 und 23.09 pCt.	22.74 - .

Es beginnt gegen 145° unter Bräunung zu erweichen, scheint bei 155° geschmolzen zu sein (eine genaue Beobachtung des Schmelzpunktes ist nicht möglich) und zersetzt sich über 200°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich ähnlich wie das Kupfer- und Bleisalz. Seine Zersetzung wurde wieder in alkoholischer Lösung vorgenommen, die ausgeschiedene Säure mit dem gebildeten Ester aber diessmal mit Kalilauge eingedampft, um auch noch ein Kaliumsalz zu erhalten. Dasselbe wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

Eine Kaliumbestimmung ergab:

		$C_{23}H_{47}.COOK$ verlangt
K	10.01 und 9.90 pCt.	9.63 pCt.

Es ist wie das Natriumsalz ein weisses Pulver, das sich in wenig Wasser zu einer Seifengallerte löst, bei 190° ohne zu schmelzen erweicht, und bei höherer Temperatur unter Schwärzung sich zersetzt. Die aus demselben durch Salzsäure abgeschiedene Lignocerinsäure betrug noch etwa 3 g; sie wurde noch einmal aus Petroleumäther umkrystallisirt, und zeigte dann den Schmelzpunkt 80.5°. Sie erstarrt beim Erkalten durchaus krystallinisch mit feinblätterigem Bruch und schön glänzender Oberfläche; sie krystallisirt aus Alkohol in verfilzten Krystallnädelchen, aus Petroleumäther in dichteren körnigen Krystallen. Auch in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform löst sie

sich in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten mehr oder weniger vollständig wieder heraus, ohne ihren Schmelzpunkt zu verändern.

Ihre Analyse ergab:

	I.	II.	$C_{24}H_{48}O_2$ verlangt
C	78.26	78.32 pCt.	78.26 pCt.
H	13.42	13.32 -	13.04 -

Von weiteren Derivaten haben wir noch das **Lignocerinsäurechlorid** dargestellt. Gleiche Gewichtstheile Säure und Phosphorpentachlorid wurden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, das gebildete Phosphoroxychlorid mittelst Hindurchleitens eines trockenen Luftstromes möglichst entfernt, und die zurückbleibende Masse aus alkohol- und wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Beim Verdunsten des Aethers wurde eine schwach rauchende, schwach gelblich gefärbte blätterige Krystallmasse erhalten, welche zwischen trockenem Filtrirpapier abgepresst und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet wurde. Es schmilzt zwischen 48 und 50° und ist in Aether und Ligroïn auch in der Kälte sehr leicht löslich; durch Ammoniak wird es in ein noch nicht näher untersuchtes Amid verwandelt.

Seine Analyse ergab:

		$C_{24}H_{47}OCl$ verlangt:
C	74.62 pCt.	74.51 pCt.
H	12.51 -	12.16 -
Cl	9.75 -	9.18 -

Wie aus diesen mitgetheilten Resultaten hervorgeht, hatte die Säure, nachdem sie alle Metamorphosen durch die verschiedenen Salze durchgemacht hatte, wobei, wie schon die zuletzt übrig bleibende geringe Menge der Säure erkennen lässt, immer nur die reinsten Salze zur Wiederabscheidung der Säure dienten, ihren Schmelzpunkt nur um einen halben Grad erhöht. Man wird sich daher wohl der Ueberzeugung hingeben können, dass die untersuchte Säure chemisch rein und dass die von uns aufgestellte Formel:

$$C_{24}H_{48}O_2 = C_{23}H_{47}.COOH$$

die richtige ist. Man wird in dieser Annahme besonders durch die mitgetheilten vollständigen Analysen ihrer für die Molekulargewichtsbestimmung wichtigsten Salze bestärkt, da, wie folgende Zusammenstellung von Analysen ihrer nächsten Homologen zeigt, gerade bei den Salzen die grössten Differenzen im Kohlenstoffgehalt auftreten, welche so bedeutend sind, dass sie ausserhalb der erlaubten Fehler liegen.

Es berechnet sich für:

	$C_{23}H_{46}O_2$	$C_{24}H_{48}O_2$	$C_{25}H_{50}O_2$
freie Säure	C = 77.96 pCt. H = 13.00 -	78.26 pCt. 13.04 -	78.53 pCt. 13.09 -
Bleisalz	C = 60.46 pCt. H = 9.86 - Pb = 22.67 -	61.21 pCt. 9.99 - 22.00 -	61.92 pCt. 10.11 - 21.36 -
Silbersalz	C = 59.87 pCt. H = 9.76 - Ag = 23.43 -	60.63 pCt. 9.89 - 22.74 -	61.35 pCt. 10.02 - 22.09 -

Die Lignocerinsäure füllt somit eine zwischen der Behensäure und Cerotinsäure vorhandene Lücke in der Reihe der höheren Fettsäuren aus, vorausgesetzt, dass nicht neuere Untersuchungen eine Berichtigung der Formel der Cerotinsäure selbst, mit welcher unsere Säure im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit zeigt, nöthig machen. Um das zu entscheiden, sind jedoch umfassendere Beobachtungen nothwendig. Aus den bis jetzt zu diesem Zwecke angestellten Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Cerotinsäure des Wachses ein höheres Molekulargewicht und die von Brodie angegebene Zusammensetzung besitzt, wir wollen jedoch, ehe diese Versuche in grösserem Massstabe und in ebenso genauer Weise, wie die Vorliegenden wiederholt sind, diese Annahme vorderhand unentschieden lassen.

Ebenfalls sehr ähnlich, möglicherweise identisch scheint unsere Säure mit einer bei der trockenen Destillation der Braunkohlen erhaltenen und als Geocerinsäure mit der Formel $C_{26}H_{52}O_2$ bezeichneten Verbindung zu sein. Es fehlt uns aber in diesem Falle das Material um eine vergleichende Untersuchung zu beginnen.

Stuttgart, chem. Laborat. der technischen Hochschule, Juli 1880.

---

424. Victor Meyer: Ueber die Dichte des Chlors.

(Eingegangen am 14. August.)

Im vorigen Jahre bestimmten Carl Meyer und ich [1]) die Dichte des Chlors in der Glühhitze unter Anwendung von Platinchlorür, und wir schlossen aus unseren Versuchen auf eine Verringerung des specifischen Gewichts um ein Drittel des normalen Werthes. Die seither

[1]) Diese Berichte XII, 1480.

sowohl von Hrn. Crafts [1]) als von H. Züblin und mir [2]) gemachte, schwer zu erklärende Beobachtung, dass gewöhnliches, frei angewandtes Chlor sich anders verhalte, hat mich veranlasst, die Untersuchung von neuem aufzunehmen. Hierbei hat sich nun herausgestellt, dass, in Folge einer noch nicht sicher ermittelten Fehlerquelle [vergl. weiter unten], die von C. Meyer und mir für das Chlor aus Platinchlorür bei den höheren Temperaturen beobachteten Volume sämmtlich etwas zu gross gefunden sind. Neuerdings mit grösster Vorsicht und unter möglichst vollkommenem Ausschluss von Fehlerquellen ausgeführte Bestimmungen ergaben mir unter denjenigen Erhitzungsverhältnissen, bei welchen ich kürzlich [3]) für das Jod eine Verringerung der Dichte bis nahezu auf die Hälfte des normalen Werthes fand, die Dichte des Chlors zu 2.05 — einem Werthe, welcher zwischen dem normalen (2.45) und dem von C. Meyer und mir gefundenen (1.63) ungefähr in der Mitte liegt. Nach diesen, sowie anderen, später zu besprechenden Versuchen scheint sich das Verhalten des Chlors in der Hitze von dem des Jods nur dadurch erheblich zu unterscheiden, dass die Temperatur, bei welcher das Chlor seine Dichte zu verringern beginnt, beträchtlich höher liegt, als beim Jod, und selbst als ich es früher für das Chlor (aus Platinchlorür) angenommen habe.

Welche Fehlerquelle bei meinen früheren Versuchen mitgewirkt hat, habe ich bisher trotz vieler Bemühungen noch nicht feststellen können. Auf die Anwesenheit von Feuchtigkeit, Salzsäure, Wasserstoff oder Stickstoffverbindungen in dem angewandten Platinchlorür habe ich sorgfältig geprüft, jedoch mit negativem Resultate. Durch eine erneute Analyse wurde festgestellt, dass der Gehalt an Platin und Chlor in Summa 99.8 pCt. betrug. Auch der kürzlich von Pettersson und Ekstrand [4]) erhobene Einwand, dass das Platinchlorür grössere Mengen von Luft einschliesse, trifft für das von mir benutzte Präparat nicht zu; dasselbe liefert beim Ausglühen im trockenen Kohlensäurestrom pro Decigramm nur ca. 0.2 ccm durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas, ein Quantum, welches auf die Dichtebestimmungen keinen erheblichen Einfluss ausübt. Die einzige Fehlerquelle, an die man etwa denken könnte, und auf welche sich nachträglich nicht mehr prüfen lässt: dass etwa die angewandten (übrigens stets frisch ausgeglühten) Thoneimerchen etwas Feuchtigkeit zurückgehalten hätten, habe ich bei meinen neueren Versuchen durch Anwendung von Eimerchen aus Platin oder dünnwandigem Glase vollkommen ausgeschlossen. —

---

[1]) Compt. rend. 90, 184.
[2]) Diese Berichte XIII, 400.
[3]) Diese Berichte XIII, 1010.
[4]) Diese Berichte XIII, 1190.

Ich bringe diese, leider noch unvollständigen Beobachtungen schon jetzt zur Kenntniss, da ich die Versuche während der Herbstferien zu unterbrechen genöthigt bin. Ich werde bei Wiederaufnahme derselben vor Allem vergleichende Versuche mit freiem Chlor bei den höchsten, jetzt zugänglichen Temperaturen anstellen, denn ich halte es nicht für unmöglich, dass dasselbe bei diesen extremen Hitzegraden, bei denen es bisher noch nicht untersucht worden ist, ähnliche Resultate, wie die oben mitgetheilten, geben werde [1]). Sollte diese Vermuthung sich bestätigen, so würde die Hypothese eines verschiedenen Verhaltens von freiem und nascirenden Chlor sich vielleicht als entbehrlich erweisen.

Bedarf nach dem Obigen die Frage nach der Dichte des Chlors in hoher Temperatur noch weiterer Klärung, so ist dagegen über das Verhalten des Jods in der Glühhitze neuerdings in erfreulicher Weise Licht gebracht worden. Bekanntlich hatten die Arbeiten der HH. Deville und Troost seiner Zeit die Dampfdichte des Jods bei Glühhitze normal ergeben. Meine davon abweichenden Resultate führten zu der Annahme [2]), dass man für das Jod bei Glühhitze verschiedene Resultate erhalte, je nachdem man nach dem Dumas'schen oder meinem Verfahren arbeite. Nachdem indessen soeben Hr. Troost [3]) bei Wiederaufnahme seiner Versuche — nach dem Dumas'schen Verfahren — zu analogen Resultaten gekommen ist, wie ich (er findet die Joddichte bei 1250° = 5.82, 5.71 und 5.65, also $\frac{1}{3}$ kleiner als die normale Dichte 8.8), ist natürlich kein Grund zu der genannten Annahme mehr vorhanden.

Zürich, 5. August 1880.

---

[1]) Hr. Crafts beobachtete bei einer Temperatur, die ihm für die Joddichte den Werth ca. 5.8 lieferte [Compt. rend. 90, 184], und welche also — nach seinen sonstigen Ergebnissen zu schliessen — ca. 1270° betragen zu haben scheint, eine Volumvermehrung des Chlors von ca. 8 pCt. Da nun bei Steigerung der Temperatur von diesem Grade bis zur höchsten bisher anwendbaren Temperatur (nach Hrn. Crafts' Bestimmung ca. 1470°) das Jod eine weitere, sehr beträchtliche Dichteverringerung erleidet, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch das freie Chlor bei dieser höheren Erhitzung sich ähnlich verhalten werde.

[2]) V. Meyer, diese Berichte XIII, 404; Crafts, ebendas. 870.

[3]) L. Troost, Compt. rend. 91, 55, ferner Deville und Troost, ebendas. p. 84, Fussnote.

425. W. Knecht und J. Unzeitig [1]): α- und β-Dinaphtylenoxyd.

(Eingegangen am 13. August.)

Das von Lesimple aufgefundene und von Hoffmeister genauer untersuchte Diphenylenoxyd, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \quad \diagdown O \\ C_6H_4 \end{matrix}$, nahm bisher unter den aromatischen Verbindungen eine vollständig isolirte Stellung ein. Erst in letzterer Zeit wurde von Graebe und Knecht aus dem Phenylnaphtylcarbazol ein Körper erhalten, für welches sie eine ähnliche Constitution annehmen. Diese Beobachtung veranlasste uns diese Klasse von Verbindungen zum Gegenstand einer Arbeit zu machen und zwar stellten wir die betreffenden Dinaphtylenderivate dar, während Hr. von Arx die Untersuchung der Phenylennaphtylenverbindungen übernahm. Zur Darstellung dieser Körper wurde die Methode von Graebe, Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd, benutzt. Die Bezeichnungen α und β beziehen sich nur auf die Stellungen des Sauerstoffs, wie sie sich aus denjenigen der Naphtole ergeben. In welcher Weise die beiden Kerne verbunden sind, darüber lässt sich bisher nicht entscheiden.

α-Dinaphtylenoxyd $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \quad \diagdown O. \\ C_{10}H_6 \end{matrix}$

Ein Theil α-Naphtol wurde mit drei Theilen Bleioxyd in einer kupfernen Retorte erhitzt. Wie bei der Bildung von Diphenylenoxyd destillirte zuerst unverändertes Naphtol, später bei höherer Temperatur ein leicht erstarrendes Oel. Dasselbe wurde mehrmals mit Natronlauge gewaschen, um es frei von Naphtol zu erhalten. Der Rückstand wurde zum Entfernen eines Harzes einige Stunden mit Alkohol erwärmt und der ungelöst gebliebene Theil aus Benzol krystallisirt. Es wurde etwa 7 Proc. an reinem Produkt gewonnen, während bei der Darstellung von Diphenylenoxyd Graebe nur 3 bis 4 Proc. erhielt.

Das α-Dinaphtylenoxyd krystallisirt in bräunlich gelben[2]) Nadeln, die bei 180° schmelzen und sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether lösen. Kalte con-

---

[1]) Die beiden Arbeiten über die Dinaphtylenoxyde und die Phenylennaphtylenoxyde sollen später ausführlich in Liebig's Annalen veröffentlicht werden.

[2]) Auffallend ist, dass sowohl die Dinaphtylenoxyde wie die Phenylennaphtylenoxyde und ihre Derivate eine gelbe Farbe besitzen. Dieselbe ist bisher so constant aufgetreten, dass die Annahme einer gelbfärbenden Beimengung kaum zulässig erscheint. Doch soll diesem Punkt noch besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, um bestimmt festzustellen, ob die Constitution dieser Oxyde eine Färbung bedingt.
Graebe.

centrirte Schwefelsäure löst es nicht, beim Erwärmen erhält man eine grau gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure roth wird. Im Verhalten zeigt das Dinaphtylenoxyd vollständige Uebereinstimmung mit dem Diphenylenoxyd. Alkalien lösen es nicht. Weder durch Erhitzen mit Zinkstaub noch durch Jodwasserstoffsäure wird der Sauerstoff herausgenommen.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid werden chlorite Produkte erhalten und zwar wesentlich ein Dichlordinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}Cl_2O$, welches bei 150 bis 151° schmilzt, sich leicht in Benzol und Eisessig, schwierig in Alkohol, Aether und Chloroform löst. Es krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln. Alkalien greifen die Verbindung nicht an.

Dibromdinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}Br_2O$, entsteht durch Zutropfen von Brom zu der Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff bis die Farbe nicht mehr verschwindet. Es besitzt eine hellgelbe Farbe, schmilzt bei 287° und löst sich schwierig in Benzol und Eisessig.

Mit Pikrinsäure bildet das Dinaphtylenoxyd eine Verbindung, welche in Benzol, Alkohol und Eisessig sich leicht löst und ziemlich beständig ist. Sie krystallisirt in dunkelrothen Nadeln und schmilzt bei 167°. Die Analyse entspricht der Formel

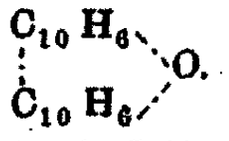
$$C_{20}H_{12}O + 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Bei Versuchen das Oxyd direct mit Salpetersäure zu nitriren, wurden harzartige Körper erhalten. In Eisessig gelöst, lässt es sich dagegen durch Salpetersäure von 1,45 specifisches Gewicht bei 100° leicht in ein Dinitronaphtylenoxyd verwandeln. Es scheinen verschiedene Isomere zu entstehen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Eisessig wurde das Hauptprodukt von constantem Schmelzpunkt 270° erhalten. Es krystallisirt in gelben Nadeln und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$.

Mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure etwa 4 Stunden auf 100° erhitzt, geht das Oxyd vollständig in Sulfosäure über. Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in weissen Nadeln. Seine wässerigen Lösungen zeigen eine schön blaue Fluorescenz. Die Analysen entsprechen der Formel:

$$C_{20}H_8O(SO_3)_4Ba_2 + 2H_2O.$$

β-Dinaphthylenoxyd



Die Darstellung, das Verhalten, sowie die Bildung der Derivate entspricht genau dem der analogen α-Verbindung. Wir führen daher im Folgenden nur kurz die charakteristischen Eigenschaften an.

β-Dinaphtylenoxyd krystallisirt in gelben Prismen, welche bei 155° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen dem α-Derivat. Es löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe, welche beim Erwärmen zuerst rothviolett, dann dunkelblau wird. Setzt man darauf Wasser zu, so erhält man eine orangerothe, stark fluorescirende Lösung.

β-Dichlornaphtylenoxyd mit Phosphorchlorid erhalten, bildet, aus Benzol krystallisirt, gelbe, seideglänzende Nadeln, welche bei 245° schmelzen. Kalte Schwefelsäure löst sie mit rothbrauner Farbe, welche beim Erwärmen violett wird.

β-Dibromnaphtylenoxyd schmilzt bei 247°, krystallisirt in gelben Nadeln. Mit Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, übergossen, erhält man nach einander lichtgrüne, dann blaue, violette und zuletzt röthliche Färbungen.

β-Dinitronaphtylenoxyd schmilzt bei 221°, besteht aus orangerothen Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe lösen.

β-Dinaphtylenoxyd-Tetrasulfonsäure. Das Barytsalz entspricht der Zusammensetzung $C_{20}H_8O(SO_3)_4Ba_2 + 2H_2O$, krystallisirt in Tafeln und liefert stark fluorescirende Lösungen.

β-Dinaphtylenoxyd-Pikrinsäure, $C_{20}H_{12}O + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, besteht aus zinnoberrothen Nadeln, welche bei 135° schmelzen. Sie wird am besten aus Benzol erhalten und ist weniger beständig wie die entsprechende Verbindung des α-Dinaphtylenoxyds.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

426. J. von Arx: α- und β-Naphtylenphenylenoxyd.

(Eingegangen am 13. August.)

α-Naphtylenphenylenoxyd[1]) C_6H_4 (:) $C_{10}H_6$ >O.

Beim Erhitzen von einem Theil α-Naphtol und einem Theil Phenol mit vier Theilen Bleioxyd tritt als Hauptprodukt α-Phenylennaphtylenoxyd auf, vorher destillirt ein Theil der Phenole unverändert. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig gute; bei Anwendung von 50 g α-Naphtol wurden ungefähr 18 g rohes Oxyd erhalten. Aus Benzol gereinigt bildet das α-Naphtylenphenylenoxyd gelbe Nadeln, welche bei 178° schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Chloro-

[1]) Diese Verbindung wurde schon von Gräbe und Knecht dargestellt, aber nicht genauer untersucht (Annalen der Chemie 202, 16).

form und Aether, schwer löslich in Alkohol und Eisessig; englische Schwefelsäure löst es in der Kälte langsam, beim Erhitzen unter Grünfärbung.

Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung, die sich leicht in Benzol löst, in dunkelrothen, schönen Nadeln krystallisirt und bei 165° schmilzt; Alkohol gegenüber zeigt sie sich unbeständig; die Analysen führen zu folgender Formel:

$$C_{16}H_{10}O + 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Phosphorchlorid bildet Dichlornaphtylenphenylenoxyd, $C_{16}H_8Cl_2O$, welches in Benzol schwer löslich, in Alkohol und Aether äusserst wenig löslich ist. Es krystallisirt in feinen weissen Nadeln und schmilzt bei 245°. Dieselbe Chlorverbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Chlor auf in Eisessig gelöstes Oxyd.

Brom verwandelt das Oxyd (in Eisessig gelöst) in Dibromnaphtylenphenylenoxyd, $C_{16}H_8Br_2O$, welches noch schwerer löslich wie die Chlorverbindung ist, bei 284° schmilzt und in gelblichweissen Nadeln krystallisirt.

Ein Dinitronaphtylenphenylenoxyd, $C_{16}H_8(NO_2)_2O$, bildet sich leicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Oxyd in essigsaurer Lösung. Es löst sich sehr leicht in Aether, Toluol und Eisessig, schwieriger in Alkohol. Es besitzt eine gelbe Farbe und schmilzt bei 235°.

Beim Erwärmen des Oxyds mit Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade entsteht eine Sulfosäure, die ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz liefert, dessen Analyse der Formel $C_{16}H_6O(SO_3)_4Ba_2 + 4H_2O$ entspricht.

Durch Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung wird das Oxyd in einen Körper von der Formel $C_{16}H_8O_3$ verwandelt, der eine rothe Farbe besitzt und bei etwa 140° schmilzt; er löst sich schon in der Kälte leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Aether. Alkalien wie kohlensaure Alkalien lösen ihn mit rother Farbe; durch Salzsäure wird er wieder gefällt. Kaliumpermanganat verwandelt ihn in Phtalsäure. Dieses Oxydationsprodukt ist seinen Eigenschaften nach isomer mit dem stickstofffreien Chinon, welches Gräbe und Knecht aus Phenylnaphtylcarbazol erhalten hatten.

β-Naphtylenphenylenoxyd.

Erhitzt man β-Naphtol und Phenol mit Bleioxyd, so verläuft die Reaktion in anderer Weise wie bei dem α-Naphtylenphenylenoxyd. Als Hauptprodukt bildet sich das β-Dinaphtylenoxyd. Bei Anwendung grösserer Mengen gelang es mir jedoch geringe Mengen des β-Phenylennaphtylenoxyds darzustellen. Die Trennung vom Hauptprodukt gelang durch Versetzen der Lösung in Toluol mit Alkohol, wobei sich schwach gelblich gefärbte Blättchen ausschieden, deren Schmelz-

punkt bei 296° lag und die bei der Analyse Zahlen lieferten, welche der Formel $C_{16}H_{10}O$ entsprachen. Die Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit dem Oxyd überein, welches Gräbe und Knecht aus dem Phenylnaphtylcarbazol erhielten; dieselben gaben an, dass der Schmelzpunkt etwa bei 300° liege. Durch die Synthese wird die von diesen beiden Chemikern aufgestellte Ansicht über die Constitution der von ihnen dargestellten Verbindung bestätigt.

Genf, Universitätslaboratorium.

427. M. Richter: Ueber Dinaphtylmethan.

(Eingegangen am 13. August.)

J. Grabowski[1]) hat mittelst der Baeyer'schen Synthese aus Methylal und Naphtalin ein Dinaphtylmethan erhalten. Es gelang ihm aber nicht festzustellen, welches der drei theoretisch möglichen Isomeren sich gebildet hat, da der von ihm erhaltene Kohlenwasserstoff energisch der Einwirkung von Oxydationsmitteln widersteht.

Ich versuchte daher diese Frage in anderer Weise zu entscheiden, indem ich die entsprechenden Ketone als Ausgangspunkte wählte. Ich habe bisher diese Reaktion mit dem Keton der β-Naphtoësäure durchgeführt. Letzteres wurde mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° reducirt. Es wurde so ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$$

entspricht. Er löst sich leicht in Alkohol und Benzol, krystallisirt in feinen, weissen Nädelchen. Er schmilzt bei 92°, während Grabowski den Schmelzpunkt des von ihm dargestellten Kohlenwasserstoffs bei 109° angiebt. Auch in Bezug auf die Pikrinsäureverbindung besteht keine Uebereinstimmung. Es verbindet sich zwar das in Benzol oder Chloroform gelöste β-Dinaphtylmethan mit Pikrinsäure, aber es gelang trotz vieler Mühe nicht, eine analysirbare Verbindung zu erhalten. Ferner unterscheiden sich die von mir erhaltenen Derivate durch ihren Schmelzpunkt von den Grabowski'schen.

		Grabowski	aus β-Dinaphtylketon
$C_{21}H_{14}Br_2$	schmilzt bei	193°	164°
$C_{21}H_{12}(NO_2)_4$	- -	260—270°	150—160°

Hieraus geht hervor, dass das aus β-Dinaphtylketon erhaltene β-Dinaphtylmethan mit dem direkt aus Naphtalin durch Einwirkung von Methylal und Schwefelsäure dargestellten nicht identisch ist. Es

[1]) Diese Berichte VII, 1605.

bleibt nun noch zu entscheiden, ob das Methylen in der letzteren in gleicher Weise in beide Naphtaline eingetreten ist, die Grabowski'sche Verbindung als α-Derivat zu bezeichnen ist, oder ob es dem dritten Isomeren, dem α-, β-Dinaphtylmethan entspricht. Die Reduktion des α-Dinaphtylketons und des $\alpha\beta$-Dinaphtylketons, mit der ich eben beschäftigt bin, wird diese Frage entscheiden. Ich beabsichtige die drei isomeren Dinaphtylmethane genauer zu studiren.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

428. A. W. Hofmann: Ueber sechsfach methylirtes Benzol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXVI; vorgetragen vom Verfasser.)

Am Schlusse einer vor einigen Jahren veröffentlichten Notiz über die Umwandlung des Anilins in Toluidin[1]), welche durch die Einwirkung einer sehr hohen Temperatur auf chlorwasserstoffsaures Methylanilin sich vollzieht, wurde auch der Nebenproducte gedacht, welche in dieser Reaction, zumal aber bei der Einwirkung auf das trimethylirte Phenylammoniumjodid entstehen. Neben einer prachtvoll krystallisirten Base, welche die Analyse als fünffach methylirtes Anilin

$$C_{11}H_{17}N = C_6(CH_3)_5NH_2$$

zu erkennen gab, entstanden stets Kohlenwasserstoffe, unter denen zumal einer meine Aufmerksamkeit auf sich zog, insofern einige Verbrennungen desselben zu der einfachen Formel

$$C_{12}H_{18} = C_6(CH_3)_6$$

führten. Ich bemerkte indessen, dass diese Analysen noch weiterer Bestätigung bedürften.

Eine Verkettung glücklicher Umstände hat mich während der letzten Monate in den Stand gesetzt, diese Untersuchung wieder aufzunehmen. Die Industrie lässt heute die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung nicht lange unbenutzt. So ist denn auch die gemeinschaftlich von Dr. Martius und mir[2]) aufgefundene Methode der Methylirung der Phenylgruppe im Anilin bereits seit längerer Zeit Gegenstand der industriellen Verwerthung geworden. Eine Reihe prachtvoller Farbstoffe, welche von den HH. Meister, Lucius und Brüning unter dem Namen Ponceau schon seit einiger Zeit in den Handel gebracht werden, entstehen durch Association von Naphtoldisulfosäuren mit Cumidin, und dieses Cumidin wird einfach durch Behandlung von Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol bei hoher Temperatur unter Druck in emaillirten Autoclaven dargestellt.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte V, 721.
[2]) Hofmann und Martius, diese Berichte IV, 742.

Durch die Güte des Hrn. Dr. Martius ist es mir möglich geworden, die Producte dieses im grossen Maassstabe ausgeführten Processes des Näheren untersuchen zu können.

Wird salzsaures Xylidin mit Methylalkohol längere Zeit auf eine Temperatur von 250—300° erhitzt, so ist das Hauptproduct der Reaction das salzsaure Salz eines Cumidins vom Siedepunkt 225° bis 226°, welches alle Eigenschaften des durch directe Methylirung aus dem Anilin gewonnenen zeigt. Allein die Reaction bleibt bei der Bildung von Cumidin nicht stehen, es bilden sich höher methylirte Basen, zumal vierfach methylirte, und es entsteht selbst, obwohl in kleiner Menge, das schön krystallisirte, fünffach methylirte Anilin, dem ich, wie bereits oben bemerkt wurde, auch bei meinen Versuchen im kleinen Maassstabe begegnet war[1]). Ich hoffe, demnächst im Stande zu sein, über die Basen von höherem Siedepunkt der Gesellschaft weitere Mittheilung machen zu können.

Gleichzeitig mit den Basen treten aber in diesem Process stets auch in erheblicher Menge Kohlenwasserstoffe auf, wie sie bei den früher beschriebenen, in Glasröhren angestellten Versuchen beobachtet wurden. Behufs Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe hat Hr. Dr. Schad die Güte gehabt, eine Charge von 30 kg salzsaurem Xylidin, welches in den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Rummelsburg mit Methylalkohol im Autoclaven digerirt worden war, mit Wasserdampf behandeln zu lassen. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene, auf Wasser schwimmende Oel löste sich nur noch theilweise in Salzsäure auf. Auf diese Weise konnten Basen und Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit getrennt werden.

Die aus der Salzsäurelösung ausgeschiedenen Basen siedeten zwischen 220 und 250°, sie sind für den Augenblick nicht näher untersucht worden; dagegen sind mit den auf der salzsauren Lösung schwimmenden Kohlenwasserstoffen einige Versuche angestellt worden.

Durch einen Scheidetrichter von der Salzlösung getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen, gingen dieselben zwischen 120° und 230° über. Die zuletzt übergehenden Fractionen erstarrten zu einer krystallinischen Masse, welche, nachdem man alles Flüssige mit Sorgfalt abgesaugt und abgepresst hatte, mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise gewann man schliesslich eine schöne, in abgeplatteten, streifigen Prismen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 163°, welcher sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Die Substanz siedete constant bei 253°. Die so gewonnene Verbindung stimmte in jeder Beziehung mit der in meinen früheren Versuchen erhaltenen, von der ich noch eine Probe besass, überein. Auch von letzterer

[1]) Hofmann, diese Berichte V, 721.

wurde der Schmelzpunkt wiederholt genommen und bei 163° gefunden, wie hier besonders betont zu werden verdient, da der Schmelzpunkt in der citirten Abhandlung, offenbar durch einen Schreibfehler, irrthümlich zu 136° angegeben ist.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten, welche ich mit den früher gefundenen, sowie mit den theoretischen Werthen für Hexmethylbenzol zusammenstelle.

	Theorie		Alte Analyse	Neue Analysen	
C_{12}	144	88.88	88.38	88.88	88.56
H_{18}	18	11.12	11.15	11.56	11.25
	162	100.00			

Da das dem Hexmethylbenzol benachbarte Homologon, das Pentamethylbenzol, in seiner Zusammensetzung von dem ersteren nur wenig abweicht — es enthält 89.18 Kohlenstoff und 10.82 Wasserstoff —, so war eine weitere Controlle durch Bestimmung der Dampfdichte geboten.

Die Bestimmung im Anilindampf lieferte 80.5 (5.58); die Theorie verlangt $\frac{162}{2} = 81$ (5.62). Die Dampfdichte des pentamethylirten Benzols ist $\frac{148}{2} = 74$.

Was die Bildung der methylirten Benzole bei der Einwirkung des Methylalkohols auf salzsaures Anilin anlangt, so bedarf dieselbe noch weiterer Aufklärung. Vielleicht erfolgt sie in der Art, dass sich ein Theil des Methylalkohols in Methylaldehyd verwandelt, wodurch Ammoniak und Benzol gebildet würden; Ammoniak und Methylamin lassen sich in der That nachweisen. Das entstandene Benzol würde dann *in condicione nascendi* von dem in dem Autoclaven bei hoher Temperatur jedenfalls existirenden Chlormethyl methylirt.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Umwandlung des Benzols oder wenigstens methylirter Benzolderivate mittelst Chlormethyl in Hexmethylbenzol den HH. Ador und Rilliet[1]) nach dem Friedelschen Verfahren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wirklich gelungen ist. Die Eigenschaften, welche die genannten Forscher dem hexmethylirten Benzol zuschreiben, weichen allerdings etwas von den oben angegebenen ab. Nach ihren Angaben schmilzt das Hexmethylbenzol gegen 150° und siedet bei 260°. Diese Abweichungen sind indessen nicht so gross, dass man annehmen müsste, wir hätten verschiedene Körper in den Händen gehabt.

Das hexmethylirte Benzol verdient nach verschiedener Richtung hin ein sorgfältiges Studium. Die Oxydationsproducte zumal dürften erhebliches Interesse bieten. Ich habe bisher nur wenige Versuche

[1]) Ador und Rilliet, diese Berichte XII, S. 829.

mit dem Körper angestellt. Oxydationsmittel wirken nur langsam ein, dagegen wird der Kohlenwasserstoff von Brom mit Leichtigkeit angegriffen. Ich hatte zunächst gehofft, ein Additionsproduct

$$C_{12}H_{18}Br_6 = C_6(CH_3)_6Br_6$$

zu erhalten, allein beim Zusammentreffen von Brom, sei es mit dem Kohlenwasserstoff selbst, sei es mit einer Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff, entwickeln sich alsbald Ströme von Bromwasserstoffsäure. Behufs Darstellung des Bromkörpers wurde der Kohlenwasserstoff in geschlossenem Rohre einige Stunden mit einem Ueberschuss von Brom auf 100° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Broms blieb die neue Verbindung als krystallinische Materie zurück, welche sich selbst in siedendem Alkohol fast unlöslich erwies. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol zeigte sie den Schmelzpunkt 227°, welcher sich auch durch erneute Behandlung mit Brom nicht mehr änderte. Die Analyse des Körpers weist unzweideutig auf ein Substitutionsproduct mit 6 Atomen Brom hin. Im Kohlenstoff- und Bromgehalt weichen Substitutions- und Additionsproduct nur wenig von einander ab; der Wasserstoff aber ist charakteristisch.

	$C_{12}H_{12}Br_3$	$C_{12}H_{18}Br_6$	Versuch		
Kohlenstoff	22.64	22.43	23.51	—	—
Wasserstoff	1.88	2.81	2.13	—	—
Brom	75.48	74.76	—	74.93	75.43
	100.00	100.00			

Dass die Kohlenstoffbestimmung einer so bromreichen Substanz etwas zu hoch ausgefallen ist, kann nicht befremden.

Es muss begreiflich für den Augenblick dahingestellt bleiben, in welcher Weise die Bromatome in den Methylgruppen vertheilt sind. Es könnte ein Bromatom in eine jede der sechs Methylgruppen eingetreten sein, oder aber es könnten zwei Methylgruppen vollständig bromirt worden sein. Hier ist noch Raum für mancherlei Untersuchungen.

Schliesslich sei es mir gestattet, Hrn. Dr. Walther Wolff für seine thatkräftige Hülfe bei Durchführung dieser Versuche meinen besten Dank zu sagen.

---

429. A. W. Hofmann: Ueber Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXVII; vorgetragen vom Verfasser.)

Gelegentlich meiner bereits vor vielen Jahren veröffentlichten Untersuchungen über die Phosphorbasen habe ich die tertiären Phosphine, zumal das Triäthylphosphin, als sehr empfindliche Reagentien

auf Schwefelkohlenstoff gekennzeichnet[1]). Später nach der interessanten Entdeckung des Kohlenoxysulfids von v. Than bin ich noch einmal auf diese Frage zurück gekommen, indem ich zeigte, dass dieses Gas keine Wirkung auf den Schwefelkohlenstoff ausübt, und dass man sich daher des Triäthylphosphins für die Entfernung der letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff, welcher sich bei der Behandlung von Schwefelcyankalium mit Säuren neben dem Kohlenoxysulfid stets in kleiner Menge bildet, mit Vortheil bedienen kann.[2])

Durch eine gerichtliche Expertise ist die Erinnerung an diese Untersuchungen früherer Jahre in den letzten Wochen wieder aufgefrischt worden.

Die bekannte Grosshandlung Schimmel & Co. in Leipzig hatte von einer russischen Firma einen erheblichen Posten Senföl bezogen, welches zweifellos mit Schwefelkohlenstoff verfälscht war. Beim Oeffnen der Flaschen waren die Stöpsel mit Gewalt aus den Mündungen geschleudert worden, ausserdem war von den verschiedensten Sachverständigen der Schwefelkohlenstoff als solcher aus dem Oele abdestillirt und identificirt worden. Angesichts dieser Ergebnisse konnte die russische Firma das Vorhandensein von sehr erheblichen Mengen von Schwefelkohlenstoff in dem von ihr gelieferten Senföle nicht mehr bestreiten; sie stellte nunmehr aber die Behauptung auf, dass der aufgefundene Schwefelkohlenstoff weit entfernt davon, in betrügerischer Absicht dem Senföl beigemischt worden zu sein, vielmehr als vollkommen normales Nebenproduct bei der Darstellung des Senföls auftrete. Dass das Auftreten erheblicher Mengen von Schwefelkohlenstoff bei der Darstellung des Senföls bisher der Beobachtung entgangen sei, könne nur durch den Umstand erklärt werden, dass man in Russland eine besondere Sinapisvarietät, nämlich *sinapis juncea* zur Darstellung des Senföls benutze, während in Deutschland, überhaupt im übrigen Europa *sinapis nigra* zur Verwendung komme.

Von dem Richter aufgefordert, meine Meinung bezüglich dieser Darlegung auszusprechen, nahm ich keinen Anstand zu erklären, dass ich das Vorkommen erheblicher Mengen von Schwefelkohlenstoff im natürlichen Senföle für unwahrscheinlich halte, liess indessen auch nicht unerwähnt, dass ich directe Versuche in dieser Beziehung bisher nicht angestellt habe, dass mir namentlich das russische Senföl (aus *sinapis juncea*) bisher ganz unbekannt geblieben sei.

Gelegenheit, die angedeuteten Versuche anzustellen, wurde mir alsbald von der Firma Schimmel & Co. in erwünschter Weise geboten. In den Werkstätten dieses Hauses war zunächst aus russischem Senfsamen von *sinapis juncea*, über dessen Ursprung

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, S. 85.
[2]) Hofmann, diese Berichte II, 78.

kein Zweifel obwalten konnte, in Gegenwart von Sachverständigen, unter denen ich Hrn. Prof. Stohmann in Leipzig und Hrn. Dr. Jul. Bertram, den Chemiker des genannten Hauses, anführen darf, in gewöhnlicher Weise dargestellt worden. Von diesem Präparat wurden mir 200 g zur Untersuchung übersendet. Das Oel zeigte alle Eigenschaften, namentlich den Siedepunkt des normalen Senföls; bei der Destillation von 25 bis 30 g stieg derselbe unmittelbar auf 150°. Mittheilungen zufolge, welche mir gleichzeitig zugingen, sollte sich in diesem Oele nach dem gewöhnlichen Verfahren kein Schwefelkohlenstoff nachweisen lassen. Dieses Verfahren beruht auf der Ueberführung des Schwefelkohlenstoffs in xanthogensaures Alkali, aus welchem das charakteristisch gelbe Kupferxanthogenat dargestellt wird, ein Verfahren, welches noch neuerdings von E. Luck [1]) empfohlen worden ist. Man soll die schwefelkohlenstoffhaltige Flüssigkeit, durch Abdestilliren der zu untersuchenden Probe erhalten, mit absolutem Alkohol mischen, alkoholisches Kali zusetzen und zum Sieden erhitzen. Die Lösung wird alsdann mit Essigsäure versetzt und mit Kupfersulfat gefällt.

Hat man es mit nur einigermaassen erheblichen Mengen von Schwefelkohlenstoff zu thun, so ist die Xanthogenatreaction in hohem Grade charakteristisch. Nach Luck soll sie in der That so empfindlich sein, dass es genüge, ½—1 ccm. eines zu prüfenden, 4—6 pCt. Schwefelkohlenstoff haltenden Oels im Wasserbad zu destilliren und das durch eine geeignete Kühlvorrichtung condensirte Destillat in der angegebenen Weise zu behandeln. Als man das beschriebene Verfahren auf das Senföl aus *sinapis juncea* anwendete, konnte in der That Schwefelkohlenstoff nicht nachgewiesen werden.

Eine geringe Modification des Versuches gestattete aber alsbald die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs mit Leichtigkeit zu erkennen. Zu dem Ende wurde ein Ballon mit etwa 50 g des zu prüfenden Senföls in ein Wasserbad gestellt, der Hals desselben mit einem Entbindungsrohre versehen, dessen Mündung in alkoholisches Kali eintauchte, und alsdann durch beide Flüssigkeiten ein langsamer Luftstrom geleitet. Schon nach wenigen Stunden entstand auf Zusatz von Essigsäure und Kupfersulfat ein intensiv gelber Niederschlag, wodurch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in dem Oel aus *sinapis juncea* unzweifelhaft nachgewiesen war. Es wurde nun versucht, nach diesem Verfahren den Schwefelkohlenstoff auch quantitativ zu bestimmen. Diese Versuche sind aber an der Schwierigkeit gescheitert, das Kupferxanthogenat zu trocknen. Bei 100° schwärzt sich dasselbe sofort, aber auch *in vacuo* entwickelten sich fortwährend acride Dämpfe; es liess sich kein constantes Gewicht erzielen. Wie empfindlich die Reaction

[1]) E. Luck, Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. XI, S. 410.

aber ist, erhellt aus dem Umstande, dass in absolut reinem Senföl, dem man absichtlich $\frac{1}{4}$ pCt. Schwefelkohlenstoff zugesetzt hatte, da Schwefelkohlenstoff durch die angeführte Behandlung mit vollkommener Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in der Form von Kupferxanthogenat bietet, warf sich die Frage auf, ob diese Bestimmung mit Hülfe des Triäthylphosphins ausgeführt werden könne.

Es hat sich denn auch alsbald gezeigt, dass diese Methode vollkommen brauchbare Ergebnisse liefert. Man stellt den Versuch zweckmässig in der Weise an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit — in dem vorliegenden Falle das Senföl — in einer tubulirten Retorte im Wasserbade erhitzt. Die Retorte steht mit Kühler und Vorlage in Verbindung, und an diese reihen sich drei weite Probirröhren, welche zunächst Natronlauge, und auf dieser schwimmend, eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten. Nun wird ein Strom trockner Kohlensäure durch das erwärmte Senföl geleitet, welcher den ganzen Apparat durchströmt. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so färbt sich schon nach kurzer Frist die Triäthylphosphinlösung in dem der Vorlage nächsten Probirrohre rosenroth und bald erscheinen auch die schönen morgenrothen Prismen der Verbindung

$$(C_2H_5)_3PCS_2.$$

Man setzt nun den Versuch mehrere Stunden lang fort. Sollte sich die Röthung in dem dritten Rohre zeigen, so ist dies ein Zeichen, dass das Triäthylphosphin in den vorhergehenden verbraucht ist, und man muss dann den Process unterbrechen, um diese dritte Röhre direct mit der Vorlage zu verbinden und die beiden anderen von Neuem mit Triäthylphosphinlösung zu beschicken. Schliesslich wird die ganze Menge der ausgeschiedenen Krystalle auf einem gewogenen Filter gesammelt, *in vacuo* getrocknet und auf die Wage gebracht. 100 Gew. Th. dieses Niederschlags entsprechen 39.1 Th. Schwefelkohlenstoff. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass man den Schwefelkohlenstoff aus der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht durch einen Luftstrom austreiben darf, da dieselbe die Phosphorbase schnell zu Triäthylphosphynoxyd oxydiren würde. Man könnte zu dem Ende jedes Gas wählen, welches keinen freien Sauerstoff enthält; die Kohlensäure verdient aber den Vorzug, weil sie schnell von Natronlauge absorbirt wird, wodurch die Vereinigung des in ihr diffundirten Schwefelkohlenstoffgases mit dem Phosphorkörper erleichtert wird.

Um die Verwendbarkeit der Methode für quantitative Bestimmungen festzustellen, wurden 150 g Senföl, aus dem jede Spur von Schwefelkohlenstoff ausgetrieben worden war, 0.7782 g d. h. 0.518 pCt. Schwefelkohlenstoff zugefügt. Nach mehrstündigem Durchleiten von Kohlensäure wurden 2.1315 g der *in vacuo* getrockneten Triäthylphosphin-

verbindung erhalten, entsprechend 0.8349 g = 0.556 pCt. Schwefelkohlenstoff.

Bestimmung der Schwefelkolenstoffgehaltes im Senföl aus *sinapis juncea.*

I. 100 g Senföl lieferten 1.0431 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend 0.4086 g = 0.41 pCt. Schwefelkohlenstoff.

II. 70 g Senföl lieferten 0.6592 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend 0.2582 g = 0.37 pCt. Schwefelkohlenstoff.

Die unzweifelhafte Gegenwart kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff in dem Oel aus *sinapis juncea* legte die Frage nahe, ob wohl auch in dem Senföl aus *sinapis nigra* und vielleicht auch in dem künslichen Senföl Schwefelkohlenstoff enthalten sein möge. Der Versuch hat diese Frage bejahend entschieden. Die Probe Senföl aus *sinapis nigra* war in den Werkstätten der Firma Schimmel & Co., das künstliche Senföl in dem Laboratorium von C. A. F. Kahlbaum dargestellt.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffgehaltes im Senföl aus *sinapis nigra.*

I. 102 g Senföl lieferten 1.3208 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend 0.5174 g = 0.51 pCt. Schwefelkohlenstoff.

II. 120 g Senföl lieferten 1.7028 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend 0.6670 g = 0.56 pCt. Schwefelkohlenstoff.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffgehaltes im künstlichen Senföl, aus Jodallyl und Schwefelcyanammonium dargestellt.

100 g künstliches Senföl lieferten 0.8181 g Triäthylphosphinverbindung, entsprechend 0.32 g = 0.32 pCt. Schwefelkohlenstoff.

Aus den beschriebenen Versuchen, bei denen ich in dankenswerthester Weise von Hrn. Dr. M. Dennstedt unterstützt worden bin, erhellt, dass Senföle, aus so verschiedenen Quellen stammend, deren Aechtheit nicht bezweifelt werden konnte, minimale Mengen Schwefelkohlenstoff enthalten. Wie gelangt dieser Schwefelkohlenstoff in das Senföl? Bei Abwesenheit directer Versuche, deren Anstellung jenseits der mir gestellten Aufgabe lag, lassen sich nur Vermuthungen aussprechen. Die Untersuchungen von Sell und Proskauer [1]) haben nachgewiesen, dass sich das Phenylsenföl unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffs langsam in Schwefelkohlenstoff und Diphenylsulfoharnstoff verwandelt. Aehnlich verhält sich das Allylsenföl, obwohl der Uebergang nur sehr schwierig stattfindet. Die

[1]) Sell u. Proskauer; diese Berichte IX, 1266.

Schwefelkohlenstoffbildung konnte mittelst der Triäthylphosphinreaction noch eben nachgewiesen werden. Vielleicht zerlegen sich nun bei der Darstellung des Senföls unter dem Einflusse des Wasserdampfes kleine Mengen in Allylamin oder Derivate desselben (Diallylsulfoharnstoff) auf der einen und Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auf der anderen Seite, welch' letzterer alsdann die Bildung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff veranlassen könnte.

Das Auftreten von Schwefelkohlenstoff in Senföl ist schon mehrfach beobachtet worden. Man ist aber fast immer geneigt gewesen, in diesen Fällen eine absichtliche Verfälschung des Oeles anzunehmen. Indessen hat auch bereits E. Mylius [1]), der sich mit der Untersuchung des Senföls auf seine Beimischungen und Verunreinigungen noch jüngst erst sehr eingehend beschäftigt hat, darauf hingewiesen, dass man kaum annehmen könne, dass die erheblichen Mengen von Schwefelkohlenstoff, die er in künstlichem Senföl auffand, demselben absichtlich zugesetzt worden seien. Eine solche Annahme ist für die Senföle, welche Gegenstand der beschriebenen Versuche gewesen sind, ganz und gar ausgeschlossen.

Es braucht schliesslich wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass man aus dem Auftreten minimaler Mengen von Schwefelkohlenstoff in unzweifelhaft ächtem Senföl aus *sinapis juncea* nicht etwa schliessen darf, dass auch das von dem Handlungshause Schimmel & Co. in Leipzig aus Russland bezogene Product, aus welchem reichliche Mengen von Schwefelkohlenstoff abgeschieden werden konnten, ein unverfälschtes Senföl gewesen sei. Der Verdacht bleibt nach wie vor bestehen, dass der Schwefelkohlenstoff diesem Senföl absichtlich beigemischt worden sei, und nur durch den Experimentalbeweis Seitens der russischen Fabrikanten, dass unter den besonderen Umständen, unter denen sie fabriciren, ein so reichliche Mengen Schwefelkohlenstoff haltendes Senföl entstehe, kann dieser Verdacht entkräftet werden.

Die erneute Beschäftigung mit der schönen Schwefelkohlenstoffverbindung des Triäthylphosphins hat mich veranlasst, auch wieder auf das Verhalten des Monoäthylphosphins zum Schwefelkohlenstoff zurückzukommen. Ich habe schon früher erwähnt, dass in diesem Falle nicht eine krystallinische Verbindung, sondern eine Flüssigkeit entsteht [2]). Diese bildet sich aber so langsam und schwierig, dass ich eine Untersuchung derselben bisher nicht habe vornehmen können. Vielleicht lässt sich dieselbe leichter mit Hülfe des Phosphorsulfochlorids gewinnen.

---

[1]) E. Mylius; Reichardt's Archiv f. Pharm. VII, 207.
[2]) Hofmann; diese Berichte, IV, 488.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die neuen Wasserstofflinien, die Spectra der weissen Fixsterne und die Dissociation des Calciums von H. W. Vogel (*Berl. Acad. Ber. 1880, 192*). Siehe *diese Berichte XIII, 274.*

Ueber die Verbrennungswärme organischer Verbindungen von C. v. Rechenberg (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 1*). Die Abhandlung enthält Bestimmungen der Verbrennungswärme einer grösseren Zahl organischer Substanzen mittelst der von Hohmann (vergl. *diese Berichte XII, 1012*) angegebenen calorimetrischen Methode. Doebner.

Ueber molekulare Erscheinungen am Zinn und Zink von C. Rammelsberg (*Berl. Acad. Ber. 1880, 225*). Das Zinn erscheint in drei Modificationen: als graues vom specifischen Gewicht 5.8; als viergliedrig krystallinisches vom specifischen Gewicht 7, wie es immer durch galvanische Fällung erhalten wird; und als zuvor geschmolzenes vom specifischen Gewicht 7.3. Die erste Modification geht beim Erwärmen auf circa 200° in die zweite und zuweilen unter nicht bekannten Umständen in die dritte Modification über. Die zweite wird weder durch Wärme noch durch Kälte verändert. Die dritte lässt sich durch Abkühlen unter 0° in die erste überführen; aber nicht jedes Zinn wird durch Kälte verändert. — In Betreff des Zinks bestätigt der Verfasser seine früheren Beobachtungen, dass rasch abgekühltes Zink sich einmal langsamer in Säuren löst, dann aber auch in hohem Grade spröde wird, gleichgiltig ob es vorher nur bis zum Schmelzen oder weit über die Schmelztemperatur erhitzt wurde, während nach Bolley die Verschiedenheit von der Temperatur beim Schmelzen und Ausgiessen herrührt. Das specifische Gewicht des verschieden behandelten Zinks fand der Verfasser immer gleich, in ziemlicher Uebereinstimmung mit den von Bolley angegebenen Zahlen. Das Zink erleidet somit keine molekulare Modification; durch den schnellen Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand wird nur die Sprödigkeit des Metalls erhöht und demselben eine gewisse Passivität ertheilt. Schotten.

Ueber die Zersetzung des Bariumsuperoxyds im Vacuum bei dunkler Rothgluth von M. Boussingault (*Ann. chim. phys. XIX, 464*). Es ist bekannt, dass der Baryt, welcher die Fähigkeit

besitzt, bei Rothgluth Sauerstoff aufzunehmen und denselben bei höherer Temperatur wieder abzugeben, nachdem er kurze Zeit diesem Zwecke gedient hat, wahrscheinlich durch molekulare Veränderungen seine Reaktionsfähigkeit verliert. Verfasser hat festgestellt, dass der Baryt schon bei ca. 450° beginnt, Sauerstoff zu absorbiren, und dass das entstandene Bariumsuperoxyd bei derselben Temperatur bereits anfängt, den Sauerstoff wieder abzugeben, wenn es in ein Vacuum versetzt wird. Der so nur auf dunkle Rothgluth erhitzte Baryt behält dauernd seine Reaktionsfähigkeit. Schotten.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Michigan von A. B. Prescott (*Amer. chem. soc. II, 27*).

1) Aluminate von Kalium und Natrium in Lösung. Um 1 ccm einer 10tel normalen Lösung von Aluminiumsalz zu fällen und den Niederschlag gerade wieder zu lösen, sind 8 ccm einer 10tel normalen Kaliumhydroxydlösung nöthig. Das lösliche Aluminat hat also unter diesen Bedingungen die Zusammensetzung $K_2Al_2O_4$. Bei dem Natriumaluminat findet genau dasselbe Verhältniss statt. Es entspricht der Zusammensetzung $Na_2Al_2O_4$.

2) Zinkoxyd in alkalischer Lösung. Versuche mit Zinkoxyd und Natrium-, Kalium- und Ammoniumhydroxyd zeigten, dass ein Ueberschuss des Alkalis nöthig war, den Niederschlag wieder zu lösen, dass derselbe aber mit Säure wieder neutralisirt werden konnte, bevor das Zinkoxyd wieder ausfiel. Bei 17° bedarf 1 ccm normalen Zinksulfats 8 ccm normalen Kaliumhydrats, um den Niederschlag zu lösen. Hierzu wurden 4 ccm normaler Säure zugesetzt, bevor derselbe wieder erschien. 4 ccm Kaliumhydrat halten folglich 1 ccm Zinksulfat in Lösung, diese enthält also die Verbindung K_2O, ZnO.

$$ZnSO_4 + 8KOH = K_2O, ZnO + 4KOH + 4K_2SO_4 + 2H_2O.$$

$$K_2O, ZnO + 4KOH + 2H_2SO_4 = K_2O, ZnO + 2K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Die Lösung mit dem Ueberschuss des Alkalis wird durch Zugabe der 12fachen Menge Wassers gefällt. 16.5 Kaliumhydrat in 1 L ist die schwächste Lösung, welche den Niederschlag mit normalem Zinksulfat überhaupt wieder auflösen kann. Eine Verdünnung bis zur Normallösung ändert die Lösungsfähigkeit nicht, bei weiterer Verdünnung nimmt dieselbe rasch ab. Diese Angaben gelten für eine Temperatur von 17°. Bei 50° ist etwa die 3fache Menge des Kaliumhydrats zur Lösung des Niederschlags nöthig. Natriumhydrat verhält sich analog. Man bedarf zur Lösung des Niederschlags eines geringeren Ueberschusses. Dieselbe wird durch das 10fache Volum Wasser wieder gefällt. Versuche mit Ammoniak ergeben die Verbindung $(NH_4)_2(O)_2ZnO$. Die Lösung wird durch das 9fache Wasservolum gefällt. Bei 50° ist zur Wiederlösung des Niederschlags nicht mehr des Ammoniaks nöthig als bei 17° (Unterschied von den fixen Alkalien). Auch ist ein ge-

ringerer Ueberschuss des Ammoniaks zur Lösung des Niederschlags erforderlich.

3) Silberammoniumoxyd in Lösung. Zur Lösung eines Silbersalzes sind nahezu 2 Moleküle Ammoniumhydrat bei den verschiedenen Temperaturen und Concentrationen erforderlich. Vernachlässigt man den allerdings unbekannten Einfluss des Ammoniumnitrats, so wird der Vorgang etwa durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2\,AgNO_3 + 4\,NH_4OH = (NH_3Ag)_2O + 2NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

Will.

Notiz über antimonhaltigen Braunstein von R. Reiusch (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 111*). Verf. constatirte in einem Braunstein von unbekannter Herkunft einen Antimongehalt.

Analyse eines Thorit-ähnlichen Minerals von P. Collier (*Amer. chem. soc. II, 73*). Der Verfasser hat ein neues Mineral aus der Champlain-Eisen-Region (der genaue Fundort ist nicht bekannt) analysirt. Es hat grosse Aehnlichkeit mit dem Thorit, zeigt aber einen Urangehalt von 9.96 pCt. Ur_2O_3 neben 52 pCt. ThO. Die physikalischen Eigenschaften und die Methode der Analyse des Minerals, das Urano-Thorit genannt wurde, sind genau beschrieben. Will.

Zur Kenntniss einiger Ultramarinverbindungen von K. Heumann (*Ann. Chem. 203, 274*). Verfasser nimmt für reinstes Ultramarinblau die Zusammensetzung $2Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2S_2$ an und stellt sie in Beziehung mit der des Hauyns, $2Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2SO_2$, welcher durch Glühen im Wasserstoffstrom in weisses Ultramarin, $2Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2S$, übergeht. Pinner.

Einwirkung des Chlors auf Chromsesquioxyd von H. Moissan (*Compt. rend. 90, 1357*). Stark erhitztes Chromoxyd wird von Chlor bei der Temperatur des siedenden Schwefels nicht angegriffen, dagegen entsteht aus Chromoxydhydrat bei derselben Temperatur Chlorchromsäure CrO_2Cl_2. Ebenso erzeugt mit nicht erhitztem Chromoxyd bei 445° feuchtes Chlor Chlorchromsäure. Das Chromhydrat hält nämlich bei 440° noch 5—10 pCt. Wasser zurück und es ist der Sauerstoff des Wassers, welcher die Oxydation des Chromoxyds bewirkt. In ähnlicher Weise wie Chlor wirkt Sauerstoff. Nicht stark erhitztes Chromoxyd vermehrt im Sauerstoffstrom bei 440° sein Gewicht und liefert einen grauschwarzen Körper, dessen Zusammensetzung annähernd CrO_2 ist und der mit Salzsäure Chlor entwickelt. Pinner.

Ueber ein neues Aluminiumsulfat (anderthalb basisches Aluminiumsulfat) von P. Marguerite (*Compt. rend. 90. 1354*). Durch Erhitzen von Ammoniakalaun, auch durch sorgfältiges Erhitzen von gewöhnlichem Alaun, durch Behandeln von neutralem Aluminiumsulfat mit Zink und durch Auflösen der genau berechneten Menge

Aluminiumhydrat in Aluminiumsulfat entsteht das neue Salfat $Al_2O_3 . 2SO_3 . 12H_2O$, welches in gut ausgebildeten Rhomboëdern krystallisirt und sich leicht in Wasser löst. Eine gesättigte Lösung enthält bei 15° circa 45 pCt. Salz. Pinner.

Ueber das colloïdale Eisenoxyd von L. Magnier de la Source (*Compt. rend. 90, 1352*). Verf. hat eine Anzahl Proben von Ferrum dialysatum untersucht und darin wechselnde Mengen von Eisenoxyd gefunden; von $12Fe_2O_3$ bis $30Fe_2O_3$ auf $1Fe_2Cl_6$. Dasselbe war also in letzterem Falle wie das Graham'sche Präparat zusammengesetzt. Bei lange fortgesetzter Dialyse verliert es immer mehr Eisenchlorid (schliesslich wurde ein Präparat $116Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$ erhalten, welches noch Spuren von Chlor durch die Membran passiren liess) und Verfasser hält es daher für erwiesen, dass das Eisenoxydhydrat für sich allein in Lösung erhalten werden kann. Beim Verdunstenlassen im Vacuum bei 15—18° hinterbleibt normales Eisenoxydhydrat $2Fe_2O_3 . 3H_2O$ neben $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$. Pinner.

Beiträge zur Charakteristik der alkalischen Erden und des Zinkoxyds von G. Brügelmann (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 283*). Schon in früheren Arbeiten (*Annal. Phys. Chem. N. F. 2. 466, 4, 277, 283*) hat der Verfasser nachgewiesen, dass die Oxyde des Calciums, Strontiums, Bariums und Zinks durch Erhitzen der salpetersauren Salze in krystallisirter Form gewonnen werden. Dieselben Oxyde sind unter Beifügung der Magnesia aus verschiedenem Ausgangsmaterial, aus den Hydraten, Carbonaten und Nitraten dargestellt worden und in Beziehung auf specifisches Gewicht und Krystallisations-Fähigkeit untersucht worden.

Der Kalk aus dem Hydrate und Carbonate ist amorph, aus dem Nitrate regulär, krystallisirt in Würfeln. Beide Formen haben das specifische Gewicht = 3.25.

Der Strontian aus dem Hydrate oder Carbonate amorph, specifisches Gewicht 4.51, aus dem Nitrate regulär, krystallisirt in Würfeln, specifisches Gewicht = 4.75.

Der Baryt aus dem Hydrate in optisch 1 oder 2 axigen Krystallen, spec. Gew. 5.32, aus dem Nitrate regulär, krystallisirt in Würfeln, spec. Gew. 5.72.

Die Magnesia stets amorph, spec. Gew. 3.42.

Das Zinkoxyd aus dem Hydrate und Carbonate amorph, spec. Gew. 5.47, aus dem Nitrate in hexagonalen Pyramiden, spec. Gew. 5.78.

Will.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der Dichloracrylsäure v. O. Wallach (*Ann. Chem. 203, 83*) ist bereits in diesen Berichten mitgetheilt. Pinner.

Ueber einige Zersetzungen der Mesoxalsäure v. C. Böttinger (*Ann. Chem. 203, 138*) ist bereits mitgetheilt. Pinner.

Die chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen das Licht fortzupflanzen v. J. W. Brühl (*zweiter Theil Ann. Chem. 203, 1, dritter Theil das. S. 255, Nachtrag S. 363*) ist im Auszuge vom Verfasser in diesen Berichten mitgetheilt. Pinner.

Ueber Diphenylbenzole v. H. Schmidt und G. Schultz (*Ann. Chem. 203, 118*) ist im Wesentlichen in diesen Berichten bereits mitgetheilt. Pinner.

Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper v. Bronislaus Radziszewski (*Ann. Chem. 203, 305*). Verfasser hat seine Untersuchungen über das Leuchten organischer Körper (vergl. *diese Berichte X, 70, 321, 493*) fortgesetzt und gefunden, dass ausser Lophin die Alkohole der Fettreihe von Amylalkohol aufwärts, Aldehyde und deren Ammoniakverbindungen, Oelsäure und andere ungesättigte Fettsäuren, deren Salze und Glyceride, ferner die ätherischen Oele u. s. w. bei Gegenwart von Kaliumhydrat, ferner bei Gegenwart von tetrasubstituirtem Ammoniumhydrat, von Cholin und Neurin im Dunkeln leuchten, wenn sie vorher dem Licht und der Luft ausgesetzt gewesen. Das Leuchten beruht auf Oxydation der leuchtenden Körper und tritt bei verschieden hoher Temperatur ein. Verfasser erklärt das Leuchten dadurch, dass Ozon bei der langsamen Oxydation zunächst entsteht und dieses so energisch weiter oxydire, dass einzelne Moleküle der leuchtenden Substanz bis zum Glühen erhitzt werden. Das Leuchten organisirter Körper hält Verfasser für vollkommen identisch mit dem Leuchten organischer Verbindungen. Pinner.

Ueber eine Verbindung des Allylalkohols mit Baryt von C. Vincent und Delachanal (*Compt. rend. 90, 1360*). Trockener Allylalkohol erwärmt sich stark mit Aetzbaryt und beim Abdampfen der vom überschüssigen Baryt getrennten Flüssigkeit hinterbleibt die Verbindung, $2\,C_3H_6O\,.\,BaO$, in mikroskopischen Krystallen. Diese Verbindung ist äusserst leicht in Allylalkohol löslich und bewirkt zugleich die Löslichkeit von Barythydrat, so dass der Baryumgehalt der Krystalle stets zu hoch gefunden wird. Bei gewöhnlicher Temperatur trocknet ihre allylalkoholische Lösung zu einer amorphen Masse ein und oberhalb 100° zersetzt sie sich plötzlich unter Zurücklassung einer kohligen, sehr voluminösen Masse. Pinner.

Ueber die Aetherification der Bromwasserstoffsäure von A. Villiers (*Compt. rend. 90, 1488*). Verfasser hat die Geschwindigkeit der Aetherbildung aus Aethylalkohol und Bromwasserstoffsäure für $\frac{1}{2}$ HBr und $\frac{1}{10}$ HBr auf 1 Aeq. C_2H_6O bei gewöhnlicher Temperatur, bei 44° und bei 100° bestimmt. Bei 100° entsteht schon gewöhnlicher Aethyläther und complicirt die Reaktion. Gefunden wurde in Procenten ätherificirter Säure

bei gewöhnlicher Temperatur	für $\frac{1}{2}$ HBr : C_2H_6O	für $\frac{1}{10}$ HBr : C_2H_6O
nach 1 Tag	18.3	3.8
- 78 Tagen	60.0	34.1
- 406 -	67.2	49.0
- 657 -	68.0	52.5
bei 44° nach 150 Tagen	79.6	60.0
- 100° - 150 -	88.7	80.0.

Bei Verdünnung mit Wasser hört die Aetherification bald auf. So ist sie bei gewöhnlicher Temperatur für $\frac{1}{2}$ HBr + C_2H_6O + 5 H_2O nach 657 Tagen noch = 0, bei 44° = 4.0, bei 100° = 20.5, dagegen für $\frac{1}{10}$ HBr + C_2H_6O + 5 H_2O selbst bei 100° noch = 0.

Pinner.

Ueber die Aetherification der Jodwasserstoffsäure und der Chlorwasserstoffsäure von A. Villiers (*Compt. rend. 90, 1563*). Bei der Fortsetzung seiner Untersuchung über die ätherbildende Kraft der Halogenwasserstoffsäuren hat Verfasser gefunden, dass die Jodwasserstoffsäure viel schneller ätherificirt, wie die Bromwasserstoffsäure. In Procenten von der Säure berechnet, bildete sich Aether bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendung von

	$\frac{1}{2}$ HJ + 1 C_2H_6O	$\frac{1}{10}$ HJ + 1 C_2H_6O
sofort	33.8	0.3
nach 1 Tag	53.4	6.9
- 7 Tagen	69.1	19.9
- 78 -	71.4	—
- 404 -	71.4	59.5
- 657 -	—	61.0.

Die Grenzwerthe sind:

	Bei gew. Temp.	Bei 44°	Bei 100°
für $\frac{1}{2}$ HJ + C_2H_6O	71.4	—	94.2
- $\frac{1}{10}$ HJ + C_2H_6O	—	69.9	85.5.

Bei Gegenwart von Wasser sind die Grenzwerthe niedriger und zwar:

	Bei gew. Temp.	Bei 44°	Bei 100°
für $\frac{1}{2}$ HJ + C_2H_6O + H_2O	50.1	73.3	85.0
- - - + 5 H_2O	4.7	23.3	44.9
- $\frac{1}{10}$ HJ + C_2H_6O + H_2O	4.0	15.6	27.3
- - + 5 H_2O	0	4.5	9.3.

Bei Anwendung von Salzsäure wurden folgende Werthe gefunden:

	Bei gewöhnlicher Temperat. $\frac{1}{2}HCl + C_2H_6^2O$	$\frac{1}{10}HCl + C_2H_6O$
nach 1 Tag	Spuren	Spuren
- 8 Tagen	1.3	1.1
- 118 -	9.4	3.5
- 344 -	31.6	16.9
- 600 -	40.9	23.8
- 852 -	44.4	27.0.

Bei 100° dagegen wird die Grenze schon nach 24 Stunden erreicht. Bei Gegenwart von Wasser wurden folgende Werthe gefunden:

	Bei gewöhnl. Temp. nach 719 Tagen	Bei 44° nach 221 Tagen	Bei 100° Grenzwerth
für $\frac{1}{2}HCl + C_2H_6O$	42.5	74.3	93.3
- · $+ \frac{1}{4}H_2O$	28.5	66.8	89.1
- · $+ \frac{1}{2}H_2O$	19.6	58.9	86.0
- · $+ H_2O$	7.9	45.2	79.9
- · $+ 2H_2O$	0	24.3	68.2
- · $+ 5H_2O$	0	—	34.3
- · $+ 15H_2O$	0	0	0
- $\frac{1}{10}HCl + C_2H_6O$	26.3	73.4	96.7
- · $+ \frac{1}{4}H_2O$	0	24.5	83.6
- · $+ H_2O$	0	—	49.1
- · $+ 2\frac{1}{2}H_2O$	0	0	20.3
- · $+ 5H_2O$	0	0	0.

Pinner.

Ueber ein Hydrat des Jodmethyls von de Forcrand (*Compt. rend. 90, 1491*). Wenn man Jodmethyl an gewöhnlicher Luft auf Fliesspapier verdunsten lässt, so bilden sich Krystalle, die nach Verflüchtigung des Jodmethyls ein Wassertröpfchen zurücklassen. Diese Krystalle sind nach der Analyse ein Hydrat des Jodmethyls, $2CH_3J + H_2O$, bilden sich bei sehr niederer Temperatur und schmelzen bei -4^0. Analoge Hydrate kann man erhalten mit Chloroform, Bromäthyl und Jodäthyl. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Brom- und Jodmethyl auf Methylamin von E. Duvillier und A. Buisine (*Compt. rend. 90, 1426*). Verfasser haben beim Erhitzen von Methylamin mit Brom- und Jodmethyl fast lediglich Tetramethylammoniumsalz erhalten. Pinner.

Ueber ein Bromderivat des Nicotins von A. Cahours und A. Etard (*Compt. rend. 90, 1315*). Auf Zusatz von Brom (4 Atome) zur Lösung von Nicotin in 50 Theilen Wasser entsteht ein gelber, flockiger, harziger Niederschlag, der beim Erwärmen des Wassers auf 65—70° zum grossen Theil sich löst und beim Erkalten in Nadeln

von der Farbe des Kaliumbichromats ausscheidet. Diese Nadeln verlieren beim Erhitzen Brom und Bromwasserstoff, verkohlen dann, lösen sich in warmem Wasser, verlieren aber oberhalb 70° Brom und besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2Br_4$. In mässig concentrirter Bromwasserstoffsäure lösen sie sich und lassen ein weniger roth gefärbtes Produkt sich wieder abscheiden, anscheinend das Bromhydrat des Nicotintetrabromids, welches nach Ansicht der Verfasser auch die von Huber (*Ann. Chem. 131, 257*) auf Zusatz von Brom zur ätherischen Nicotinlösung erhaltene Verbindung zu sein scheint. Durch Pottaschelösung wird das Tetrabromid tiefgreifend zersetzt. Pinner.

Ueber eine Schwefel enthaltende Acetonbasis von W. Heintz (*Ann. Chem. 203, 236*). Bei der Darstellung von Triacetondiamin unter Mitwirkung von Schwefelkohlenstoff wurde nach Entfernung der Basen als Oxalate eine Mutterlauge erhalten, die beim starken Abkühlen ein leicht zersetzliches Salz, $C_6H_{12}N_2SO_3$, abschied. Aus diesem Salz wurde ein Platindoppelsalz der Zusammensetzung $(C_3H_8N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$ gewonnen. Pinner.

Triacetondiamin von W. Heintz (*Ann. Chem. 203, 336*). Bei fortgesetzter Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton, wobei wie Verf. früher gefunden hat, nicht Acetonin entsteht, ist es gelungen, eine weitere Acetonbase zu isoliren, die wegen der Unlöslichkeit ihres sauren Oxalats in Weingeist leicht von Diacetonamin etc. befreit werden kann. Diese Base, das Triacetondiamin, $C_9H_{20}N_2O$, entsteht auch in geringer Menge bei Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff und ist in freiem Zustande eine dicke, leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit. Das saure Oxalat, $C_9H_{20}N_2O \cdot 2C_2H_2O_4H_2O$, bildet farblose, monosymmetrische Prismen, ist leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether löslich und schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Das neutrale Oxalat, $C_9H_{20}N_2O \cdot C_2H_2O_4$, ist leichter in Wasser löslich als das saure, fast unlöslich in Weingeist und krystallisirt in zarten, flachen Nadeln. Das Chlorhydrat scheidet sich beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung allmählich in grossen, farblosen Prismen aus. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Salmiak und das Chlorhydrat des Triacetonamins.

Pinner.

Ueber die Zersetzung der Brommethacrylsäure durch Aetzkali von A. R. Friedrich (*Ann. Chem. 203, 351*). Bei der Darstellung der Brommethacrylsäure aus Citradibrombrenzweinsäure entsteht in geringer Menge Propionaldehyd. Das Kaliumsalz der Brommethacrylsäure wird beim Erhitzen in wässeriger oder weingeistiger Lösung auf 160—170° zersetzt unter Bildung von Bromkalium, Allylen, Grubengas und Essigsäure. Pinner.

Ueberführung des Amylens und des Valerylens in Cymol und Benzolkohlenwasserstoffe von G. Bouchardat (*Compt. rend. 90, 1560*). Verf. hat 8 kg constant siedenden Gährungsamylalkohol mittelst Chlorzink in Amylen übergeführt und gefunden, dass das Amylen stets Amylwasserstoff, C_5H_{12}, bei 32° siedend, enthält, dass ferner die niedrig siedenden Antheile (20—25°) nicht aus isomerem Amylen bestehen, sondern ihre Flüchtigkeit beträchtlichen Beimengungen von Aethylen, Propylen und Butylen verdanken und dass das reine Amylen bei 42° siedet. Dieses Amylen wurde in Amylenbromid, Bromamylen und dann in Valerylen verwandelt. Das rohe Valerylen wurde dann durch Hitze in Divalerylen, $C_{10}H_{16}$, polymerisirt, die zwischen 170—190° siedenden Antheile in zwei Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 2 Atomen Brom versetzt, dann das entstandene Bromid erst durch Erhitzen, schliesslich zur Vollendung der Reaktion durch weingeistige Kalilauge zersetzt. Von den so erhaltenen Kohlenwasserstoffen wurde der zwischen 170—190° siedende Antheil mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, um das der Reaktion entgangene Divalerylen zu verharzen. Bei der Destillation des von der Schwefelsäure nicht veränderten Antheils wurde ein Kohlenwasserstoff, bei 170—185° siedend, erhalten, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ besass und durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfonsäure und dann in deren Bariumsalz übergeführt wurde. Es entstanden zwei Bariumsalze, die durch ihre verschiedene Wasserlöslichkeit von einander getrennt sich als cymolsulfonsaures und mesitylensulfonsaures Salz erwiesen. Pinner.

Ueber zwei Azodisulfobenzolsäuren von H. v. Reiche (*Ann. Chem. 203, 64*). Die beiden von Heintzelmann dargestellten Nitrodisulfobenzolsäuren wurden als Baryumsalze mit Zinkstaub gekocht und so die beiden Azoderivate gewonnen. α-Azodisulfobenzolsäure, $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12}$, hinterbleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als dunkler Syrup, der über Schwefelsäure krystallinisch wird und dann an der Luft schnell wieder zerfliesst. Das Kaliumsalz enthält $3\,H_2O$, wird bei 200° wasserfrei, bräunt sich bei 240° und bläht sich bei 260° auf. Das Ammoniumsalz ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. Das Baryumsalz bildet feine weisse Nadeln mit $5\,H_2O$, die erst bei 220° wasserfrei werden. Das Bleisalz ist ein leicht lösliches krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf 120° entsteht ein ziegelrother amorpher Körper, der aus Benzol in braunen Körnern sich abscheidet, bei 260° ohne zu schmelzen sich zersetzt und vielleicht das Chlorid ist. Durch Ammoniak wird derselbe in ein gelbliches, schwer lösliches Pulver verwandelt, welches bei 260° sich ebenfalls zersetzt. Durch Zinnchlorür scheint die Azoverbindung in die Hydrazosäure überzugehen, deren neutrales Kalium-

salz 2 H_2O, deren saures Kaliumsalz 2½ H_2O, deren Baryumsalz anscheinend 7½ H_2O und deren Bleisalz 4 H_2O enthält. Alle Salze sind leicht in Wasser löslich. Durch salpetrige Säure wird sie in Metadisulfobenzolsäure übergeführt. Die β-Azodisulfobenzolsäure bildet ein Kaliumsalz mit 3 H_2O und ein Baryumsalz mit 4 H_2O. Das Chlorid bildet bereits bei 58° schmelzende Nadeln, das Amid feine weisse, bei 222° schmelzende Nadeln. Die aus ihr mittelst Zinnchlorür dargestellte Hydrazosäure bildet ein leicht lösliches Kalium- und Baryumsalz und wird durch salpetrige Säure in die Diazoverbindung übergeführt. Das Kaliumsalz der letzteren, $C_6H_3 . SO_3K_1 <^{SO_3}_{N_2}>$, ist ein graues, durch warmes Wasser sich zersetzendes Pulver. Pinner.

Ueber zwei Azosulfotoluolsäuren von A. T. Neale (*Ann. Chem. 203, 73*). Azosulfotoluolsäure aus o-Nitroparasulfotoluolsäure durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge dargestellt, krystallisirt mit 7½ H_2O in langen, rosenrothen, glänzenden Prismen, verkohlt bei 180° und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Das Kaliumsalz, $C_{14}H_{12}K_2N_2S_2O_6 + 2½ H_2O$, bildet rothe, schwer in kaltem Wasser lösliche Prismen, das Baryumsalz enthält 4 H_2O und bildet sehr schwer lösliche, rothe Prismen, das Calciumsalz mit 5 H_2O ziemlich leicht lösliche, rothe Krystalle, das Bleisalz mit 4 H_2O feine rothe, schwer lösliche Prismen. Das Chlorür krystallisirt aus Benzol mit 2 C_6H_6 in langen, feinen, rothen, schnell verwitternden Prismen, ist sehr schwer in Aether löslich und schmilzt bei 220°. Das Amid ist nicht ganz rein erhalten worden. Die Hydrazotoluolsulfonsäure, $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6 + 2½ H_2O$, aus der Azosäure mittelst Zinnchlorür erhalten, ist ein weisses, sehr schwer lösliches Krystallpulver, das allmählich an der Luft und namentlich in alkalischer Lösung unter Rothfärbung in die Azosäure sich zurückverwandelt. Das Kaliumsalz bildet wasserfreie, leicht lösliche Krystalle, das Baryumsalz mit 5 H_2O durchsichtige, farblose, verwitternde, sehr leicht lösliche Krystalle, das Calciumsalz mit 3½ H_2O leicht lösliche, verwitternde, wasserhelle, monosymmetrische Prismen, das Bleisalz mit 2½ H_2O leicht lösliche, kleine, harte Krystalle. Das Chlorür konnte nicht gewonnen werden. Bei der Darstellung der Azosäure wurde die Nitrosäure einmal bis zur Entfärbung gekocht und dadurch als Hauptprodukt die Amidotoluolsulfonsäure erhalten. Die zweite Azosulfotoluolsäure, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 + 7½ H$, aus der p-Nitroorthosulfotoluolsäure gewonnen, krystallisirt in braunen, schlecht ausgebildeten Rhomboëdern, die bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen, bei 145° wasserfrei werden und bei 190° verkohlen. Das Kaliumsalz ist hellgelb und enthält 3 H_2O, das Baryumsalz mit 1 H_2O ist ein hell orangegelber Niederschlag, das Calciumsalz mit 3 H_2O bildet hellgelbe, leicht lösliche Krystalle, das Bleisalz mit 2 H_2O dunkelbraune, leicht lösliche

Krystalle, das Chlorür krystallisirt aus Benzol in tief roth gefärbten, bei 194° schmelzenden Krystallen, das Amid ist eine gelbe, bei 270° schmelzende, krystallinische Masse. Die Hydrazosäure konnte nicht dargestellt werden. Beim anhaltenden Kochen der Nitrotoluolsulfonsäure mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht die Amidosäure.

Pinner.

Beiträge zur Geschichte der Orcine: Betaorcinol und einige seiner Derivate von John Stenhouse und Charles und E. Groves (*Ann. Chem. 203, 285*). Verfasser haben jetzt die das Betaorcin, oder wie sie es nun nennen Betaorcinol, liefernde Flechtensäure isolirt und ausserdem das Betaorcinol selbst eingehender untersucht. Sorgfältig ausgesuchte *Usnea barbata* wurde mit 20 Theilen Wasser 16 Stunden lang aufgeweicht und mit einer aus $\frac{1}{10}$ Theil Kalk hergestellten dünnen Kalkmilch ausgezogen (die herausgenommene Flechte wird noch mehrmals mit kleineren Mengen dünner Kalkmilch behandelt), der Auszug mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag noch feucht am Rückflusskühler und bei sorgfältigster Vermeidung von Luftzutritt 3—4 Stunden mit 1 Theil Kalk und 40 Theilen Wasser gekocht, wodurch die Usninsäure in das unlösliche, basische Kalksalz, die sie begleitende Flechtensäure in Kohlensäure und Betaorcinol zersetzt wird, dann die Lösung durch ein Vacuumfilter in die zur Neutralisation des Kalks eben hinreichende Menge verdünnter Salzsäure hineinfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure stark angesäuert, wieder filtrirt, auf $\frac{1}{8}$ eingedampft, vom ausgeschiedenen Theer (der noch mit Wasser auszukochen ist) abgegossen und weiter verdampft. Das auskrystallisirte, unreine Betaorcinol wurde in 50 Theile heissem Benzol gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt.

Es schmilzt bei 163°, ist schwer in kaltem Wasser löslich, giebt mit Hypochloriten eine hellcarmoisinrothe, mit Ammoniak sehr schnell eine lichtrothe, beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und etwas Chloroform eine tiefrothe Färbung. Setzt man eine Lösung von Betaorcinol in 50 Theilen Wasser zu überschüssigem Chlorhydrat, so scheidet sich Tetrachlorbetaorcinol, $C_8H_6Cl_4O_2 = C_6(CH_3)_2Cl_2(OCl)_2$, aus, welches aus Petroleumäther in grossen, farblosen Prismen krystallisirt, bei 109° schmilzt und unlöslich im Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol ist. Beim Kochen mit mässig starker Jodwasserstoffsäure (15 pCt. Jod enthaltend) und etwas amorphem Phosphor wird es zu Dichlorbetaorcinol, $C_8H_8Cl_2O_2$, reducirt, welches lange, farblose, bei 142° schmelzende Nadeln bildet und in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. In ähnlicher Weise, aber viel langsamer, bildet sich beim Eintragen von Betaorcinol in überschüssiges Bromwasser Tetrabrombetaorcinol, $C_8H_6Br_4O_2$, welches in bei 101° schmelzenden, farblosen Prismen krystallisirt und leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Durch Jodwasserstoffsäure

wird es zu Dibrombetaorcinol, $C_8H_8Br_2O_2$, reducirt, es ist aber besser, diese Verbindung direct durch Eintragen von Betaorcinol in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom darzustellen, da bei Abwesenheit von Wasser selbst bei stark überschüssigem Brom sich nur das Dibromderivat bildet. Das beim Eindampfen erhaltene Dibrombetaorcinol krystallisirt aus Petroleumäther in langen, bei 155° schmelzenden Nadeln, die durch Bromwasser leicht in das Tetrabromprodukt übergeführt werden. Durch Einwirkung von Jod und Bleioxyd auf eine ätherische Lösung von Betaorcinol entsteht Monojodbetaorcinol, $C_8H_9JO_2$, und krystallisirt nach Verjagung des Aethers aus Petroleumäther in bei 93° schmelzenden Krystallen, die sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, spärlich in Wasser, leichter in verdünntem Weingeist sich lösen. Beim Eintragen einer wässerigen Lösung von Betaorcinol in mit Wasser verdünnte Nitrosylschwefelsäure scheidet sich Nitrosobetaorcinol, $C_8H_9NO_3$, als glänzend orangerother Niederschlag aus, der mässig in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich ist, daraus aber nicht leicht wieder krystallisirt erhalten werden kann. Aus heissem Eisessig, worin es sehr leicht löslich ist, krystallisirt es in kleinen rothen, glänzenden Prismen. Ein Nitrobetaorcin konnte nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen werden. Die Säure, welche das Betaorcin liefert und Barbatinsäure genannt wird, kommt nur in sehr geringer Menge neben der Usninsäure in Usnea barbata vor und ist in der Weise gewonnen worden, dass der mit Salzsäure aus dem Kalkauszuge der Flechte erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen mit 40 Theilen heissem Benzol digerirt und die filtrirte Lösung auf $\frac{1}{6}$ eingedampft wurde. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Aether (10 Theile) ausgezogen, die ätherische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Aether, welcher die Usninsäure nur spärlich löst, behandelt, zur Lösung das gleiche Volum Benzol gesetzt und nun der Aether und ein Theil des Benzols abdestillirt. Es schied sich nahezu reine Barbatinsäure aus, die aus Benzol umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_7$ besitzt, farblose Nadeln oder Blättchen bildet, bei 186° schmilzt und in höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlensäure und Betaorcin sich zersetzt. Sie ist wahrscheinlich Dimethylevernsäure und vielleicht identisch mit der von Hesse aus Usnea barbata gewonnenen Usnetinsäure. Pinner.

Ueber die Constitution des Phenanthrens von G. Schultz (*Ann. Chem. 203, 95*). Von der zum grossen Theil in diesen Berichten bereits kurz mitgetheilten Abhandlung ist Folgendes nachzutragen. Der Dimethyläther der Diphensäure krystallisirt in grossen glänzenden, bei 73.5° schmelzenden, monosymmetrischen Prismen. Das bei 157° schmelzende neben Benzidin bei der Destillation der Diamidodiphensäure mit Kalk entstehende Diamidofluoren (vergl. diese *Berichte XII, 235*)

entsteht auch bei der Reduktion des Dinitrofluorens, krystallisirt in meist bräunlich oder grau gefärbten Nadeln und liefert wie Benzidin ein schwer lösliches Sulfat, ferner eine in weissen Blättchen krystallisirende, oberhalb 250° sich zersetzende Diacetylverbindung, $C_{13}H_8(NHC_2H_3O)_2$. Beim Nitriren des Diphenylenketons mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht Mononitrodiphenylenketon, $C_{13}H_7NO_2O$, welches in gelben, bei 220° schmelzenden und leicht sublimirbaren Nadeln krystallisirt, während durch warme Salpetersäure Dinitrodiphenylenketon, $C_{13}H_6O(NO_2)_2$, sich bildet, welches dem Anthrachinon ähnliche bei 290° schmelzende Nadeln darstellt. Beim Nitriren der Diphensäure entsteht ausser der bekannten Dinitroverbindung eine Isodinitrodiphensäure, welche durch ihr sehr leicht lösliches Barytsalz von der isomeren Verbindung getrennt werden kann. Ferner entsteht bei der Darstellung des Dinitrophenanthrenchinons in beträchtlicher Menge eine leichter lösliche, nicht völlig rein darstellbare Substanz, welche bei der Oxydation die β-Dinitrodiphensäure liefert. Dieselbe ist sehr schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in feinen, bei 297° schmelzenden Nadeln. Ihr Baryumsalz enthält $4H_2O$, ihr Dimethyläther schmilzt bei 131—132°, der Methyläther der α-Säure bei 177—178°. Planer.

Darstellung des Indolins und seiner Verbindungen von E. Giraud (*Compt. rend. 90, 1429*). Das von Schützenberger entdeckte Indolin $C_{16}H_{14}N_2$ entsteht leicht bei mehrtägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf in sehr verdünnter Natronlauge gelöstes Flavindin, $C_{32}H_{24}N_4O_3$, und scheidet sich aus der Lösung als blassgelbes Pulver aus, das durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser oder durch Sublimation gereinigt werden kann. Durch Chlor wird es in Dichlorindolin, $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$, durch Salpetersäure in orangegelbes Dinitroindolin, $C_{16}H_{12}N_2(NO_2)_2$, durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180° in Indolindisulfonsäure übergeführt. Planer.

Ueber die Umwandlung des Terpentinöls in Cymol von Bruère (*Compt. rend. 90, 1428*). Beim 10—15stündigen Erhitzen gleicher Moleküle von Terpentinöl und neutralem Schwefelsäureäthyläther auf 120° entsteht Cymol, schweflige Säure und Aethyläther. Als Zwischenprodukt scheint eine leicht zersetzliche Verbindung, $C_{10}H_{16}.SO_4.C_2H_5$, zu entstehen. Planer.

Ueber die Rinde von Alstonia spectabilis v. O. Hesse (*Ann. Chem. 230, 170*). In dieser eigentlichen Alstoniarinde sind von Hesse ausser dem von Scharlée Alstonin benannten Alkaloïd, welches Hesse Alstonamin nennt, Ditamin (0.132 pCt.), Echitamin (0.808 pCt.) und Echitenin aufgefunden worden. Planer.

Ueber die Alkaloïde der Diatarinde v. O. Hesse (*Ann. Chem. 203, 144*). Verfasser beschreibt jetzt die Alkaloïde dieser früher schon

(*Ann. Chem. 178, 56*) von ihm untersuchten Rinde und führt für dieselben neue Namen ein. Die Gewinnung der Basen geschah in der Weise, dass der aus der zerkleinerten Rinde erhaltene heisse weingeistige Auszug verdampft, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure angesäuert und die klare Lösung mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Es wurden so aus 10 kg Rinde 0.4 g einer Base erhalten, die durch Ammoniak aus ihrer Salzlösung fällbar ist und deren Zusammensetzung aus einer Analyse des amorphen Platinsalzes zu $C_{16}H_{19}NO_2$ angenommen wird. Hesse nennt sie Ditamin. Die vom Ditamin befreite alkalische Lösung wurde mit Essigsäure neutralisirt, auf $\frac{1}{15}-\frac{1}{20}$ vom Gewicht der Rinde eingedampft, etwas Salzsäure hinzugefügt und so viel Kochsalz zugesetzt, bis der harzige Niederschlag seine Form beim Stehen nicht mehr änderte. Das mit concentrirter Salzsäure gewaschene und aus salzsaurem Wasser umkrystallisirte Chlorhydrat wird mit festem Kaliumhydrat zersetzt und die freie Base mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Diese Base, welche identisch mit dem von Harnack untersuchten „Ditaïn" ist, nennt Hesse **Echitamin**. Sie hinterbleibt aus ätherischer Lösung amorph, krystallisirt aber aus starkem Weingeist oder Aceton in glasglänzenden, schief abgestumpften dicken Prismen, die lufttrocken $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind, bei 80° im luftverdünnten Raum $3H_2O$ verlieren, bei 150° wasserfrei werden.[1]) Sie ist ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist löslich, ist frisch gefällt ziemlich leicht in Aether und Chloroform, sehr wenig in Benzol, kaum in Petroleumäther löslich und reagirt stark alkalisch. Das Hydrat, $C_{22}H_{28}N_2O_4 . H_2O$, schmilzt und zersetzt sich bei 206°, ist linksdrehend, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure vorübergehend purpurroth, um im letzteren Fall nach kurzer Zeit intensiv grün zu werden, giebt mit Brom einen gelben, flockigen Niederschlag und wird auch durch concentrirte Salzsäure allmählich purpurroth. Es setzt aus Salmiak Ammoniak, sogar aus Chlornatrium und Chlorkalium die Alkalien in Freiheit. Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{28}N_2O_4HCl$, bildet farblose, glänzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in starker Salzsäure und in Kochsalzlösung sind. Das Platindoppelsalz mit $3H_2O$ ist ein gelber, flockiger, schwer löslicher, das Golddoppelsatz ein bräunlich gelber, amorpher Niederschlag. Das Bromhydrat enthält $2H_2O$ und verhält sich in seiner Löslichkeit wie das Chlorhydrat, ebenso das noch schwerer lösliche, wasserfreie Jodhydrat. Das Rhodanid scheidet sich in der Kälte in fast unlöslichen, farblosen Prismen ab, das Bicarbonat, $C_{22}H_{28}N_2O_4 . H_2CO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung

[1]) Das Hydrat, $C_{22}H_{28}N_2O_4 . H_2O$, hält Hesse für ein Ammoniumhydroxyd und nennt es demgemäss Echitammoniumhydroxyd.

der Base zu erhalten, wird im Exsiccator wasserfrei und entlässt die Kohlensäure bei 100—110°. Das Oxalat ist sehr leicht in Wasser, schwer in absolutem Weingeist löslich, das Sulfat ist äusserst leicht in Wasser löslich, das Tartrat sehr leicht in Weingeist, etwas schwerer in Wasser löslich, das Acetat ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup, das Benzoat ist amorph und leicht löslich, ebenso das Salicylat; das Pikrat und das Tannat sind amorphe Niederschläge. Das Echitaminhydrat färbt sich in wässriger Lösung an der Luft in Folge von Oxydation bald gelb, schliesslich braun, ebenso wird es beim Erhitzen an der Luft auf 110—120° oxydirt. Das so entstehende Oxyechitamin ist sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist, ziemlich leicht in Chloroform löslich, schmeckt stark bitter und ist sehr leicht in Salzsäure löslich. Seine Salze sind amorph und leicht veränderlich. — Aus der bei der Gewinnung des Echitamins resultirenden Mutterlauge lässt sich mittelst Chloroform ein drittes Alkaloïd ausschütteln, das **Echitenin**, $C_{20}H_{27}NO_4$, eine bräunliche, amorphe Masse, die oberhalb 120° schmilzt, leicht in Weingeist, in Chloroform und Aether sich löst, aus etwas concentrirter saurer Lösung durch Ammoniak und durch Soda gefällt wird und amorphe Salze bildet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlich violetter, in Salpetersäure mit purpurrother Farbe, die schnell in Grün, endlich in Gelb übergeht. Sein Platindoppelsalz ist ein gelber, flockiger Niederschlag, das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{20}H_{27}NO_4 . HCl)_2HgCl_2 . 2H_2O$, ein blassgelbes, amorphes Pulver. Das von Harnack beschriebene krystallisirte Ditaïn hält Hesse für das Carbonat oder Chlorhydrat des Echitamins.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Vorläufige Mittheilung einiger neuer Guanin-Reaktionen von Stefano Capranica (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 233—236*). Das Guanin giebt mit Picrinsäure, mit chromsaurem Kali und mit Ferricyankalium Verbindungen, welche sich von denen des Xanthin und Sarkin in charakteristischer Weise unterscheiden. Das Guaninpicrat bildet mikroskopische, sehr feine, orangegelbe, in warmem Wasser wenig lösliche, in kaltem fast unlösliche Krystalle, die sich pinselförmig gruppiren. Das entsprechende Salz des Sarkin erscheint in prismatischen, kaum gelb gefärbten Nadeln, welche in Wasser viel leichter löslich sind. Das Xanthinsalz wird nicht beschrieben. Mit chromsaurem Kali entstehen in Guaninlösungen orangerothe, prismatische, das Licht polarisirende, in Wasser äusserst wenig lösliche Krystalle. Die Xanthin- und Sarkin-Verbindungen sind

in Wasser löslich. Ferricyankalium giebt mit Guaninlösungen Krystalle von gelbbrauner Farbe und prismatischer Form, welche das Licht nur wenig polarisiren und in warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich sind. Xanthin und Sarkin geben keine Reaktion mit Ferricyankalium. C. Preusse.

Ueber das Vorkommen und die Entstehung von Methylamin und Methylharnstoff im Harn von Dr. J. Schiffer (*Zeitschrift physiol. Chemie IV, 237—247*). Auf Grund von Fütterungsversuchen kommt Verfasser zu dem Resultat, dass das im Harn besonders der Fleischfresser auftretende Methylamin und der im Harn der Pflanzenfresser erscheinende Methylharnstoff dem Kreatin seine Entstehung verdanke, das sich im Organismus höchst wahrscheinlich in Methylguanidin und Oxalsäure und weiter in Methylamin, Kohlensäure und Ammoniak zerlege. Beim Fleischfresser wird das Methylamin direkt ausgeschieden, beim Pflanzenfresser nach seiner Umwandlung in Harnstoff. Zum Nachweis des Methylamin wurde die Hofmann'sche Isonitrilreaktion benutzt. C. Preusse.

Ueber die Aufnahme und Ausscheidung des Eisens, zweite Abhandlung, von Dr. E. W. Hamburger (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 248—252*). Werden Hunden neben dem in der Nahrung enthaltenen Eisen Eisensalze gegeben, so nimmt der Körper davon nur minimale Mengen auf. Die Ausscheidung geschieht vorwiegend durch den Harn; die Galle und die übrigen Darmsecrete betheiligen sich daran nur wenig. C. Preusse.

Zur Lehre vom Pepton von Dr. Franz Hofmeister (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 253—281*). Nach Aufzählung der früher üblichen Methoden der Behandlung des Harns zum Nachweis von Pepton in demselben, welche für nicht völlig vorwurfsfrei erklärt werden, giebt Verfasser folgendes Verfahren als das beste zur Darstellung des Peptons an: Eiweisshaltige Harne müssen von Eiweiss befreit werden, entweder durch Fällen mit essigsaurem Blei unter nachfolgendem Kochen mit Bleioxyd, um die überschüssige Essigsäure abzustumpfen, oder durch Kochen mit essigsaurem Eisenoxyd in ganz schwach saurer Lösung. Die Filtrate werden darauf mit Gerbsäurelösung gefällt, der Niederschlag gesammelt, mit Gerbsäure- und schwefelsaure Magnesia-haltigem Wasser gewaschen und mit Barytwasser zerlegt. In dem Filtrat findet sich das etwa vorhandene Pepton. Statt der Gerbsäure lässt sich auch Phosphorwolframsäure in stark salzsaurer Lösung zur Fällung des Peptons verwenden. Der entstandene Niederschlag wird im Uebrigen ebenso wie der gerbsaure behandelt. Die vorerwähnte Fällung des Harns mit essigsaurem Blei hat, auch wenn Eiweiss nicht zugegen ist, den Vortheil, den Harn zu entfärben, und einen etwa vorhandenen mucinartigen Körper, der wie die Pep-

tone Biuretreaktion geben kann, zu beseitigen. Das gefundene Pepton wird auf Grund der Rothfärbung mit Millons Reagens für Eiweisspepton, herstammend von Zerfallsprodukten weisser Blut- resp. Eiterkörperchen, erklärt. C. Preusse.

Ueber den Inhalt einer Lymphcyste von C. Preusse (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 282—283.*) Die gelbe, alkalisch reagirende Flüssigkeit hatte ein specifisches Gewicht von 1.019 und enthielt in 100 Theilen 95.5 Wasser und 4.5 feste Bestandtheile. Die letzteren setzten sich zusammen aus 3.63 pCt. organischen Substanzen, bestehend aus 0.14 pCt. Fibrin, 3.37 pCt. Eiweiss, 0.13 pCt. Extraktivstoffen und 0.87 pCt. Asche, von welcher eine detaillirte, quantitative Analyse mitgetheilt ist. C. Preusse.

Wirkung von Thonerdesalzen auf die Magenflüssigkeit bei dem Verdauungsprocess von H. A. Mott (*Amer. chem. soc. II, 13*). Die giftige Wirkung dieser Salze ist durch Versuche an Hunden festgestellt worden, die man mit Gebäck aus Alaun oder andere Thonerdesalze enthaltendem Mehl fütterte. Es tritt eine Störung des Verdauungsprocesses ein, indem die lösende Kraft der Magenflüssigkeit auf Fibrin und Eiweissstoffe aufgehoben wird. Bei anhaltendem Genuss von Alaun- etc. haltigen Speisen lässt sich die Thonerde in den verschiedensten Organen nachweisen, da die Aluminiumsalze nicht durch den Körper durchgehen, sondern sich in den betreffenden Organen anhäufen, indem sie deren Funktionen stören. Will.

Analytische Chemie.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der arsenigen Säure bei Anwesenheit von Arsensäure von L. Mayer (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 103*). Die Methode beruht auf der Eigenschaft der arsenigen Säure in der Siedhitze aus ammoniakalischen Silberlösungen metallisches Silber zu reduciren nach der Gleichung

$$As_2O_3 + 2\,Ag_2O = As_2O_5 + 2\,Ag_2.$$

Reine arsenige Säure oder Gemenge von arseniger und Arsensäure wurden durch Ammoniak in Lösung gebracht und mit überschüssigem Silbernitrat ½ Stunde gekocht. Das reducirte Silber scheidet sich pulverig ab und wird mit warmem Ammoniak und salmiakhaltigem Wasser gewaschen. Sollte sich ein Theil des Silbers als Spiegel abscheiden, so löst man in Salpetersäure, fällt als Chlorsilber und giebt dies zur Hauptmasse des Silbers. Die kleinen Mengen von Chlorsilber werden beim Glühen durch die Filterkohle reducirt. In Gemengen

ren arseniger Säure und Arsensäure bestimmt man zunächst erstere nach der beschriebenen Methode, wobei sie zu Arsensäure oxydirt wird und nachher gemeinschaftlich mit der ursprünglich vorhandenen Arsensäure bestimmt werden kann. Die Differenz ergiebt dann die Menge der letzteren. Die Resultate sind gut. WIII.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Silbers von H. Fresenius und F. Bergmann (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 324*). In Uebereinstimmung mit Luckow (*Zeitschr. 19, 1 ff.*) wurde gefunden, dass das Silber sowohl aus neutralen, wie aus freie Säure enthaltenden salpetersauren Lösungen leicht vollständig ausgefällt wird. Aus concentrirten und aus neutralen Lösungen fällt dasselbe nur in flockigem Zustande, so dass es leicht von der Elektrode abfällt und nicht gut gewogen werden kann. Aus verdünnten Lösungen, die freie Säure enthalten, gelingt es, dasselbe mittelst eines schwachen Stromes in compakter Form niederzuschlagen. Die günstigsten Verhältnisse bieten 200 ccm Flüssigkeit mit 0.03—0.04 g Silber und 3—6 g freier Salpetersäure bei einer Entfernung der Elektroden von 1 cm und einer Stromstärke von 100—150 ccm Knallgas in der Stunde. WIII.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Nickels und Kobalts von H. Fresenius und F. Bergmann (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 314*). Gips und Luckow haben schon darauf aufmerksam gemacht, dass Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege bestimmt werden können. Es ist bekannt, dass die beiden Metalle aus Lösungen, welche freie Mineralsäuren enthalten, durch den elektrischen Strom nicht gefällt werden können, wohl aber aus ammonikalischen Lösungen, aus solchen in Cyankalium und aus den mit essigsaurem, weinsaurem oder citronensaurem Alkali versetzten neutralen schwefelsauren Lösungen. Die ammoniakalischen Lösungen müssen einen genügenden Ueberschuss an freiem Ammoniak enthalten. Begünstigt wird die Ausfällung durch die Anwesenheit von schwefelsaurem Ammon und nach Chevey und Richards durch phosphorsaures Natron, beeinträchtigt durch die Gegenwart von Chlorammonium. In Beziehung auf die Apparate, deren sich die Verfasser zur weiteren Untersuchung des Gegenstandes bedienten, muss auf das Original verwiesen werden. Die Resultate sind in zwei Tabellen zusammengestellt. Die Ausfällung gelingt am besten, wenn bei einer Stromstärke von 300 ccm Knallgas in der Stunde und einer Entfernung der Elektroden von $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ cm 200 ccm Flüssigkeit der Zersetzung unterworfen werden, in welchen 0.1—0.15 g Nickel als schwefelsaures Nickeloxydul, 2.5—4 g Ammoniak und 6 bis 9 g wasserfreies schwefelsaures Ammon enthalten sind. Unter die angegebene Menge Ammoniak darf man nicht herabgehen, mehr Ammoniak schadet für die Bestimmung nichts, verlangsamt aber die Operation. Als Reagens auf Nickel wie Kobalt zur Controlle, ob

alles ausgefällt sei, diente Kaliumsulfocarbonatlösung. Die günstigsten Verhältnisse zur Abscheidung des Kobalts sind genau dieselben, wie für Nickel. Beide lassen sich sehr gut gemeinschaftlich aus den Lösungen abscheiden. Das Ammoniak kann durch kohlensaures Ammoniak ersetzt werden, doch erfordert dann die Operation viel mehr Zeit. Chlorammonium, wie auch salpetersaures Ammoniak, wirken nachtheilig. Die Gegenwart von phosphorsaurem Natron schadet nicht, wirkt aber auch nicht besonders günstig. WILL.

Ueber die Bestimmung des freien in Wasser gelösten Sauerstoffs von J. König und C. Krauch (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 259*). Vergleichende Versuche zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs 1) nach der Bunsenschen Methode (mittelst des von E. Reichardt (*Zeitschr. anal. Chem. 11, 271*) und des von Jacobsen und Behrens construirten, von Tornoe (*Journ. pr. Chem. N. F. XIX, 2109*) beschriebenen Apparats; 2) nach der Mohr'schen, und 3) nach der Schützenberger und Risler'schen Methode ausgeführt, haben folgende Resultate geliefert.

Der Reichardt'sche Apparat erwies sich zu einer quantitativen Bestimmung der in Flüssigkeiten eingeschlossenen Gasmenge als nicht geeignet. Es geschieht leicht, dass durch das Ein- und Ausfliessen des Wassers aus der letzten Flasche in die Sammelflasche der Gase (siehe die Zeichnung im Original) Luft von aussen in die letztere eingeführt wird. Vermeidet man dieses durch Kochen des Wassers in der letzten Flasche, so kann doch das aus der Sammelflasche austretende Wasser leicht Luft, die aus dem zu untersuchenden Wasser herrührt, mit fortreissen und so einen Verlust bedingen. Der Umstand, dass auch in diesem letzteren Falle mehr Luft gefunden werde, als den Bunsen'schen Absorptionscoefficienten entspricht, macht wahrscheinlich, dass diese Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser nicht unter allen Umständen Geltung haben.

Die Mohr'sche Methode der Sauerstoffbestimmung in Wasser liefert stets zu hohe Zahlen, ein Resultat, welches dem von Tiemann und Preusse gefundenen widerspricht. Man erhält aber mit der Mohr'schen Methode stets relativ richtige, unter einander vergleichbare Zahlen.

Die Schützenberger'sche Methode der Sauerstoffbestimmung liefert zu niedrige Zahlen. Schützenberger und Rissler machen selbst darauf aufmerksam, dass wenigstens bei niedriger Temperatur die hydroschwefligsaure Verbindung den gelösten Sauerstoff in zwei Hälften spaltet, deren eine von der reducirenden Verbindung aufgenommen wird, während die andere sich mit Wasser verbindet (etwa zu Wasserstoffsuperoxyd). Diese zweite Hälfte wirkt nicht mehr auf die hydroschwefligsaure Verbindung, noch auf den Indigo. Man findet

so nur die Hälfte des Sauerstoffs, wenn man das hydroschwefligsaure Natrium mit Kupferlösung titrirt. Man muss daher die nach ihrer Methode gefundenen Sauerstoffmengen verdoppeln, um annähernd wahrheitsgetreue Werthe zu erhalten. Wenn auch der Verlauf bei höherer Temperatur nach Tiemann und Preusse ein anderer zu sein scheint, so ist doch nicht ausgeschlossen, dass selbst dann ein Theil des Sauerstoffs sich der Einwirkung auf die hydroschweflige Säure entzieht. Für ganz genaue Sauerstoffbestimmungen scheinen weder die Mohr'sche noch die Schützenberger'sche Methode geeignet. Um relativ richtige Zahlen zu erhalten, z. B. bei Brunnenwasseruntersuchungen, sind wohl beide gleich gut anzuwenden. Die Mohr'sche Methode ist für periodisch wiederkehrende einzelne Bestimmungen am Platze, weil die Titerflüssigkeiten haltbarer sind. Die Schützenberger'sche empfiehlt sich für Fälle, bei welchen eine grössere Anzahl Sauerstoffbestimmungen der Reihe nach ausgeführt werden sollen. Doch empfiehlt es sich, den Titer des hydroschwefligsauren Natriums nicht nach einer Kupfer- oder Eisenalaunlösung, sondern nach einem Wasser von bestimmtem Gehalt an gelöstem Sauerstoff zu stellen.

will.

Zur Bestimmung des Bleies auf maassanalytischem Wege von W. Diehl (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 306*). Die Methode beruht auf der Ausfällung des Bleies aus essigsaurer Lösung mit saurem chromsaurem Kali und Bestimmung des Chromsäureüberschusses mit unterschwefligsaurem Natron in saurer Lösung. Verfasser bedient sich einer $\frac{1}{10}$ normal. Kaliumbichromatlösung, von der 1 ccm 0.01035 g Blei entspricht. Um die Natriumhyposulfitlösung darauf einzustellen, setzt man zu 20—30 ccm der Kaliumbichromatlösung 300 ccm Wasser und 20—25 ccm verdünnte Schwefelsäure. Man erhitzt zum Sieden und setzt die Lösung des Natriumhyposulfits (etwa 4—5 g im Liter) zu, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Um ein Erz auf seinen Bleigehalt zu prüfen, schliesst man mit Königswasser und verdünnter Schwefelsäure auf, dampft ab, bis schwefelsaure Dämpfe weggeben, verdünnt mit Wasser, kocht auf zur Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds, filtrirt und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Den Rückstand löst man in essigsaurem Ammoniak, wäscht gut aus, säuert mit Essigsäure an und titrirt in der Kälte mit Kaliumbichromat. Man setzt dabei einen Ueberschuss der Chromatlösung von mindestens 2 ccm zu, lässt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und filtrirt unter Zusatz einiger Tropfen mit Essigsäure angesäuerten essigsauren Natrons. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure titrirt man in oben angegebener Weise. Weinsaures Ammoniak zur Lösung des Bleisulfats ist nicht zu verwenden. Ammoniumtartrat reducirt Kaliumbichromat selbst in saurer Lösung und freie Weinsäure löst Bleichromat.

Will.

Weitere Mittheilungen über das Zurückgehen der Eisen- und Thonerdehaltigen Superphosphate (Berichtigung) von C. F. Meyer (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 309*). Der Verfasser berichtigt seine über den Process des Zurückgehens der Phosphorsäure früher ausgesprochene Ansicht (s. *diese Ber. XIII, 1037*) dahin, dass durch die Umsetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit einbasisch phosphorsaurem Kalk ein saures Phosphat entsteht, durch dessen Einwirkung auf dreibasisch phosphorsauren Kalk nahezu ein Drittel der löslichen Phosphorsäure unlöslich wird. Es wird hierdurch das Zurückgehen der Eisen und Thonerde haltenden Superphosphate erklärt, doch bleibt nicht ausgeschlossen, dass das saure Eisenphosphat auch auf andere Bestandtheile der Düngmittel einwirkt und so das Zurückgehen der Phosphorsäure noch verstärkt wird. Will.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese von B. Deutecom (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 313*). Zur Aufschliessung der Pyrite dient folgende Methode, welche gute Resultate liefert. 1 g Pyrit wird mit 8 g eines Gemenges von gleichen Theilen chlorsauren Kalis, kohlensauren Natrons und Chlornatriums in einem bedeckten Porcellantiegel erst zur völligen Austrocknung langsam erhitzt und dann geschmolzen. Die Masse wird mit kochendem Wasser behandelt, mit dem Niederschlag in einen 200 ccm Messkolben gebracht, aufgefüllt und im Filtrat in abgemessenen Theilen die Schwefelsäure bestimmt. Will.

Apparat zur Verhütung des zu weiten Eindampfens von Flüssigkeiten, zugleich auch Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder und Trockenapparate von M. Süss (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 312*).

Zur Gehaltsbestimmung des Glycerins von W. Lenz (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 297*). Bei Vergleichung der vorhandenen Glyceringehaltstabellen zeigte sich sehr wenig Uebereinstimmung. Es wurden deshalb von fremden Angaben unabhängige Versuche gemacht, um zu einer neuen Tabelle zu gelangen. Der Glyceringehalt eines reinen käuflichen Glycerins wurde aus der Kohlenstoffbestimmung der Elementaranalyse berechnet und mittelst dieser Zahl der Glyceringehalt einer Anzahl von Lösungen und dann deren specifisches Gewicht und Brechungsindex bestimmt. Die Brechungsindices sind sowohl durch das Refraktometer grösster Construction mit Vorrichtung zur Bestimmung der Dispersion, als auch mit dem kleinen Procentrefraktometer ermittelt. Letzteres ist viel billiger und giebt wenigstens ebenso genaue Resultate, gestattet jedoch nur die Beobachtung von Brechungsindices, welche zwischen 1.30 und 1.43 liegen. Mittelst der aufgestellten Tabelle (s. d. Original) kann man den Procentgehalt bis auf 0.5 pCt. genau bestimmen. Die Bestimmungen mittelst des Abbe'schen

Refraktometers stehen in Bezug auf Genauigkeit den areometrischen nicht sehr nach, erfordern aber nur wenige Minuten und nur 1 Tropfen Flüssigkeit. Wichtig ist es durch ein einfaches Verfahren diese Bestimmungen unabhängig von der gerade herrschenden Temperatur und den kleinen Abweichungen des Index zu machen. Dieses ist möglich, indem man zunächst die Refraktion der betreffenden Lösung, dann direkt darauf die Refraktion reinen Wassers bestimmt. Die Differenz dieser Beobachtung ist eine von der Temperatur und den Störungen in der Justirung des Index unabhängige Grösse. Um den gesuchten Brechungsindex einer Substanz für die Temperatur 18° C. zu finden (für welche ein justirtes Refraktometer den Brechungsindex für Wasser = 1.333 angiebt) hat man nur die Differenz der Brechungsindices der Substanz und des Wassers bei gleicher Temperatur zu bestimmen und zu 1.333 zu addiren. In einer Tabelle sind die Differenzen der aus der vorhergehenden Tabelle bekannten Refraktionen reiner Glycerinlösungen und reinen Wassers ausgerechnet, wobei der Brechungsindex des reinen Wassers bei 12.5°—12.8° = 1.3334 angenommen ist.

will.

Beiträge zur Kenntniss der Verseifung der Fette von van der Becke (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 291*). Das Misslingen der Verseifung von Cacaofett mit Bleioxyd führte zu vergleichenden Versuchen der Verseifung mit Bleioxyd, Kali- und Kalkhydrat. Diese ergaben (s. die Tabelle im Original), dass die Einwirkung dieser Agentien auf die Fette sehr verschieden ist, besonders was die Ausbeute an Glycerin anbelangt. Kaliumhydrat wirkt am günstigsten. Der Unterschied tritt am deutlichsten bei den schwerer verseifbaren Fetten hervor. Talg und Cacaofett geben bei der Bleiverseifung nur Spuren von Glycerin. Die Mischung eines leicht verseifbaren Fettes der Butter mit einem schwer zersetzbaren wie Cacaofett giebt gleiche Mengen Glycerin, wie wenn Butter allein zersetzt wurde. Die einmal eingeleitete Reaktion scheint sich leichter fortzupflanzen. Auch das Verhältniss der flüssigen und festen Säuren, d. h. der Säuren mit in Aether löslichen und unlöslichen Bleisalzen ist je nach dem Verseifungsmittel verschieden. Die mit Bleioxyd schwer verseifbaren Fette werden durch vorheriges mehrstündiges Erhitzen mit Wasser und ein paar Tropfen Schwefelsäure auf 150° leichter verseifbar.

will.

Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem. N. F. Bd. 22, S. 112*) vergl. *diese Ber. XIII, 1142.* In Folge der Absorption der Salicylsäure durch die Holzsubstanz verdirbt in Holzfässern aufbewahrtes salicylirtes Trinkwasser, wie früher mitgetheilt, allmählich, indess nur dann, wenn die betreffenden Fässer unvollkommen verschlossen sind und in Folge dessen Fäulniss erregenden Stoffen aus der Luft Zutritt gewähren.

Salicylirte Flüssigkeiten, die in dicht verschlossenen Fässern aufbewahrt werden, conserviren sich dagegen, da die Salicylsäure während des Liegens die vorhandenen, die Zersetzung einleitenden Stoffe völlig zerstört, so dass, nachdem die Salicylsäure durch das Holz absorbirt ist, der Inhalt keiner weiteren Zersetzung unterliegt, sofern die Luft abgeschlossen bleibt. Doebner.

Das specifische Drehungsvermögen der Laktose von E. Meissl (*Journ. pr. Chem. Bd. 22, 97—103*). Bei Untersuchung einer nach der Methode von Soxhlet (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 227*) durch Kochen von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure dargestellten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Methylalkohol gereinigten Laktose wurde ein von den Angaben Pasteur's und Fudakowsky's abweichendes Drehungsvermögen und die Abhängigkeit desselben von der Concentration und Temperatur der Lösung erkannt. Aus einer Tabelle, in welcher die Resultate der Polarisationen zusammengestellt sind, ersieht man, dass für dieselbe Temperatur die specifische Drehung proportional dem steigenden Gehalte der Lösung an Laktose zunimmt, dagegen bei gleicher Concentration der Lösung proportional der steigenden Temperatur abnimmt. Allgemein berechnet man für eine Lösung, die P Gewichtsprocente Laktose bei der Temperatur t^0 enthält die specifische Drehung nach folgender Gleichung

$$[\alpha]_D = 83.883 + 0.0785\,P - 0.209\,t\ .$$

Hiernach ist das specifische Drehungsvermögen der Laktose bei $17.5^0 = + 88.08$. Diese Resultate nähern sich den von Pasteur gefundenen, während Fudakowsky einen etwa um 1^0 höheren Werth angiebt. In Uebereinstimmung mit den Resultaten der beiden genannten Forscher wurde Birotation beobachtet. Dieselbe nimmt anfangs rasch ab und wird beim Erhitzen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 7—8 Stunden constant. Die Concentration der Lösungen wurde, nachdem das Drehungsvermögen constant geworden, nach folgender Methode berechnet:

Um die Gewichtsprocente P Laktose in einer Lösung, welche α^0 dreht, zu finden, wird in der Formel $P = \frac{100\,.\,\alpha}{L\,.\,d\,.\,[\alpha]}$ der oben gefundene Ausdruck für $[\alpha]_D$ bei t^0 in P-procentiger Lösung eingesetzt.

Man erhält

$$P = \frac{100\,\alpha}{L\,.\,d\,.\,(83.88 + 0.0785\ P - 0.209\,t}$$

und wenn $83.883 - 0.209\,t = A$

$0.0785 = B$ gesetzt wird

$$P = \sqrt{\left(\frac{A}{2B}\right)^2 + \frac{100\,\alpha}{B\,.\,L\,.\,d}} - \frac{A}{2B}\ .$$

Den Gehalt an aktiver Substanz in 100 ccm erhält man auch bis auf 0.1 g genau, wenn man annimmt, dass bei 17.5° ein Drehungsgrad entspricht innerhalb

5°	und	15°	= 0.620	Laktose	in	100 ccm	Lösung
15	-	30	= 0.615	-	-	100	-	-
30	-	45	= 0.610	-	-	100	-	-
45	-	60	= 0.605	-	-	100	-	-

Man hat also nur die bei 17.5 abgelesenen Drehungsgrade mit dem entsprechenden Faktor zu multipliciren, um die Gewichtsmenge Laktose in 100 ccm zu finden. WIII.

Ueber den Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen von Allihn (*Journ. pr. Chem. Bd. 22, S. 46*). Der Verfasser hat durch eine grosse Reihe mannichfach modificirter Versuche den Verlauf der Ueberführung des Stärkemehls in Zucker bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unter Druck studirt. Die in der Praxis gewöhnlich angewandte Methode zur Verzuckerung der Stärke besteht bekanntlich darin, das man die mit Wasser angerührte Stärke in siedende, verdünnte Schwefelsäure allmählich einträgt. Der so erhaltene käufliche Stärkezucker enthielt indess selten über 70 pCt. Traubenzucker, im Mittel aus einer grossen Zahl von Analysen käuflicher Sorten 64.7 pCt. Die Versuche des Verfassers, bezüglich deren Details auf die Abhandlung verwiesen wird, ergaben, dass der Verzuckerungsprocess wesentlich befördert wird, wenn die Digestion der Stärke mit der Schwefelsäure unter Druck erfolgt. Die Einwirkung der verdünnten Säure wurde in 3 Versuchsreihen bei 100, 108 und 114° C. untersucht. Die in jeder Versuchsreihe zur Verwendung kommenden Säuren waren 0.1 — 0.2 — 0.5 und 1 procentig. Die Operationen wurden in Lintner'schen Druckflaschen von 100 ccm Capacität in Quantitäten von 10 g wasserfreier Stärke und 50 ccm der verdünnten Säure ausgeführt. Der Verlauf der Verzuckerung wurde bis zu einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden verfolgt. Aus den Versuchen ergaben sich folgende Schlussfolgerungen: 1) die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist; 2) die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40—50 pCt. der Einwirkungsdauer proportional, 3) in den späteren Stadien verläuft der Process immer langsamer, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich (die Maximalausbeute betrug 94.5 pCt. Zucker), erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist; 4) die

Ursache dieser Verzögerung liegt hauptsächlich in der Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren. Doebner.

Ueber die Constanz des Kohlensäuregehaltes der Luft von Th. Schlösing (*Compt. rend. 90, 1410*) lässt sich im Auszug nicht wiedergeben, desgleichen die polemische Abhandlung **über den Kohlensäuregehalt der Luft** von J. Reiset (das. 1457).

---

430. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Elie Celestin Ernest Labois & Leon Louis Labois, Paris. Apparate zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure aus Schwefel- und Kupferkiesen. (D. P. 10561 vom 2. November 1879.) Durch einen Rumpf werden die Pyrite und Holzkohlen in passendem Verhältniss in eine verticale Retorte eingeführt, welche durch Kohlenfeuer erhitzt wird. Die entwickelten Dämpfe streichen durch eine am obern Theil der Retorte angebrachte seitliche Röhre, welche durch eine zweite Feuerung erhitzt wird. Der austretende Schwefelkohlenstoff wird dann in bekannter Weise condensirt. Wenn der Pyrit ungefähr 15 pCt. seines Gewichtes verloren hat (was erfahrungsmässig festgestellt werden muss), so wird die erwähnte Röhre geschlossen, und der untere geneigte und aus dem Ofen hervorragende Theil der Retorte mit einer Leitung in Verbindung gesetzt, welche in einen Pyrit-Röstofen führt. Nach Oeffnung eines Schiebers und einer horizontalen Oeffnung in dem Verbindungsstück werden unter Anwendung eines Schüreisens die Pyritmassen in den Röstofen befördert, wo sie die übrigen in ihnen enthaltenen 25—30 pCt. Schwefel in Form von schwefliger Säure abgeben. Der Schieber wird geschlossen, sobald frische Pyritmassen erscheinen. Die schweflige Säure wird in eine Flugstaubkammer und dann in die Bleikammern geleitet. Wenn man das Verbindungsstück zwischen Schwefelkohlenstoffofen und Röstofen nicht anbringen kann oder will, so werden die heissen Pyritmassen aus jenem mittelst eines schliessbaren, eisernen Wagens in den letzteren gebracht.

W. F. Nast in Paris. Apparat zur Gewinnung von Ammoniak aus Dünger und Harn. (D. P. 10704 vom 11. Januar 1880.) Dünger und Harn kommen zusammen mit Kalkmilch in einen Kessel zwischen zwei falsche, durchlöcherte Böden. Während der Kessel um seine eigene Achse gedreht wird, strömt überhitzter Dampf durch eine zweischenklige Röhre ein. Die ammoniakalischen Dämpfe entweichen durch eine andere Röhre in einen mit einer alkalischen Lösung gefüllten Behälter, von da in einen Condensator und dann in

ein Säure enthaltendes Bleigefäss. Will man das Stroh des Düngers zur Fabrikation von Papier verwenden, so wird derselbe in einem Laugenkessel mit Natronlauge gekocht, die Dämpfe streichen durch ein Schlangenrohr, welches durch Natronlauge gekühlt wird, und werden dann von Säure absorbirt.

Friedr. Briegleb in Heufeld. Apparat, um continuirlich zufliessende Flüssigkeiten in eine Anzahl gleich grosser Mengen zu theilen und gesondert abfliessen zu lassen. (D. P. 10386 vom 15. November 1879.) Der Apparat soll die bisher gebrauchten Segner'schen Wasserrädchen auf den Gay-Lussac- und Gloverthürmen ersetzen. Derselbe besteht aus einem Conus, auf dessen Spitze mittelst eines Trichters ein Schwefelsäurestrahl geleitet wird. Die Mantelfläche des Conus ist in ihrem oberen Theil glatt, der untere Theil des Conus dagegen ist durch Rippen in gleich grosse Flächen getheilt, durch welche die Säure in ein die Basis des Conus umgebendes, ringförmiges Gefäss und von da aus in die Ablaufröhren fliesst.

Georg Aarland in Stollberg bei Aachen. Verfahren zur Zersetzung geschwefelter alkalischer Erden mittelst Chlorcalciums behufs Gewinnung von Schwefel. (D. P. 10486 vom 24. December 1879.) In dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren zur Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen (D. P. 2621) ersetzt der Erfinder die hierbei angewandte Chlormagnesiumlösung durch Chlorcalciumlösung. Die Einwirkung derselben auf die Calciumsulfide soll bei 100° ruhig vor sich gehen.

Rob. Hasenclever in Aachen. Darstellung von saurem schwefligsaurem Kalk aus Feuerungs- und Röstgasen. (D. P. 10710 vom 9. December 1879.) Zur Absorption der schwefligen Säure aus Feuerungs- und Röstgasen, aus welchen etwa vorhandene Schwefelsäure vorher schon entfernt ist, dienen Thürme, in denen die Gase mit Kalkmilch in Berührung kommen.

K. und Th. Möller in Kupferhammer bei Brackwede. Verfahren der Reinigung von Fabrikabgängen, welche Arsen enthalten. (D. P. 10462 v. 25. Februar 1879.) Abgangswässer, welche Schwefelverbindungen von Arsen und Calcium zugleich enthalten (aus Gerbereien stammend), werden entweder durch Einleiten von kohlensäurehaltigen Verbrennungsgasen gereinigt, wobei Schwefelarsen und Calciumcarbonat niederfallen, oder es wird Salzsäure zugesetzt, wobei Schwefelarsen sich ausscheidet. Dann wird das Wasser zur Abstumpfung der Säure mit Kalkhydrat versetzt. Ein Ueberschuss von diesem wird durch Einleiten von kohlensäurehaltiger Luft entfernt, wobei neben dem Calciumcarbonat auch organische Stoffe und Arsen sich ausscheiden. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Kalkmilch geleitet. Die Lösung von Calciumsulfhydrat, mit

dem erhaltenen Schwefelarsen vermischt, dient wieder zum Enthaaren der Häute in den Gerbereien. Wässer, welche arsenige und Arsensäure enthalten, werden mit Calciumsulfhydrat oder Lauge von Sodarückständen versetzt und mit Salzsäure u. s. w. wie vorher behandelt. Das ausfallende Schwefelarsen wird durch Rösten wieder in arsenige Säure verwandelt.

Karl Möller in Kupferhammer bei Brackwede. Neuerungen an Apparaten zur Filtration von Gasen und Dämpfen. (D. P. 10451 vom 22. Januar 1880. Zusatz-Patent zu No. 8806 vom 17. Juni 1879.) Die Apparate bestehen aus waagerechten oder senkrechten oder geneigten Kammern, deren jede einzeln absperrbar ist. Die Filter können aus Geweben, Filz, Asbest, Schlackenwolle u. dergl. hergestellt sein und befinden sich zwischen gelochten Platten. Unter denselben sind Behälter zur Aufnahme der abtropfenden Flüssigkeit oder des abgeklopften und abgekratzten Russes und Flugstaubes angebracht. In die Kammern wird Flüssigkeit zum Befeuchten und Reinigen der Filter geleitet. Die Kammern sind von einem Mantel zur Regulirung der Temperatur umgeben. Bei den Filtern, von denen verschiedene Formen in der Patentschrift beschrieben werden, sind stets besondere Abkratzvorrichtungen angebracht.

Thom. Henry Cobley in Dunstable. Verarbeitung von Strohdünger. (Engl. P. 3312 v. 16. August 1879.) Der Dünger wird zweckmässig zunächst in einer Lösung von Schwefelcalcium macerirt, dann mit Wasser gekocht. Wenn viel Ammoniak sich entwickelt, wird das Wasser angesäuert oder mit Chlormagnesium versetzt. Nach Abscheidung der Flüssigkeit wird das Stroh mit Alkali gekocht. Die erhaltene Cellulose wird vor der Verwendung in der Papierfabrikation gebleicht mit Chlorkalk, dem schwefelsaure Thonerde, Kieserit, Soda oder Natriumsulfat zugesetzt wird. Die dabei abfallende Lösung dient zur Fällung der bei der Maceration und dem Kochen des Düngers erhaltenen Lösung. Ist Ammoniak zugegen, so wird ein lösliches Phosphat zugesetzt, um phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu erzeugen. Der abgepresste Niederschlag, der noch mit Torfstaub oder -asche, Sägespähnen u. dgl. gemischt werden kann, dient als Dünger. Soll er zum Dünger von Reben verwendet werden, so wird er mit concentrirter Schwefelcalciumlösung durchtränkt.

Paul Stube in Paris. Fabrikation von Leucht- und Heizgas. (Engl. P. 3302 v. 16. August 1879.) Der Erfinder stellt carburirtes Wassergas dar, indem er erhitzten Dampf in eine mit glühenden Kohlen gefüllte Retorte injicirt. Hierbei wird Sorge getragen, dass der entstandene Wasserstoff durch neu hinzutretenden Dampf sogleich ausgetrieben wird. In dieselbe Retorte oder in eine zweite, in welche

das Wassergas geleitet wird, dringt tropfenweise durch eine durchlöcherte Röhre Oel, Fett, Harz, Bitumen, Theer und dgl. Das Wassergas oder das carburirte Gas passirt nach dem Austritt aus der Retorte einen mit Kalkmilch gefüllten Reinigungsapparat, alsdann zur Absorption von Kohlenoxyd ein mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefülltes Gefäss. Das absorbirte Gas wird durch Einwirkung von Wärme aus dieser Lösung wieder ausgetrieben. — Das carburirte Wasserstoffgas soll mit oder ohne Sauerstoff verbrannt werden; dieser wird auf zweierlei Weise erzeugt. Das eine Verfahren beruht darauf, die atmosphärische Luft durch wiederholte Absorption in Wasser stickstofffrei zu machen (bekanntlich von Mallet schon längst erfunden). Die sauerstoffreiche Luft soll dann noch durch Schichten von Potasche und mit Alkali getränkter Kohle gehen, wodurch nicht nur die Kohlensäure, sondern nach Angabe des Erfinders auch Stickstoff zurückgehalten werden soll. Nach dem zweiten Verfahren (von Tesslié de Motay erfunden) wird Sauerstoff aus erhitztem Natriummanganat und durch abwechselndes Behandeln der Schmelze mit Luft und Sauerstoff bei 450° erzeugt. Damit das Manganat während der Erneuerung nicht hart werde, besprengt der Erfinder dasselbe mit einer Lösung von Kupfersalzen.

Emil Dreyssig in Ravensburg. Verfahren zur Herstellung eines Theerfirnisses. (D. P. 10685 v. 13. November 1879.) Theer wird in einem Kessel unter Erwärmen auf 70° mit dem gleichen Gewicht hydraulischem Kalk, Romancement oder Portlandcement innig vermischt. Die Masse bleibt dünnflüssig (bei Anwendung von gebranntem Kalk würden schon 25—30 pCt. genügen, um den Theer erstarren zu lassen) und nach dem Erkalten weich und geschmeidig. Dieser Firniss wird von Säuren nicht angegriffen und wirkt fäulnisswidrig. Er eignet sich besonders zum Anstrich von Holz unter Wasser, von Wasserleitungsröhren und von Dachziegeln.

Jacob Engels in Kalk. Sprengmittel aus Pyroxylin, Nitroglycerin, Pyropapier, Nitrostärke, Nitromannit und Wasserglas, welches bei niedriger Temperatur mit oder ohne Zündhütchen explodirt. (D. P. 10232 v. 28. November 1879.) Das Sprengmittel ist zusammengesetzt aus

18	bis	28	Gewichtstheile	Pyroxylin
55	-	44	-	Nitroglycerin
5	-	10	-	Pyropapier
20	-	16	-	Nitrostärke
1	-	1	-	Nitromannit
1	-	1	-	Wasserglas.

Die Masse wird in Form von Patronen gebracht, welche mit einer Collodiumhülse versehen werden. Ein centrales Loch in der Patrone

dient zur Aufnahme eines Zünders, der aus mit Kaliumchlorat und Bleieisencyanür imprägnirter Schiessbaumwolle besteht.

Gustav Moysan in Champigneulles. Verfahren zur Raffination von Schlacken in einem Rotirofen zur Herstellung von Schlackensteinen. (D. P. 10149 v. 30. Mai 1879.) Hochofenschlacken, welche sich ihrer chemischen Beschaffenheit nach nicht zur Herstellung von Schlackensteinen eignen, werden aus dem Hochofen in einen Raffinirofen abgelassen. Derselbe besteht aus einer liegenden, an beiden Seiten offenen, eisernen und mit Chamotte ausgekleideten Birne, die sich auf Rollen drehen lässt, welche ihrerseits auf einem Wagen angebracht sind. Die gefüllte Birne wird an eine Feuerstelle gefahren; hier tritt das Feuer einerseits in die Birne ein, andererseits in einen geeigneten Abzug aus. Die Birne wird nun langsam gedreht und der Schlacke nach einiger Zeit 10 bis 30 pCt. Eisengekrätze aus dem Schweissofen und nöthigen Falls noch alkalireiche Stoffe in Form von Glasscherben oder eines Zuschlages, den man durch Zusammenschmelzen von viel Alkali mit wenig Schlacke erhalten hat, zugesetzt.

Paul Magnier und Louis Frédéric Doerflinger in Paris. Neuerungen in dem Verfahren Seide aufzulösen und diese Auflösung auf dazu vorbereiteten Faserstoffen zu befestigen. (D. P. 10416 v. 15. Oktober 1879. Zusatz-Patent zu 7275 v. 13. Februar 1879.) Als Auflösungsmittel wird Oxalsäure oder Soda, Potasche oder Ammoniak angewendet.

Paul Schützenberger und Laurent Naudin in Paris. Bleichen von Pflanzenfasern. (Engl. P. 3290 vom 14. August 1879.) Wenn dem alkalischen Bad Natriumhydrosulfid zugesetzt wird, so wird die Pflanzenfaser weich, die incrustirenden Stoffe werden leicht aus denselben entfernt und das Bleichen mit Chlorkalk geht leichter und regelmässiger von Statten.

Jul. Athenstädt in Bad Essen bei Osnabrück. Verfahren zur Darstellung von essig-milchsaurer und essig-citronensaurer Thonerde. (D. P. 10488 vom 6. Januar 1880. Zusatz-Patent zu No. 9790 vom 21. November 1879.) Anstatt der Weinsäure- oder weinsauren Thonerdelösung (D. P. 9790; vergl. S. 1043) wird Milchsäure- oder Citronensäurelösung, oder auch milchsaure oder citronensaure Thonerdelösung mit essigsaurer Thonerdelösung eingedampft. Auf 5 Theile zweidrittel-essigsaurer Thonerde sind etwa 4 Theile Milchsäure von 1.20 Volumen Gewicht oder $2\frac{1}{2}$ Theile Citronensäure zur Auflösung erforderlich. Die Präparate besitzen eine antiseptische und mild adstringirende Wirkung. Die essigsaure-milchsaure Thonerde bringt keine Fällung des Albumins hervor, sie dürfte sich zur directen Wundbehandlung am geeignetsten erweisen.

Eduard Perger in Wien. Verfahren zur Gewinnung der beim Rösten des Caffees sich entwickelnden flüchtigen Produkte und deren Verwendung zur Verbesserung von Caffeesurrogaten und Extracten. (D. P. 10519 vom 25. December 1879.) Die Röstprodukte, die bis 25 pCt. vom Gewichte des Caffees betragen können, werden in einfacher Weise condensirt, und das Condensationsprodukt wird als solches oder nach weiterem Eindampfen verwendet.

Alexander Wilkinson in London. Mittel zum Isoliren von Telegraphendraht. (Engl. P. 3472 vom 28. August 1879.) Das Isolirmaterial besteht aus einer Mischung von Weizenmehl, Leinöl, Guttapercha und Bleiweiss. Der Erfinder will auch Telegraphenkabel hohl herstellen, um sie als Gasleitungen zu benutzen.

Alexander Manbré in London hat auf Behandlung von Stärkemehlrückständen ein Engl. P. 3481 vom 29. August 1879 erhalten, nach welchem die in den Waschwässern der Stärkefabrikation enthaltene Stärke durch Ansäuren und Erwärmen in Glucose etc. umgewandelt wird.

John Taylor in Southport. Bereitung von Tinte. (Engl P. 3499 vom 1. September 1879.) Die Vorschrift läuft auf die Darstellung von Anilinschwarz hinaus.

Nächste Sitzung: Montag, 11. October 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Preis-Ausschreibung.

Die österreichische Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie hat in der, den 13. Dezember abgehaltenen Generalversammlung den Beschluss gefasst, folgende Preisaufgaben auszuschreiben:

1. Einen Preis von 300 Fl. österr. Währung in Gold für die beste Arbeit über das Thema:

„Es sind die chemischen Processe, welche bei dem Kochen und Bleichen der zu Zwecken der Papierfabrikation verwendeten Rohmaterialien, als Hadern, Stroh, Holz sich vollziehen, bei den verschiedenen Modificationen dieser Verfahrungsarten zu studiren und die Bedingungen für den relativ günstigsten Verlauf derselben zu ermitteln, eventuell Vorschläge in der Richtung zu erstatten, wie diese Operationen zu modificiren wären, um eine kräftige Faser zu erhalten."

2. Einen Preis von 200 Fl. österr. Währung in Gold für die beste Arbeit über das Thema:

„Es sind die Produkte, welche bei der Einwirkung des Lichtes und der im Gefolge derselben stehenden Zerstörung aus den Farbstoffen des Indigos, Alizarins und des Rosanilins zur Bildung kommen, bezw. die sich hier vollziehenden Prozesse zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen."

3. Einen Preis von 100 Fl. österr. Währung in Gold für die beste Arbeit über das Thema:

„Es ist die Natur des der Jutefaser eigenthümlichen Farbstoffes beziehungsweise sein Verhalten gegen Reagentien, eventuell ein Verfahren zu ermitteln, welches eine Zerstörung desselben ohne Beeinflussung der Substanz der Faser ermöglicht."

Letzter Einsendungstermin: 15. Dezember 1880.

Die Herren Preisbewerber haben ihre Arbeiten, mit einem Motto versehen und unter Beigabe eines mit demselben Motto versehenen Couverts, welches die Angabe des Namens und die Adresse des Preisbewerbers enthält, bis zu dem oben bezeichneten Termine an den Vorstand der östereichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie in Prag einzusenden.

Berichtigungen.

Jahrgang XIII, No. 12, S. 1278, Z. 26 v. o. lies: „überzuführen, für das Fehlen einer Hydroxylgruppe in den Sulfinsäuren nicht zu unterschützende Argumente abgiebt," statt „überzuführen. Alles dies giebt für das Fehlen einer Hydroxylgruppe in den Sulfinsäuren nicht zu unterschützende Argumente".

Jahrgang XIII, No. 12, S. 1273, Z. 6 v. u. lies: „abgaben" statt „abgeben".
- - - - - 1276, - 7 v. u. lies: „46" statt „*46".
- - - - - 1286, - 9 v. o. lies: „67" statt „*67".
- - - - - 1288, - 4 v. u. lies: „Indigblau)" statt „Indigblau".
- - - - - 1430, - 7 v. u. lies: „129.8„ statt „126.8".
- - - - - 1431, - 15 v. o. lies: „Arendal" statt „Arendel".
- - - - - 1431, - 4 v. o. lies: „fetteren" statt „seltenen".
- - - - - 1432, - 11 v. u. lies: „kurzen" statt „klaren".
- - - - - 1438, - 18 v. u. lies: „saurores" statt „saures".
- - - - - 1449, - 20 v. o. lies: „Scandin" statt „Skandin".
- - - - - 1461, - 10 v. o. lies: „1950" statt „19.64".
- - - - - 1463, - 4 v. u. lies: „9.42 | 10.88" statt „9.40 | 10.85".
- - - - - 1468, - 8 v. u. lies: „9.54 | 7.72" statt „9.41 | 7.91".

Sitzung vom 11. October 1880.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgender Ansprache:

Vor wenig Tagen ist Rudolf von Wagner, Professor der Technologie an der Universität Würzburg, plötzlich dahingeschieden. Die chemische Welt hat dadurch einen ungewöhnlich grossen, schwer zu beklagenden Verlust erlitten.

Wagner's Handbuch der chemischen Technologie in seinen vielen Auflagen gehört zu den verbreitetsten und benutztesten Werken. Jeder in diesem Kreise dürfte darin schon Belehrung und Anregung gefunden haben; diejenigen aber, welche sich eingehender mit technischen Dingen zu beschäftigen haben, schätzen das Buch als ein geradezu unentbehrliches. Es ist, obwohl daneben viele andere erschienen sind und erscheinen, die umfangreicher und eingehender sind, in seiner knappen, ausdrucksvollen Form ein unübertroffenes Meisterwerk.

Ausserdem hat Wagner durch mehr als 20 Jahre hindurch unablässig durch Mittheilungen in Zeitschriften fördernd und anregend gewirkt. In diesen Arbeiten tritt seine umfassende Kenntniss, ein unbegrenztes Interesse für das ganze Gebiet der chemischen Technologie glänzend zu Tage. Die sonst übliche Scheidung von unorganischer und organischer Chemie ist ihm nur etwas Aeusserliches, seine Thätigkeit entfaltet sich auf beiden Gebieten. Es kann in dieser Hinsicht als bezeichnend gelten, dass wir unter seinen ersten Arbeiten finden:

„Ueber die Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol“ und
„Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes“,

unter seinen letzten:

„Ueber Chromoxyd (Umwandlung in Chromsäure)“ und über „Phloroglucin“, über „Rosolsäure“.

So ist Wagner stets mit emsigem Bemühen den verschlungenen Wegen der Entwicklung der organischen Chemie gefolgt, während er

zugleich auf die mit Vorliebe bebauten Felder des anorganischen Gebietes immer wieder zurückkam.

Eine besondere Seite der Thätigkeit des Mannes war die Vertretung der deutschen Fabrikanten auf den internationalen Ausstellungen. Mit einer hervorragenden Liebenswürdigkeit des Wesens, mit einem willigen Eingehen auf die Ideen Anderer verband Wagner nicht nur eine scharfe und richtige Kritik, sondern auch eine grosse Festigkeit des Willens und die zur Erreichung seiner Ziele nöthige Unermüdlichkeit. Diesen Eigenschaften hat es mancher deutsche Industrielle zu verdanken, dass seine Verdienste auch im Auslande Anerkennung gefunden, und zwar bis über den Ocean hinweg; denn auch die Reise nach Amerika hat der immerhin schon bejahrte Mann nicht gescheut; auch in Philadelphia wusste er die deutschen Interessen zu vertreten.

Dabei war seine Neigung stets besonders dem Entstehenden, dem Neuen zugewandt, und in dieser Beziehung kannte er keinen Unterschied der Nationalität. So verdanken wir ihm noch aus jüngster Zeit die eingehende Schilderung einer neuen Industrie, die auf französischem Boden entstanden ist: von der Pariser Ausstellung 1878 brachte er die nöthigen Daten mit, um den Vicent'schen Process der Melasse-Verarbeitung beschreiben zu können.

Aber wichtiger, als dies Alles, erscheint der Wagner'sche Jahresbericht. Dieses seit 1855 immer gleichmässig durchgeführte Werk allein würde ihm ein „monumentum aere perennius“ sein, dies allein ist eine unschätzbare Erbschaft. Wir besitzen darin eine Reihe von kurzen, gedrängten Uebersichten des jährlichen Standes der chemischen Technik, die mit unübertrefflicher Sorgfalt und Kritik gearbeitet sind, im Ganzen ein Sammel- und Geschichts-Werk, das einzig dasteht. Der Wagner'sche Jahresbericht ist für jeden Chemiker von grösstem Interesse, er ist für den Technologen und Techniker so unentbehrlich, dass mit der Erbschaft, welche die chemische Welt plötzlich und unerwünscht erhalten hat, die ernsteste Pflicht entsteht, für Fortsetzung des Werkes zu sorgen.

Auch die eigentliche Lebens-Skizze des seltenen Mannes, dessen frühes Hinscheiden wir beklagen, wird erst in ruhigerer Musse zu bearbeiten sein. Für heute bleibt mir nur übrig, Sie zu ersuchen, sich von Ihren Sitzen zu erheben, um das Andenken Rudolf von Wagner's in üblicher Weise zu ehren.

Nachdem dies geschehen, begrüsst der Vorsitzende Hrn. Prof. Wislicenus aus Würzburg, welcher der Sitzung beiwohnt.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Baumann verliest darauf das unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Aristides Březina, Privat-Docent, Wien VII, Siebensternstrasse 25;
Karl Poznanski, Zürich, Oberstrass 91;
Charles A. Mohr, Assistent Professor of Chemistry, Alabama, Medical-College;
Felix Binder, École de Chimie, Mülhausen i./E.;
Edouard Vicari, Agno Tessin (Schweiz);
Hans Hüssy, Safenwyl bei Aarau (Schweiz);
Henri Schulz, Moskau, p. Adr.: Jules Schulz;
Hugo Rave, Münster i./W., Gasstrasse 7;
Pietro Venzaghi, Busto Arsizio (Lombardei);
Wilhelm Petri, Bonn, Bonner Thalweg;
Dr. Hugo Schulz, Privat-Docent; Bonn;
Dr. jur. Joh. Hundhausen, München, Laborat. der Akademie der Wissenschaften;
Alfred Gros, Bruchsal in Baden;
Josef Müller, Aschaffenburg in Bayern;
Frdr. H. Hans Müller, Sebastianstrasse 23 III.,
Siegfried Ruhemann, Koppenplatz 8 II., } Berlin;
Dr. phil. K. Böhmer, Assistent, Münster i./W., landwirthschaftliche Versuchs-Station;
Georg Grund,
Max Pröpper,
Eugen Waas, } Physiol. chem. Institut in Leipzig;
Reinhard Wagner, Dresdenerstrasse 20 I., Leipzig;
Dr. Paul Degener, Laborator. des Vereins für Rübenzucker-Industrie,
Dr. H. Troschke, Laborat. des landwirthschaftl. Instituts, } Berlin N., Invalidenstr. 42/47.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Barry, Halle a./S. (durch Ferd. Tiemann und P. Koppe);
Dr. Karl Aumann, Walsrode bei Verden [Prov. Hannover],
Dr. J. R. Nolthenius, Amsterdam, Heerengracht bei der Leliegracht 182, } (durch H. Hübner und P. Jannasch);

Charles N. Waite, Manchester Mills, Manchester, New Hampshire, U. S. A. (durch L. M. Norton und T. H. Norton);
Leon Crismer, Stavelot, Prov. de Liège, Belgien (durch E. Herter und A. Kossel);
Dr. Percy F. Frankland, Royal College of Chemistry South Kensington Museum, London (durch F. Herrmann und L. Medicus);
Dr. Grethen, Assistent an der landwirthschaftl. Versuchs-Station, Hildesheim [Hannover] (durch E. Rothe und A. Peters);
Dr. J. Boekmann, Strée [Belgien] (durch R. Biedermann und W. Will);
Edward H. Rennie, Assistent am Saint Mary's Hospital, London,
Theophil Full, Lehrer a. d. Kreis-Realschule,
Carl Bauer, Assistent am Univ.-Laborat.,
} zu Würzburg } (durch J. Wislicenus und B. Schwalbe);
Wilh. Arnold, Aarau (durch P. Liechti und O. Lindt).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

70. Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt am Main für 1878/79.
90. Wiadomości farmaceutyczne. Tom VII, No. 9.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. V, 1.
364. Miller, William Allen. Elements of Chemistry: theoretical and practical. Revised etc. by Henry E. Armstrong and Charles E. Groves. Part III. Chemistry of carbon compounds or organic chemistry. Section I, hydrocarbons, alcohols, ethers, aldehydes and paraffinoid acids. 5th edit. London 1880. (Verf.)
868. Apotheker-Verein, Deutscher. Zweiter Bericht über die Thätigkeit der vom D. A.-V. zur Berathung über die Reform der pharmaceutischen Ausbildung niedergesetzten Commission und des aus derselben gewählten Ausschusses. Erstattet von Theodor Pusch. Halle a. S. (1880.)
1045. Bender, Georg. Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers auf Phenole. Ueber das Phenylendiurethan und das Phenylendicyanat. Inaug.-Diss. Berlin 1880. (Verf.)
1046. B. M. Writings of the Graduates in the Course of Analytical and Applied Chemistry. First annual supplement. New York 1880.
1047. Dudley, Wm. L. Laboratory Notes. Sep.-Abdr. (Verf.)
1048. Feuerlein, Carl. Ueber phenylirte Biguanide. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1880. (Verf.)
1049. Hanhart, Ulrich. Ueber Derivate des Dimethylanilins. Einwirkung von Benzotrichlorid auf Kupfer. Inaug.-Diss. Zürich 1880. (Verf.)
1050. Jannasch, P. und Kloos, J. H. Mittheilungen über die krystallinischen Gesteine des Columbia-Flusses in Nordamerika und die darin enthaltenen Feldspathe. Wien. Sep.-Abdr. (Verf.)
1051. Mixter, W. G. On the density of the vapours of some ammonium and ammonia compounds. Sep.-Abdr. (Verf.)
1052. Schulze, E. Ueber den Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus. Berlin 1880. Sep.-Abdr.

1058. Stüsser, Th. Ueber Meta-Methyl-Normalpropyl-Benzol und einige Derivate. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1880. (Verf.)
1054. Tommasi, Donato. Ossicloruri alluminici. Osservazione sull' attuale peso atomico dell' alluminio. Firenze 1880. Sep.-Abdr. (Verf.)
1055. Tommasi, Donato. Ricerche intorno alla formazione dell' idrato ferrico. Sep.-Abdr. (Verf.)
1056. Zimmermann, Julius. Derivate des Paraamidodiphenyls (Xenylamins) und der Dinitrohydrozimmtsäure. Inaug.-Diss. Berlin (1880). (Verf.)
1057. Dumreicher, Oscar Freiherr von. Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
H. Wichelhaus.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 1. August 1880.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, G. Krämer, C. A. Martius, E. Salkowski, C. Sarnow, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Der Vorsitzende verliest ein Schreiben des Hrn. C. Löwig in Breslau an den Präsidenten der Gesellschaft, in welchem Hr. Löwig für die bei Gelegenheit seines fünfzigjährigen Doctorjubiläums ihm übermittelten Glückwünsche des Vorstandes dankt.

2) Das Secretariat wird beauftragt, Hrn. Dr. C. Bischoff in einem Schreiben aufzufordern, die Fertigstellung des noch unvollendeten Theiles des General-Registers über die ersten zehn Jahrgänge der Berichte möglichst so zu beschleunigen, dass im Monat November die Versendung des Werkes an die Abonnenten erfolgen kann.

3) Der Schriftführer zeigt an, dass die HHrn. G. Wagner in St. Petersburg und A. Atterberg in Kolmar sich bereit erklärt haben, der erstere über die in Russland, der letztere über die in Schweden ausgeführten chemischen Arbeiten Berichte einzusenden, welche sich in Form und Inhalt an die seit Anfang dieses Jahres in den Berichten abgedruckten Referate anschliessen. Das Secretariat wird beauftragt, den bisherigen Berichterstatter für Schweden, Hrn. C. W. Blomstrand, für die der Gesellschaft geleisteten Dienste den Dank des Vorstandes auszusprechen.

4) Es wird eine aus den HHrn. A. W. Hofmann, E. Baumann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission ernannt, welche die von verschiedenen Mitgliedern der Gesellschaft (zumal den HHrn. H. E. Armstrong, R. Biedermann und J. Remsen) gestellten, auf die in den Berichten abzudruckenden Referate bezüglichen Verbesserungsanträge prüfen, sowie dem Vorstande weitere Vorschläge zur Vervollkommnung der Berichterstattung

über die ausserhalb der Gesellschaft im In- und Auslande veröffentlichten chemischen Aufsätze machen soll.

5) Der Vorstand giebt einem von Hrn. C. A. Martius gestellten Antrage Folge, in dem er den Redacteur und die Publications-Commission auffordert, aus den in den Berichten zu veröffentlichenden Aufsätzen nach Möglichkeit solche Bemerkungen fernzuhalten, welche nicht auf Klarstellung wissenschaftlicher Thatsachen abzielen und durch welche industrielle Interessen gefährdet werden können.

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

Mittheilungen.

431. Emil Fischer: Scheidung und Bestimmung des Arsens.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gleichzeitig von Schneider und Fyse für toxykologische Analysen empfohlene Abscheidung des Arsens durch Destillation mit Salzsäure ist trotz der verschiedenen Modifikationen, welche sie im Laufe der Zeit erfahren hat, in den meisten Fällen für eine genaue quantitative Bestimmung dieses Elementes nicht geeignet.

Der Grund davon liegt besonders in dem Umstande, dass von den Verbindungen des Arsens nur die arsenige Säure, mit Salzsäure gekocht, leicht und vollständig sich als Trichlorid verflüchtigt.

Bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse erhält man jedoch das Arsen fast immer als Arsensäure in Lösung. Um auch in solchen Fällen die Scheidung des Metalls durch Destillation in Salzsäure ausführen zu können, ist es nur nothwendig, die Arsensäure gleichzeitig in arsenige Säure umzuwandeln.

Ein für diesen Zweck besonders geeignetes Reduktionsmittel habe ich in dem Eisenchlorür gefunden und es ist mir dadurch gelungen, das Verfahren von Schneider und Fyse zu einer allgemeinen, durch Genauigkeit und Bequemlichkeit ausgezeichneten Methode für die Scheidung und Bestimmung des Arsens auszubilden.

Bei der Destillation mit Salzsäure und Eisenchlorür unter den später angegebenen Bedingungen geht das Arsen, einerlei in welcher Oxydationsstufe dasselbe in der Lösung vorhanden war, rasch und vollständig als Trichlorid über, während sämmtliche anderen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe mit Einschluss des Antimons und Zinns

in der eisenhaltigen Flüssigkeit zurückbleiben. Die Bestimmung des Arsens in dem Destillate ist sehr einfach. Sie geschieht entweder gewichtsanalytisch als Trisulfid nach der von Bunsen[1]) gegebenen Vorschrift oder noch besser massanalytisch nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Kali durch Jodlösung.

Die in dem Destillationsrückstande befindlichen anderen Metalle werden durch Schwefelwasserstoff von dem Eisen getrennt und nach bekannten Methoden bestimmt.

Für die Scheidung selbst ist es zunächst nothwendig die zu untersuchende Substanz in salzsaure Lösung überzuführen. Kleinere Mengen von Schwefelsäure sind dabei unschädlich. Dagegen muss die Flüssigkeit frei von Salpetersäure sein, welche nicht allein das Eisenoxydulsalz zerstören, sondern auch die spätere Bestimmung des Arsens wegen des in das Destillat übergehenden Stickoxyds erschweren würde.

Metalllegirungen löst man desshalb am besten in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Die Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns werden nach der Vorschrift von Bunsen in alkalischer Lösung durch Chlor oxydirt und das gleichzeitig gebildete, chlorsaure Alkali durch kurzes Erwärmen mit starker Salzsäure grösstentheils wieder zersetzt.

Hat man Salpetersäure zur Aufschliessung benutzt, so muss dieselbe durch Abdampfen mit Schwefelsäure zuvor vollständig entfernt werden.

Als Destillationsgefäss dient ein gewöhnlicher Rundkolben mit langem Halse von 500—600 ccm Inhalt, welcher schräg gestellt und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist.

Die in den Kolben eingeführte, arsenhaltige Flüssigkeit wird mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Eisenchlorür versetzt und mit 20procentiger Salzsäure bis auf ein Volumen von etwa 140 ccm verdünnt. Die Destillation geht unter diesen Umständen ruhig von Statten, wenn man die Flamme so regulirt, dass in der Minute 2 bis 3 ccm Flüssigkeit übergehen. Dieselbe wird unterbrochen, wenn das Volumen der rückständigen Lösung 30—35 ccm beträgt, weil bei weiterer Concentration sich ein Theil der übrigen Metallchloride ebenfalls verflüchtigen kann. Beträgt die Menge des Arsens nicht mehr als 0.01 g, so geht dasselbe bei der ersten Destillation vollständig über. Bei grösseren Mengen muss die Operation nach Zugabe von 100 ccm 20procentiger Salzsäure wiederholt werden, bis eine Probe mit Schwefelwasserstoff oder nach der Neutralisation mit Jodlösung keine Reaktion mehr giebt. Nach der vierten Destillation wurde bei zahlreichen Versuchen selbst mit Quantitäten von 1 g Arsen keine Spur des Metalls mehr in dem Rückstande gefunden. Die Scheidung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 320.

des Arsens von Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium und Quecksilber nach diesem Verfahren ist von vorn herein eine vollständige. Sind dagegen grössere Mengen von Antimonchlorid und Zinnchlorid zugegen, so kann das Destillat bis zu einigen Milligrammen dieser Metalle enthalten. Für die massanalytische Bestimmung des Arsens ist die Beimengung dieser Chloride gleichgültig; handelt es sich aber um eine vollständige Scheidung für die Gewichtsanalyse, so muss das Gesammtdestillat nochmals unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern Eisenchlorürlösung bis auf 30 ccm abdestillirt werden, wobei die kleinen Mengen jener Metalle vollständig zurückbleiben. Die jodometrische Bestimmung des Arsens nach dieser Methode ist so einfach und sicher zum Ziele führend, dass man sich kaum noch einer der älteren Methoden zu diesem Zwecke bedienen wird, wenn es sich allein um die Ermittlung dieses Metalls handelt.

Die ganze Operation lässt sich, sobald die Substanz in Lösung übergeführt ist, bequem in 4 Stunden ausführen, und die Resultate sind ebenso genau, wie bei den neuerdings von Bunsen[1]) angegebenen, besten gewichtsanalytischen Methoden.

Als Scheidungsmethode ist das Verfahren ferner von besonderem Werthe für Gemenge von Arsen und Zinn, weil es vor den bisher bekannten durch leichtere Ausführbarkeit ausgezeichnet ist.

Genauere Angaben über die weitere Verwendbarkeit desselben nebst den analytischen Belegen behalte ich einer ausführlicheren Mittheilung vor.

---

432. Lothar Meyer: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

(Eingegangen am 10. August.)

Im letzten Hefte, S. 1451, dieser Berichte veröffentlichen die Herren Nilson und Pettersson eine Reihe von neuen sehr werthvollen Untersuchungen über das Beryllium, die zum grossen Theile zur Prüfung von Einwürfen angestellt wurden, welche die Herren Brauner und Carnelley und ich selbst gegen das von den schwedischen Gelehrten angenommene dreiwerthige Atomgewicht des Berylliums Be = 13.8 gemacht hatten. Herr Prof. Nilson hatte die grosse Freundlichkeit, mir die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen schon vorher brieflich mitzutheilen.

Ich hatte, auf Grund der bekannten Beziehungen zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte, die Vermuthung ausgesprochen[2]), dass, falls das Beryllium wirklich dreiwerthig sei, sein Aequi-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 305.

[2]) Diese Berichte XI, 576 (nicht VI, wie S. 1451 irrthümlich gedruckt ist).

valent kleiner als 4, sein Atomgewicht kleiner als das des Kohlenstoffes sein werde. Die Versuche haben das Aequivalent zu 4.55, also nur sehr wenig kleiner, als bisher angenommen wurde, ergeben, woraus das Atomgewicht

$$\overset{II}{Be} = 9.10 \text{ oder } \overset{III}{Be} = 13.65$$

folgt, so dass, falls das Beryllium dreiwerthig ist, sein Atomgewicht nach wie vor zwischen das des Kohlenstoffes und des Stickstoffes hineinfällt, wohin es nach den Eigenschaften des Elementes nicht passt. Ich brauche nun wohl kaum zu versichern, dass ich mit den Herren Nilson und Pettersson darin vollkommen übereinstimme, dass auch ich unsere Kenntniss der gesetzmässigen Beziehungen zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte für noch viel zu unvollständig und unentwickelt halte, als dass wir auf Grund derselben die Beobachtungen zu corrigiren berechtigt wären. Ich habe schon, als ich die ersten Anfänge des jetzigen Atomgewichtssystemes zusammenstellte, vor der damals nicht selten auftauchenden Neigung gewarnt [1]), die Regelmässigkeiten durch Abänderungen der experimentell gefundenen stoechiometrischen Zahlen vermehren zu wollen. Ich halte es auch theoretisch nicht für unmöglich, dass einmal ein Glied einer Familie ein grösseres Atomgewicht haben könne als das entsprechende Glied der folgenden Familie mit durchschnittlich grösseren Atomgewichten; denn wir kennen den ursächlichen Zusammenhang zwischen den Differenzen der Atomgewichte und den Unterschieden der Eigenschaften zur Zeit noch gar nicht und dürfen es daher für möglich halten, dass auch Gewichtsdifferenzen vorkommen, welche keine durchgreifenden Aenderungen der Eigenschaften bewirken, wie andererseits auch bei gleichem Atomgewicht die Eigenschaften etwas verschieden sein können, so bei Nickel und Kobalt. Aber ich bin der Ansicht, dass wir, dem von Berzelius so oft und entschieden empfohlenen Gebrauche treu, eine bisher stets bewährte, wenn auch rein empirische Regel zwar nicht eigensinnig und unbedingt festhalten, aber auch nicht leichthin aufgeben dürfen, sondern zunächst die ihr widersprechenden Beobachtungen einer sehr sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen haben.

Es ist nun bisher jedes Atomgewicht, das anfangs in die Reihe sich nicht regelrecht einfügen liess, durch wiederholte Untersuchungen so berichtigt worden, dass es jetzt am richtigen Platze erscheint. Dies gilt von Cs, Sc, Ga, In, Y, La, Di, Ce, V, Nb, Ta, Mo, Ur, Ir, Pt, also von einer recht ansehnlichen Zahl, nämlich etwa dem vierten oder fünften Theile aller bis jetzt bekannten Elemente. Nur bezüglich des Tellures ist die Sache noch zweifelhaft [2]); doch handelt es sich bei ihm nur um eine Differenz von etwa einem Procente vom

[1]) Mod. Theor. 1. Aufl. 1864, S. 189; 4. Aufl. 1880, S. 181.
[2]) Vgl. Mod. Theor. 4. Aufl, S. 179.

Werthe des Atomgewichtes. Das Beryllium, dreiwerthig genommen, würde demnach von allen Elementen das einzige sein, dessen Atomgewicht aus der regelmässigen Reihenfolge weit herausfiele; denn dass Ytterbium, wie die Herren Nilson und Pettersson angaben [1]), auch nicht passe, ist nach meiner Auffassung nicht richtig [2]); und ob die Erbinerde mit dem Atomgewichte Er = 166 jetzt endlich am Ende ihrer unendlich schwierigen und mühsamen Reinigungsprocesse angelangt ist, lässt sich wohl mit absoluter Sicherheit auch noch nicht entscheiden.

Bei dieser Sachlage ist es sehr verdienstlich, dass die Herren Nilson und Pettersson die Aenderung der specifischen Wärme des Berylliums mit der Temperatur untersucht haben. Sie fanden in der That, dass die Wärmecapacität des Metalles mit steigender Temperatur nicht unerheblich wächst, und zwar „ungefähr wie die des Eisens bei höheren Temperaturen", wonach sie glauben annehmen zu dürfen, dass, wie für das Eisen, so auch für das Beryllium dasjenige Atomgewicht anzunehmen sei, welches mit der in gewöhnlicher Weise, d. i. zwischen 0° und 100° bestimmten mittleren specifischen Wärme das der Zahl 6 am nächsten kommende Produkt liefert. Aber abgesehen von dem Umstande, dass gerade das lange vor dem Schmelzen erweichende Eisen kein besonders geeignetes Vergleichsobjekt bildet, ist bei dieser Vergleichung ein Umstand ausser Acht geblieben, welcher mir von durchschlagender Wichtigkeit zu sein scheint.

Die specifische Wärme derjenigen Elemente, für welche die Regel von Dulong und Petit unbestrittene Gültigkeit hat, wächst mit steigender Temperatur entweder dieser proportional oder etwas rascher, so dass die Zunahme der specifischen Wärme für eine bestimmte Temperatursteigerung, z. B. für einen Grad, entweder stets gleich bleibt oder mit Erhöhung der Temperatur grösser und grösser wird; und zwar gilt dies sowohl für die mittlere wie für die wahre specifische Wärme.

So ist z. B. die wahre specifische Wärme, d. i. die Wärmemenge, welche erfordert wird, um die Gewichtseinheit von der zugehörigen Temperatur aus um 1° C. zu erwärmen, (siehe die nebenstehende Tabelle)

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1459.
[2]) Vgl. Mod. Theor. 4. Aufl., S. 138.

	nach Bède [1])	nach Byström [2])		
Grad	Eisen	Eisen	Silber	Platin
0	0.1053	0.11164	0.05698	0.03239
Diff. . .	71	73	17	9
50	0.1124	0.11237	0.05715	0.03248
Diff. . .	71	153	34	19
100	0.1195	0.11380	0.05749	0.03267
Diff. . .	71	215	51	28
150	0.1266	0.11595	0.05800	0.03295
Diff. . .	71	287	68	38
200	0.1337	0.11882	0.05868	0.03333
Diff. . .	71	359	85	47
250	0.1408	0.12241	0.05953	0.03380
Diff. . .	71	431	102	95
300	0.1479	0.12672	0.06055	0.03475

Andere Beobachter fanden etwas andere Zahlenwerthe; aber alle stimmen darin überein, dass die Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur nicht kleiner wird.

Ganz entgegengesetzt verhalten sich nach H. F. Weber's Untersuchungen [3]) die Elemente, welche bei Mitteltemperatur der Regel von Dulong und Petit nicht gehorchen. Die Zunahme ihrer specifischen Wärme wächst anfangs ebenfalls mit steigender Temperatur, wird dann aber kleiner und kleiner und endlich sehr klein bei den Wärmegraden, innerhalb welcher das Element die Regel von Dulong und Petit erfüllt. Ganz ebenso verhält sich zwischen 0^0 und 300^0 das Beryllium. Es ist beispielsweise die wahre specifische Wärme γ bei der Temperatur t und die Zunahme $\Delta\gamma$ derselben für 1^0 C. (siehe umstehende Tabelle S. 1784):

---

[1]) Ich entnehme diese Zahlen, da mir die Originalabhandlung augenblicklich nicht zugänglich ist, dem Wüllner'schen Lehrbuche, Bd. III, S. 486.

[2]) Ebendaselbst. Es ist dort und auch in Fortschritte der Physik, Bd. 16, f. 1860, S. 369, nicht angegeben, aber wohl nicht zweifelhaft, dass die Zahlen die wahre specifische Wärme darstellen. Dass spätere Messungen, namentlich die von A. F. Weinhold (Pogg. Ann. 1873, Bd. 149, S. 186) von Byström's Zahlen merklich abweichen, hat auf obige Betrachtungen keinen Einfluss.

[3]) Die specifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium, Programm der Akademie Hohenheim, 1874, Stuttgart bei Metzler; auch Pogg. Ann. 1875, 154, S. 367, 533.

Beryllium *Nilson u. Pettersson*[1])		Bor *Weber*[2])		Diamant *Weber*		Silicium *Weber*	
t	γ	t	γ	t	γ	t	γ
		— 39.6	0.196	— 50.5	0.0685	— 39.8	0.1360
Δγ =					0,000802		
				— 10.6	0.0955		
Δγ =			0,000800		0,000812		0,000550
				+10.7	0.1128		
Δγ =					0.000837		
+ 23.2	0.3973	+ 26.6	0.249	+ 33.4	0.1318	+ 21.6	0.1697
Δγ =	0.00101		0.000788		0.000859		0.000382
				+ 58.3	0.1532	+ 57.1	0.1833
Δγ =					0.000856		0.000235
73.2	0.4481	76.7	0.289	+ 85.5	0.1765	+ 86.0	0.1901
Δγ =	0.00085		0.000757		0.000831		0.000148
157.0	0.5193	125.8	0.326	+140.0	0.2218	128.7	0.1964
Δγ =	0.00063		0.000675		0.000779		0.000085
		177.2	0.360	206.1	0.2733	184.3	0.2011
Δγ =			0.000543		0.000716		0.000038
256.8	0.5819	233.2	0.391	247.0	0.3026	232.4	0.2029
				606.7	0.4408		
				806.5	0.4489		
				985.0	0.4589		

Nach diesen Zahlen unterliegt es, meiner Ansicht nach, keinem Zweifel, dass das Beryllium zu dieser Klasse von Elementen gehört und nicht zu denen, welche bei niederer Temperatur die normale Atomwärme zeigen; dass demnach sein Atom nicht drei-, sondern zweiwerthig und Be = 9.10 zu setzen ist. Berechnen wir unter dieser Voraussetzung die Atomwärmen der vier abweichenden Elemente, so zeigt sich eine ziemlich gleichförmige Abnahme derselben vom Beryllium zum Bor und von diesem zum Kohlenstoffe, wie nachstehende Tabelle zeigt, und was bereits V. v. Richter in der neuesten (4.) russischen Ausgabe seines Lehrbuches S. 257 angedeutet hat. Die dann nach der Grösse der Atomgewichte folgenden Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Fluor haben bekanntlich in ihren

[1]) Aus den gefundenen Werthen der mittleren specifischen Wärme von mir berechnet.

[2]) Auf reines Bor von mir umgerechnet; s. Mod. Theor. 4. Aufl. S. 85.

starren Verbindungen ebenfalls etwas zu kleine Atomwärmen, so dass erst beim Natrium die Regel von Dulong und Petit wieder volle Geltung erlangt.

Atomwärme.

t	Be = 9.1	B = 11.0	C = 11.97	Si = 28
— 50			0.76	
— 40		2.16		3.81
— 10			1.15	
+ 10			1.35	
+ 23	3.62			4.75
+ 27		2.74		
33			1.58	
58			1.84	5.13
73	4.08			
77		3.17		
86			2.12	5.32
127		3.58		5.50
140			2.66	
157	4.73			
177		3.96		
184				5.63
206			3.28	
233		4.30		5.68
247			3.63	
257	5.29			
607			5.29	
807			5.39	
985			5.51	

Was nun die metallische Natur des Berylliums angeht, die die Herren Nilson und Pettersson als Argument gegen die Annahme einer zu kleinen Atomwärme des Berylliums anführen, so habe allerdings ich selbst[1]) den Satz aufgestellt, dass die Metalle in der Regel normale Wärmecapacität besitzen; aber ich fügte schon damals hinzu, dass Magnesium und Aluminium und vermuthlich auch Lithium eine zu kleine Wärmecapacität zeigen, also auch unter den Metallen Aus-

[1]) Mod. Theor. d. Chemie, 1. Aufl. S. 57 u. 58, 1864.

nahmen vorkommen. Da nun ausserdem die Beobachtungen der genannten Forscher gezeigt haben, dass das Beryllium ein sprödes Metall ist, so erscheint die Ausnahme noch weniger auffällig. Dagegen ist es sehr beachtenswerth, dass nach der Annahme des Atomgewichtes Be = 13.65 die Atomwärme desselben die Werthe

	bei 28°	78°	157°	257° C.
^{III}Be . γ =	5.43	6.12	7.10	8.94

haben, also grösser als die von Magnesium und Aluminium, ja, sogar grösser als die des Silbers sein würde. Denn nach Regnault ist bei etwa 60° C. Mg . γ = 6.0, Al . γ = 5.8 und Ag . γ = 6.1; nach den Byström'schen Beobachtungen für Silber und Eisen und den Bède'schen für Eisen:

	bei 0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°
Ag . γ =	6.14	6.15	6.19	6.24	6.32	6.41	6.52
Fe . γ =	6.24	6.28	6.36	6.48	6.64	6.84	7.08
Fe . γ =	5.89	6.28	6.68	7.08	7.47	7.87	8.27.

Die für das dreiwerthige Atomgewicht Be = 13.65 berechneten Werthe der Atomwärme sind viel grösser, als sie für ein Element mit kleinem Atomgewichte, das erst in heller Glühhitze schmilzt und vor dem Schmelzen schwerlich erweicht, irgend erwartet werden konnten.

Nach diesen Ausführungen dürfte es nicht zweifelhaft sein, dass die zuerst von Herrn Brauner a. a. O. ausgesprochene Vermuthung richtig, das Beryllium zweiwerthig und sein Atomgewicht Be = 9.10 zu setzen ist.

Tübingen, 8. August 1880.

433. F. W. Clarke und Mary E. Owens: Ueber eine neue Art Tetrahedrit.

(Eingegangen am 1. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten wurde uns ein Mineral aus einem unbekannten Orte in Arizona zur Untersuchung übergeben. Es war massiv, stahlgrau und hatte alle gewöhnlichen Eigenschaften des Tetrahedrits. Sein specifisches Gewicht war jedoch etwas niedriger, als man es gewöhnlich bei dieser Species findet; es schwankte zwischen 4.34 und 4.36. Es war mit geringen Quantitäten von Bleiglanz, Kupferkies und einer quarzhaltigen Gangart vermischt.

Eine Analyse des Minerals, welches vorher vorsichtig von allen Unreinigkeiten befreit worden war, ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Durchschnitt
S	21.67	—	—	—	21.67 pCt.
Sb	—	24.57	24.86	—	24.72 -
Cu	—	33.68	—	33.38	33.53 -
Pb	—	15.73	16.72	—	16.23 -
Ag	1.78	—	—	1.82	1.80 -
Fe	—	—	—	0.56	0.56 -
					98.51 pCt.

Eine Spur von Arsen und ebenso eine sehr geringe Quantität von Gangart, welche man nicht vollkommen ausscheiden konnte, wurden nicht bestimmt.

Eine andere Analyse wurde von Herrn H. B. Wilson angefangen, aber nicht beendet. Ihre Resultate gingen leider verloren, und wir können nur darüber sagen, dass ihre Schwefelbestimmung genau den obigen Werth bestätigt.

Man ersieht sofort, dass dies Material mit keiner bisher beschriebenen Species übereinstimmt. Sein specifisches Gewicht und seine Atomverhältnisse bestimmen es aber klar als Tetrahedrit, in welchem ein Theil des Kupfers durch Blei ersetzt worden ist. Der hohe Prozentsatz des letzteren Metalls könnte einer Beimischung von Bleiglanz zugeschrieben werden, hätte das Mineral nicht das niedrige specifische Gewicht. Man darf es vielleicht als eine unabhängige Species betrachten, in welchem Falle seine Ansprüche auf Anerkennung denen des Freibergit und Spaniolit analog wären.

---

434. F. W. Clarke und Helena Stallo: Die Constitution der Antimontartrate.

(Eingegangen am 1. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während vieler Jahre wurden die sogenannten tartersauren Antimonsalze allgemein als Verbindungen angesehen, in welchen sich die besondere, einwerthige Gruppe SbO als Base vorfand. Der Umstand, dass alle eine grössere Quantität Sauerstoff enthalten als die, welche der Tartersäure eigen ist — gewöhnlich im Verhältniss von einem Atom auf jedes Atom Antimon, — war die Hauptberechtigung zu dieser Ansicht; eine Ansicht, welche bisher fast als unabweisbar erschien. Im Folgenden werden wir zu beweisen haben, dass die Annahme einer solchen Ansicht in diesen Verbindungen gänzlich überflüssig ist; dass sie alle, oder fast alle, weit leichter verständlich werden, wenn man sie direkt von trivalentem Antimon ableitet, und dass einige davon eine neue Säure darstellen, von welcher das obige Metall ein Bestandtheil ist.

Der experimentelle Theil unserer Untersuchung gründet sich auf eine Thatsache, welche schon lange bekannt ist, nämlich dass, wenn man Brechweinstein Lösungen von gewissen Metallsalzen beifügt, doppelte Zersetzung erfolgt und neue Verbindungen gefällt werden, in welchen die anderen Metalle das Kalium des ursprünglichen Salzes ersetzen. Z. B. ergiebt Brechweinstein mit Baryumchlorid ein Doppelsalz, welches gewöhnlich durch die Formel, $C_8 H_8 Ba(SbO)_2 O_{12} . 2 H_2O$, dargestellt wird. Das heisst, das einwerthige Kalium hat mit dem zweiwerthigen Baryum die Plätze gewechselt, während der Tarterkern und das Antimon zusammen umgesetzt worden sind, als seien sie eine Säuregruppe. Die Darstellung der complexen Säure, welche diese Gruppe vertritt, war das erste Ziel unserer Arbeit.

Eine Quantität des Baryumsalzes, welches dem Brechweinstein entspricht, wurde vorsichtig bereitet, in Wasser suspendirt und durch eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Baryumsulfats erhielt man eine stark saure Lösung mit grossem Antimongehalt. Zuerst war das Filtrat trübe, was irrthümlicher Weise dem Durchfiltriren feinpulvrigen Baryumsulfats zugeschrieben wurde. Aber wir entdeckten bald, dass selbst die zum zweiten Male filtrirte Lösung, obwohl zuerst ganz klar, bald auch trübe wurde und dass sich ein Sediment bildete, welches Antimon enthielt. Wir hatten also eine Lösung einer Antimonverbindung, und zwar offenbar einer sehr leicht zersetzbaren. Sie stellte sich als die gesuchte Säure heraus, deren Kaliumsalz Brechweinstein ist.

Die Eigenschaften dieser Säure sind in manchen Beziehungen sehr merkwürdig. Wir haben schon oben bemerkt, dass sie nach kurzem Stehen einen weissen Niederschlag absetzt, offenbar in Folge von Zersetzung. Die Geschwindigkeit des Entstehens des Niederschlags hängt von der Temperatur und dem Grade der Verdünnung ab; am raschesten geschieht es in der Wärme und in concentrirten Lösungen. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure bewirkt es augenblicklich, eine Thatsache, welche man bei der Bereitung der Verbindung wohl im Auge halten muss. Bei der Erhitzung gehen mit der Säure Aenderungen vor sich, welche wir für einzig in ihrer Art halten. Unter 30° bleibt die Lösung ziemlich klar, und der Niederschlag bildet sich nur sehr langsam. Aber bei Temperaturen, welche nur ein oder zwei Grade höher sind, fällt er ziemlich reichlich nieder, und nimmt ein käsiges Aussehen an. Wenn man jetzt die Lösung mit dem Niederschlage auf einem Dampfbade bis zur Trockenheit abdampft, so verschwindet die weisse, käsige Masse allmählig, und es bleibt zuletzt eine durchsichtige, harzige Substanz übrig. Diese Substanz ist vollkommen in kaltem Wasser löslich, indem es die Originalsäure wieder abgiebt, welche dann wieder durch Erwärmen zersetzt und durch Abdampfen bis zur Trockenheit und Auflösen regenerirt werden kann.

Dieser merkwürdige Cyklus von Verwandlungen muss dem Forscher des chemischen Gleichgewichts einige interessante Fragen aufdrängen. In keinem Falle findet sich der ganze Antimongehalt der Lösung in dem weissen Präcipitat vor, selbst wenn das Letztere durch längeres Kochen gefällt wird. Eine veränderliche Quantität des Metalls bleibt immer gelöst. Um die Composition der Säure zu bestimmen, nahmen wir eine Reihe von Experimenten, zum Theil qualitativer und zum Theil quantitativer Art, vor. Theoretisch, nach der Art seiner Bildung zu urtheilen, müsste es Brechweinstein sein mit einem Atom Wasserstoff statt des Kaliums. Mit anderen Worten, es sollte die empirische Formel, $C_4H_5SbO_7$, haben; eine Zusammensetzung, welche gewöhnlich durch das rationelle Symbol, $C_4H_4O_6\begin{cases}H\\SbO\end{cases}$, dargestellt wird.

Da man die Säure wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in einer bestimmten, wasserfreien Form erhalten konnte, musste man zu indirekten Methoden der Analyse Zuflucht nehmen. In erster Linie wurde die Lösung mit resp. kohlensaurem Kalium, Baryum, Zink, Kobalt und Strontium neutralisirt, welche sich alle sehr leicht lösten. Der Theil, welcher mit kohlensaurem Kalium gesättigt war, ergab bald Krystalle von Brechweinstein, während der, welcher mit kohlensaurem Baryum vermischt war, die charakteristischen Schuppen des Baryumsalzes ergab, von welchem die Säure selbst bereitet wird. Mit kohlensaurem Kobalt und Zink erhielt man Lösungen, welche vollkommen klar waren, so lange sie heiss blieben, welche aber beim Abkühlen in feste, wachsartige, oder gelatinartige Massen verwandelt wurden. Diese wurden durch wiederholtes Auflösen gereinigt und dann bei 100° getrocknet. Nach Bestimmung des Kobalt und Zink erhielten wir die folgenden Procente, welche ziemlich genau mit dem Brechweinstein analogen Salzen übereinstimmen:

		Gefunden	Theorie
Kobaltsalz.	Kobalt	9.88 pCt.	9.42 pCt.
Zinksalz.	Zink	11.10 -	10.11 - .

Versuche das Antimon in diesen Salzen zu bestimmen, ergaben veränderliche Resultate, welche andeuten, dass es zur Bildung der absolut reinen Salze auf noch unbekannte Bedingungen ankommt. Die eigenthümliche Tendenz der Säuren sich zu zersetzen, indem sie Antimon absetzt, führte zu grossen Schwierigkeiten bei der Bereitung anderer als der bestimmtesten und stabilsten ihrer Derivate. Wir haben wirklich starken Grund zu glauben, dass die Kohlensäure, welche durch ihre erste Wirkung auf ein kohlensaures Salz freigesetzt wird, eine grosse Aenderung in ihrer Zusammensetzung hervorbringt. Aber dieser Punkt bedarf noch der genauen Bestätigung. Der Verdacht wurde durch die sonderbare Wirkung der Säure auf kohlen-

saures Strontium hervorgerufen. Die Lösung, welche auf diese Weise erhalten wurde, setzte mit Leichtigkeit Rosetten von Nadeln ab, welche, nachdem sie durch Drücken zwischen porösem Papier getrocknet worden waren, folgende Procentzahlen von Wasser, Strontium und Antimon ergaben. Die Analysen repräsentiren zwei verschiedene Portionen, welche zu verschiedenen Zeiten und aus verschiedenem Material bereitet wurden:

	I.	II.
Sr	18.69 pCt.	19.58 pCt.
Sb	7.20 -	6.87 -
H_2O	— -	21.90 - .

Man ersieht hieraus, dass statt eines Atomverhältnisses $Sr : Sb_2$, das Verhältniss fast $Sr_4 : Sb$ ist. Dies stimmt mit keiner leicht zu construirenden Formel, so dass, obwohl wir einen Anhaltspunkt an die wahre Zusammensetzung des Salzes haben, wir doch vorziehen das Nähere weiterer Untersuchung zu überlassen. Vorläufig sei gesagt, dass es zweifellos eine Doppelverbindung eines tartersauren Strontiumsalzes mit einem tartersauren Strontium- und Antimonsalz ist. Ob das letztere dem Brechweinstein analog ist, bleibt noch zu bestimmen. Die Bildung des Salzes erfordert offenbar eine theilweise Zersetzung der Säure, und eine Absonderung eines Theils ihres Antimons. Obwohl die obigen Resultate mit den Kalium-, Baryum-, Kobalt- und Zinksalzen ziemlich entscheidend waren, nahmen wir doch noch eine zweite Reihe von Experimenten vor, um zu bestimmen, ob im Entstehen der Säure aus dem Baryumsalz alles Antimon in das Filtrat übergeht. Wenn dies der Fall ist, dann muss die Composition der Säure diejenige sein, welche ihr theoretisch ertheilt wird; wenn nicht, dann sind die aufgeworfenen Fragen nicht zufriedenstellend beantwortet.

Eine Quantität des Baryumsalzes wurde mit der grösstmöglichen Vorsicht in absoluter Reinheit dargestellt und der Baryumgehalt dann genau bestimmt. Das Resultat stimmte vortrefflich mit der Formel des Salzes überein. Einige Gramme dieser Verbindung, welche offenbar eine bestimmte Quantität Antimon enthielt, wurden dann in Eiswasser suspendirt, und durch eine äquivalente Menge sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt, welche mittelst einer Bürette ausgemessen wurde. Nach kurzem Schütteln wurde die Mischung in einen mit Stöpsel versehenen Glascylinder, welcher Stücke Eis enthielt, filtrirt, und die Substanz auf dem Filter dann gründlich mit Eiswasser gewaschen. Das Filtrat, welches zuerst vollkommen klar war, aber nachher eine geringe Menge Niederschlag absetzte, wurde dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und in fünf gleiche Theile getheilt. In drei von diesen wurde das Antimon bestimmt. Aber das Baryumsulfat hielt ein wenig Antimon zurück; ein Umstand, welcher nicht

gänzlich vermieden werden konnte. Wenn man im Geringsten zu wenig Schwefelsäure beigefügt hätte, dann wäre ein Theil des Baryumsalzes unzersetzt auf dem Filter geblieben; wenn im Geringsten zu viel, dann wäre ein Theil der neuen Säure zerstört worden; in keinem Falle konnte man eine geringe Bildung des weissen Präcipitats vor dem Filtriren gänzlich vermeiden. Diese Reihe von Experimenten wurde zweimal wiederholt. Das erste Mal enthielt das Filtrat ungefähr sieben Achtel des ganzen Antimons. Beim zweiten Male wurde das Baryumsalz erst in einem Achatmörser in ein feines Pulver verwandelt. Die Zahlen stellen den Procentsatz des ganzen Antimons der Baryumsalze, welcher im Filtrat vorhanden war, vor:

Antimongehalt	92.62	pCt.
-	93.98	-
-	92.96	-
Durchschnitt	93.19	- .

Die Unterschiede zwischen diesen Werthen sind dem obenerwähnten Umstande zuzuschreiben, dass die Lösung im gestöpselten Cylinder eine geringe Menge des weissen Niederschlags enthielt. Dies machte es unmöglich das Filtrat in fünf absolut gleiche Theile zu theilen. Die Resultate jedoch sind so günstig wie man es nur verlangen kann. Das Filtrat enthält über neun Zehntel des ganzen Antimons, und diese Thatsache, zusammen mit der der Regeneration der Kalium- und Baryumsalze von der Säure, bestimmt die empirische Formel der letzteren als $C_4H_5SbO_7$. Da ein „saures Antimontartrat" mit der obigen Formel in vielen Büchern angegeben wird, so untersuchten wir, ob es mit unserer Säure identisch sei. Die genannte Verbindung wird Péligot zugeschrieben, welcher aber keine Analyse davon angiebt. Indem er eine Lösung des übersauren Antimontartrats mit Alkohol vermischte, erhielt er einen weissen Niederschlag, welcher, bei 160° getrocknet, aus $C_4H_3SbO_6$ bestand. Dieser sollte, bei niedrigerer Temperatur getrocknet, sein Wasser behalten, und er würde dann durch die Formel $C_4H_5SbO_7$ repräsentirt werden. Aber diese Formel wurde nicht auf experimentelle Weise festgestellt. Wir bereiteten also die Substanz nach Péligot's Methode; nur trockneten wir es bei 100° statt bei 160°. Unglücklicher Weise erhielten wir nicht genug davon, um eine vollständige Analyse zu machen; aber zwei Bestimmungen des Antimons darin ergaben die folgenden Procente:

Antimon	39.27	pCt.
-	39.41	-
Durchschnitt	39.34	- .

Das Salz, $C_4H_5SbO_7$, sollte 42.10 pCt. enthalten; für $C_4H_5SbO_7 . H_2O$ wäre die Zahl 39.60 pCt. Wahrscheinlich ist die letzte For-

mel die richtige, obwohl sie einer genauen Bestätigung bedarf. Auf jeden Fall ist Péligot's Salz nicht mit unserer neuen Säure identisch, da seine Lösung selbst nach längerem Sieden vollkommen beständig ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, obwohl durchaus nicht gewiss, dass zwei isomere Verbindungen existiren, welche durch die empirische Formel, $C_4H_5SbO_7$, dargestellt werden. Nach einer Untersuchung der Zersetzung der neuen Säure durch Wärme erhielten wir höchst zufriedenstellende quantitative Resultate. Wir haben schon bemerkt, dass das weisse Präcipitat, welches durch Erwärmen abgesondert wird, nicht das ganze Antimon enthält. Es bleibt aber keine bestimmte Quantität des letzteren in der Lösung, sondern eine veränderliche Menge, indem sie von noch unbestimmten Zuständen der Verdünnung und Temperatur abhängt. In der That scheint ein Theil des Niederschlags, welcher durch Kochen gefällt wurde, sich wieder beim Abkühlen aufzulösen.

Offenbar bestand jetzt die wichtige Aufgabe in der genauen Bestimmung der Composition dieses weissen Niederschlags. Es wurden also verschiedene Portionen davon bereitet, gründlich gewaschen und bei 100° getrocknet. Das Produkt war ein feines, weisses Pulver, welches sich nach qualitativer Analyse als ein sehr beständiges Hydrat von Antimon herausstellte. Sein Wasser behält es noch bei 150° und dies wird erst bei viel höheren Temperaturen ganz abgetrieben. Seine Zusammensetzung wurde in zwei verschiedenen Portionen und nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Die Resultate sind wie folgt:

Erste Portion	70.58 pCt.	als	Sb_2S_3	gewogen
- -	70.45 -	-	Sb_2O_4	-
Zweite -	70.32 -	-	Sb_2S_3	-
Durchnitt	70.45 -			

Eine einzige Bestimmung des Wassers ergab eine 1.83 pCt. Wasserstoff entsprechende Menge. Nach Ermittelung des Sauerstoffgehaltes durch Subtraktion erhalten wir die folgende Composition des weissen Niederschlags, welche ihn klar als orthoantimonige Säure, $Sb(OH)_3$, bestimmt:

	Gefunden	Theorie
Sb	70.45 pCt.	70.18 pCt.
H	1.83 -	1.75 -
O	27.72 -	28.07 -

Obwohl die orthoantimonige Säure manchmal als theoretische Substanz genannt wird, so konnten wir doch nirgends finden, dass sie je zuvor bereitet und beschrieben worden ist. Das einzige antimonige Hydrat, von welchem authentische Analysen publizirt worden sind, ist das von Schaffner erhaltene, mit der empirischen Formel $Sb_2H_2O_5$. Dies stellt unzweifelhaft ein Hydrat der metaantimonigen Säure dar,

und könnte die rationelle Formel $2(SbO.OH).H_2O$ erhalten. Es enthält 74.08 pCt. Antimon. Die Bildung dieser orthoantimonigen Verbindung aus unserer neuen complexen Säure, wird durch die folgende Gleichung leicht verständlich:

$$C_4H_5SbO_7 + 2H_2O = SbH_3O_3 + C_4H_6O_6.$$

Durch Erhitzung dieser Mischung des Hydrats und der Tartersäure werden die zwei Moleküle Wasser wieder ausgetrieben, und es entsteht $C_4H_5SbO_7$. Wir haben auf diese Weise eine rationelle Erläuterung der merkwürdiden Reihe von chemischen Verwandlungen, welche vorher schon beschrieben worden ist.

Wie bekannt, fällt eine der stärkeren Säuren oder Alkalien augenblicklich ein weisses Präcipitat in Brechweinsteinlösungen. Das durch Ammoniak gefällte wird als Antimonoxydul beschrieben; eine Thatsache, welche wir bestätigt haben. Die durch Säuren gefällten Niederschläge werden gewöhnlich als „basische Verbindungen" beschrieben, in welchen Tartersäure und das Reagens vorhanden sind. Wir konnten jedoch nicht finden, dass sie je systematisch untersucht worden sind. In dieser Richtung machten wir auch einige Versuche welche, obwohl noch lange nicht endgültig, doch zu Betrachtungen führen, welche von den herkömmlichen Ansichten bedeutend differiren. Wir fällten einen Theil Brechweinstein mit Schwefelsäure, einen zweiten mit Salpetersäure und bestimmten, nachdem die Niederschläge gewaschen und getrocknet waren, das Antimon in jedem.

Im Schwefelsäure-Präcipitat . .	69.74 pCt.
Im Salpetersäure-Präcipitat . .	71.49 - .

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit dem theoretischen Werthe des Antimons in orthoantimoniger Säure und wir sind deswegen geneigt beide Substanzen als solche in etwas unreinem Zustande anzusehen. Jeder Niederschlag enthielt nur geringe Quantitäten der stärkeren Säure und eine Spur von organischer Materie, welche man aber leicht unvollkommenem Waschen zuschreiben kann. Wenn unsere Annahme richtig ist, dann wird die folgende Gleichung die Bildung des $Sb(OH)_3$ leicht erklären.

$$C_4H_4SbKO_7 + HNO_3 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + KNO_3 + SbH_3O_3.$$

Die Salpetersäure nimmt das Kalium und macht die neue complexe Säure frei. Die Letztere, mit Wasser reagirend, beweist augenblicklich ihre charakteristische Unbeständigkeit und zersetzt sich, indem ein Theil des Antimons wie gewöhnlich in der Tartersäure gelöst bleibt. Wir haben hier eine Erklärung der Thatsache, welche einige der früheren theoretischen Chemiker irre führte, nämlich, dass eine starke Säure, dem Brechweinstein beigemischt, nur einen Theil des Antimons fällt. Die theoretischen Resultate, welche sich aus den obigen Experimenten ergeben, liegen auf der Hand. Wir haben gefunden,

dass Brechweinstein eine Säure von bestimmter Zusammensetzung liefert, welche auf jeden Fall von dem Antimontartrat, welches von Péligot beschrieben wird, sehr verschieden ist. Diese Säure setzt ein Hydrat, $Sb(OH)_3$, ab; während, wenn sie die Antimonylgruppe SbO enthielte, die metaantimonige Säure liefern müsste. Zudem regenerirt die Lösung, welche den Niederschlag der orthoantimonigen Säure enthält, leicht wieder das neue Tartrat auf die vorher beschriebene Weise. Wir ändern deswegen die alte Formel des sauren Antimontartrats, $C_4H_4O_6\begin{cases}H\\SbO\end{cases}$, in eine neue um, wonach unsere Verbindung von orthoantimoniger Säure abstammt, durch Ersetzung von zwei univalenten Hydroxylgruppen durch die bivalente Gruppe $C_4H_4O_6$. Auf diese Weise erhalten wir für orthoantimonige Säure unsere neue tartrantimonige Säure und Brechweinstein resp. die folgenden Formeln:

$$Sb\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad Sb\begin{cases}C_4H_4O_6\\OH\end{cases} \qquad Sb\begin{cases}C_4H_4O_6\\OK\end{cases}.$$

Alle anderen bekannten Tartrate des Antimons, die einfachen oder doppelten, mit vielleicht einer Ausnahme, können auf ähnliche Weise erklärt werden. Natürlich werden die übrigen tartrantimonigsauren Salze, wie wir die dem Brechweinstein analogen Salze zu nennen vorhaben, auf einer dieser wohlbekannten Verbindung ähnlichen Weise formulirt. Das sogenannte neutrale, von Berzelius beschriebene Tartrat, wird gewöhnlich, unter Annahme seiner Neutralität, $C_4H_4O_6\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases}$ geschrieben, angenommen. Es kann ebenso gut, mit Antimonoxydul verglichen, auf folgende Weise geschrieben werden:

$$Sb_2\begin{cases}O\\O\\O\end{cases} \qquad Sb_2\begin{cases}C_4H_4O_6\\O\\O\end{cases}.$$

Die alte Ansicht stellt es als ein neutrales Salz dar, während die neue Formel es als stark basisch betrachtet. Das Experiment allein kann entscheiden, welche die bessere ist.

Das von Péligot beschriebene übersaure Antimontartrat wird gewöhnlich als eine Verbindung von einem Molekül des sauren Tartrats mit einem Molekül von Tartersäure betrachtet:

$$C_4H_4O_6\begin{cases}H\\SbO\end{cases}\cdot C_4H_6O_6.$$

Wir setzen das Krystallisationswasser bei Seite. Es kann auch so geschrieben werden:

$$Sb\begin{cases}C_4H_5O_6\\C_4H_5O_6\\OH\end{cases}.$$

Für diese Formel finden wir gleich eine Berechtigung in Knapp's saurem Brechweinstein, $C_4H_4K(SbO)O_6 . C_4H_6O_6$. Dies wird

$$Sb\begin{cases} C_4H_5O_6 \\ C_4H_5O_6 \\ O\,K \end{cases}.$$

Hier haben wir also eine neue complexe Säure, von orthoantimoniger und Tartersäure abgeleitet, und auch ihr Kaliumsalz. Wenn diese Ansicht richtig ist, dann ist eine neue Richtung in der Untersuchung der Antimontartrate eröffnet, und wir dürfen eine Reihe von Verbindungen, der wohlbekannten Glycerotartersäure analog, zu entdecken hoffen. Zum Beispiel Glyceroditartersäure kann wie folgt geschrieben werden:

$$C_3H_5\begin{cases} C_4H_5O_6 \\ C_4H_5O_6 \\ O\,H \end{cases}.$$

Diese Säure ist aber doppelt basisch, während das entsprechende Antimonsalz dreifach basisch sein sollte. Solche Unterschiede stehen natürlich zu erwarten, da Antimon ein schwach elektronegatives Metall ist, während Glyceryl eine deutlich elektropositive Gruppe ist. Orthoantimonige Säure und Glycerin, obwohl merkwürdig vergleichbar, sind es also nur bis zu einem gewissen Grade. Die Hydroxylgruppen der einen Verbindung müssen andere Funktionen, was Basicität anbelangt, als in der anderen besitzen.

Durch Erhitzung der Antimontartrate auf eine Temperatur von ungefähr 160° erhält man Verbindungen, deren Bildung auf folgende Weise dargestellt werden kann. In keinem Falle ist die SbO gruppe nöthig.

$$Sb_2\begin{cases} C_4H_4O_6 \\ O \\ O \end{cases} - H_2O = Sb_2\begin{cases} C_4H_2O_6 \\ O \end{cases},$$

$$Sb\begin{cases} C_4H_4O_6 \\ O\,H \end{cases} - H_2O = Sb . C_4H_3O_6,$$

$$Sb\begin{cases} C_4H_4O_6 \\ O\,K \end{cases} - H_2O = SbKC_4H_2O_6.$$

In zwei von diesen Salzen finden wir das Residuum $C_4H_2O_6$, dessen bester Repräsentant das vierfachbasische Bleitartrat ist, vor. Im dritten ersetzt das trivalente dreiwerthige Antimon direkt drei Wasserstoffatome der Tartersäure. Die einzige Verbindung, welche wir bis jetzt noch nicht verständlich formuliren konnten, ist die, welche sich nach Knapp durch die Verbindung von einem Molekül Brechweinstein mit drei Molekülen sauren Kaliumtartrats bildet. Aber die Formel dieses Salzes bedarf der genauen Bestätigung.

Obwohl in allen wirklich bekannten Antimontartraten die SbO-Gruppe, wie wir gesagt haben, überflüssig ist, so können doch noch Salze entdeckt werden, in welchen sie bestimmt existirt. Zum Bei-

spiel haben wir gesehen, dass es zwei isomere Verbindungen mit der Formel, $C_4H_5SbO_7$, geben kann. Die eine davon, unsere tartrantimonige Säure, haben wir schon bestimmt als eine orthoantimonige Verbindung aufgestellt. Die andere müsste sich, wenn ihre Existenz bestätigt werden sollte, wahrscheinlich als ein metaantimoniges Derivat herausstellen, in welchem sich die Gruppe SbO vorfindet. Dieser Annahme gemäss existiren möglicherweise zwei isomere Serien von Antimontartraten, und es öffnet sich ein weites Feld für spätere Untersuchung. Zum Schluss ist es kaum nöthig zu sagen, dass der Gedankengang, welchen wir bei den Tartraten von Antimon angewandt haben, sich auch bei den entsprechenden Salzen von Brom, Arsen, Chrom und Eisen anwenden lässt. Jedes dieser Elemente bildet mit Tartersäure und Kalium ein Salz, dem Brechweinstein analog, welches gewöhnlich mit einer dem SbO ähnlichen Gruppe dargestellt wird. Diese Gruppen können wir jetzt verwerfen und alle solche Verbindungen als von complexen Säuren, welche auf den tartrantimonigen Plan construirt sind, abstammend formuliren.

Dass diese Formeln einfacher, klarer, und weniger hypothetisch sind als die alten, steht, wie uns scheint, ausser Frage.

---

435. D. Mendelejeff: Zur Geschichte des periodischen Gesetzes [1]).

[Nach dem Russischen von G. Wagner.]

(Eingegangen am 10. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Als Antwort auf die Ansprüche des Hrn. Lothar Meyer (diese Berichte XIII, 259) bezüglich der Entdeckung und Entwickelung des periodischen Gesetzes (S. 265), sende ich an die Bibliothek der deutschen chemischen Gesellschaft zwei Lieferungen des Journals der russischen chemischen Gesellschaft, welche meine ersten gedruckten, das periodische Gesetz betreffenden Originalabhandlungen enthalten. Beide Lieferungen sind 1869 erschienen und enthalten: 1) auf den Seiten 60—77 meine in der am 6./18. März 1869 stattgehabten Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft verlesene Abhandlung unter dem Titel: Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente, und 2) auf den Seiten 229—230 einen Abdruck des Protokolls der 2. Versammlung russischer Naturforscher in Moskau, auf der ich in der Sitzung am 23. August

---

[1]) Diese Abhandlung ist als zweite zu bezeichnen, da ich in diesen Berichten IV, 348 diesen Gegenstand schon einmal behandelt habe. Damals war das Gesetz noch nicht anerkannt. Ich werde hier das früher Angeführte nicht wiederholen.

1869 eine Mittheilung: Ueber Atomvolum der Elemente [1]) gemacht habe.

Diese beiden Abhandlungen sind früher erschienen, als die Abhandlung des Hrn. L. Meyer (Ann. Chem. Pharm. 1870, Suppl. Bd. 7), welche er „December 1869“ unterzeichnet hat, und aus der ich, wie er sagt, „ziemlich alles, was ich (L. Meyer) zu seiner (Mendelejeff's) Arbeit hinzugefügt, als richtig aufgenommen“ (diese Berichte XIII, 263) und „Mendelejeff später, ohne mich (L. Meyer) zu nennen, Thatsachen verwerthet“ (S. 263) haben soll. Aus der Uebersetzung einiger Stellen aus meinen Abhandlungen (März und August 1869), die ich hier anführe, geht die Unrichtigkeit des von Hrn. L. Meyer Behaupteten umsomehr hervor, als Hr. L. Meyer das in der Zeitschrift f. Chemie 1869, S. 406 erschienene Referat citirt, und die Redaktion des Journals in diesem Referate auf die Quelle selbst, d. h. auf meine Abhandlung S. 60, hinweist, letztere also Hrn. L. Meyer hätte bekannt sein können.

Ich lasse nun die Uebersetzung der erwähnten Stellen folgen: Seite 69. „Alle von mir in dieser Richtung angestellten Vergleiche führen mich zu dem Schlusse, dass die Grösse des Atomgewichts in demselben Maasse, wie das Molekulargewicht die Eigenschaften und viele Reaktionen eines zusammengesetzten Körpers, die Natur des Elements bestimmt. Wird diese Ueberzeugung durch weitere Verwerthung des aufgestellten Grundsatzes beim Studium der Elemente bestätigt, so werden wir der Epoche der Erkenntniss der wesentlichen Verschiedenheit und der Ursache der Aehnlichkeit einfacher Körper näher rücken [2])“.

Seite 69: „Vielleicht wäre es rationeller, die beigefügte Tafel [3]) in folgender Weise zu ordnen [4])“:

„*Oben:*	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
	—	—	Ca	Ba	Sr	Pb“.
„Unten:	O	S	Se	Te	—	—
	F	Cl	Br	J	—	—“.

Seite 70 u. 71: „Die folgenden zwei Versuche können die Mannigfaltigkeit der Zusammenstellungen, welche unter Zulassung des in dieser Abhandlung ausgesprochenen Grundsatzes möglich erscheint, darthun“:

---

[1]) Die Abhandlung selbst ist in den 1870 gedruckten Berichten der Naturforscherversammlung (S. 62) erschienen.

[2]) Mit diesen Worten ist die Grundidee vollständig ausgedrückt worden.

[3]) Diese Tabelle war in der Zeitschrift f. Chemie 1869, S. 406 erschienen und in den Abhandlungen (Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, diese Berichte XIII, 261) des Hrn. L. Meyer angeführt. Sie war die allererste, welche ich (sie trägt das Datum 18. III./1. 69) unter dem Titel: Essai d'une système des Elements d'aprés leurs poids atomiques et fractions chimique, par D. Mendelejeff publicirte.

[4]) Diese Form ähnelt sehr der am Schluss der Abhandlung gegebenen.

„Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	—	Tl
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	—	Pb
B	Al	—	—	—	Ur	—	—	Bi
C	Si	Ti	—	Zr	Sn	—	—	—
N	P	V	As	Nb	Sb	—	Ta	—
O	S	—	Se	—	Te	—	W	—
F	Cl	—	Br	—	J	—	—	— [1])“.

„Dabei muss die Reihe Cr, Mn, Fe, Ni, Co den Uebergang (die Atomgewichte von 52 bis 59) von dem unteren Theile der 3. (wo K, Ca . . . V = 51) zu dem oberen Theile der 4. Verticalreihe, d. h. zu Cu = 63.4, bilden, ebenso wie Mo, Rh, Ru, Pd den Uebergang von der 5. Columne zur 6. (zu Silber) darstellen, während Au, Pt, Os, Jr, Hg von der 8. zur 9. [2]) führen. Das System wäre also spiralförmig angeordnet, und tritt in demselben die Aehnlichkeit hauptsächlich unter den Gliedern jeder zweiten Reihe [3]), z. B. in der zweiten Zeile bei Be, Ca, Sr, Ba, Pb, desgleichen bei Mg, Zn, Cd hervor“. . . . „Sondert man die am meisten ähnlichen Glieder dieses Systems ab, so wird nachstehende Anordnung erhalten“.

„Oben kommen zu stehen:	Li	K	Rb	Cs
	Be	Ca	Sr	Ba
In die Mitte:	O	—	—	—
	F	—	—	—
	Na	Cu	Ag	—
	Mg	Zn	Cd	—
Unten:	S	Se	Te	—
	Cl	Br	J	—“.

„Solche Zusammenstellungen sind in grosser Anzahl möglich, das Wesen des Systems wird aber hierdurch nicht verändert“.

---

[1]) In dieser Gestalt ist das periodische System der Elemente am Besten bekannt. In der citirten ursprünglichen Gestalt sind dieselben 7* Gruppen (Li, Be, B, C, N, O, F) und dieselbe Aufeinanderfolge der paaren und unpaaren Reihen, wie in der in meiner Abhandlung in den Ann. Chem. Pharm., Suppl. Bd. VIII und auch in diesen Berichten III, 992 u. XIII, 264 abgedruckten.

[2]) Es ist die achte Gruppe der späteren Redaktion des periodischen Gesetzes. Mit den hier angeführten Worten ist die Idee, dass alle Elemente sich in eine einzige ununterbrochene, aus auf einander folgenden Perioden bestehende Reihe (einzige Reihe) einreihen, was Hr. L. Meyer mit besonderem Nachdruck (diese Berichte XIII, 261 u. 265) hervorhebt, vollkommen klar ausgesprochen.

[3]) Mit diesen Worten habe ich (März 1869) ganz klar ausgedrückt, dass ich ganz im Anfange die paaren Reihen von den unpaaren unterschieden, welchen Ausspruch Hr. L. Meyer (l. c. S. 263), indem er den Leser meinen lässt, ich hätte diesen in meiner späteren Abhandlung (Ann. Chem. Pharm., Suppl. VIII) geäusserten Begriff aus der Abhandlung des Hrn. L. Meyer (Ann. Chem. Pharm. VII) entnommen, ebenfalls für sich in Anspruch nimmt. Dies ist nicht richtig, denn die Abhandlung des Hrn. L. Meyer ist 1870 erschienen, während die meinige, welche ich hier übersetze, im März 1869 erschien, und Hr. L. Meyer dieselbe in seiner Abhandlung, indem er auf die Zeitschrift f. Chemie verweist, citirt. Den Vorwurf „ohne mich zu nennen“ (diese Berichte XIII, 268), welchen mir Hr. L. Meyer macht, will ich nicht gegen ihn anwenden.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

Seite 75, 76, 77. „Zum Schluss halte ich es nicht für überflüssig, die Resultate des oben Ausgesagten anzuführen“:

„1) Die nach ihren Atomgewichten geordneten Elemente weisen eine deutliche Periodicität [1]) der Eigenschaften auf“.

„2) Elemente, welche in ihrem chemischen Verhalten ähnlich sind, haben entweder naheliegende (wie Pt, Jr, Os) oder successiv und gleichförmig zunehmende (wie K, Rb, Cs) Atomgewichte“.

„3) Die Zusammenstellung der Elemente oder ihrer Gruppen nach der Atomgewichtsgrösse entspricht der sogenannten Werthigkeit derselben und, bis zu einem gewissen Grade, der Verschiedenheit ihrer chemischen Natur, was aus der Reihe: Li, Be, B, C, N, O, F [2]) deutlich zu ersehen ist und in anderen Reihen sich wiederholt“.

„4) Die in der Natur am meisten verbreiteten Elemente haben ein geringes Atomgewicht [3])“.

„5) Die Atomgewichtsgrösse bestimmt den Charakter eines Elements [4]) ebenso, wie das Molekulargewicht die Eigenschaften eines zusammengesetzten Körpers. Aus diesem Grunde ist beim Studium der Verbindungen die Aufmerksamkeit nicht nur auf die Eigenschaften und die Anzahl der Elemente, nicht bloss auf ihre Aufeinanderwirkung, sondern auch auf ihre Atomgewichte zu richten [5])“.

„6) Es ist die Entdeckung noch vieler unbekannter, z. B. dem Al und Si ähnlicher Elemente von dem Atomgewichte 65—75 zu erwarten [6])“.

„7) Die Atomgewichtsgrösse eines Elementes kann bisweilen corrigirt werden, sobald seine Analogien bekannt sind. So muss das Atomgewicht des Te nicht 128, sondern 123 — 126 sein“.

---

[1]) Das Wort Periodicität ist in dem Original unterstrichen (siehe diese Berichte XIII, 261).

[2]) Diese Reihe ist die typische. Aus derselben allein tritt schon der Sinn des ganzen Systems hervor. Sie war Hrn. L. Meyer gewiss vor dem Erscheinen seiner Abhandlung in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII (December 1869) aus dem Referate des Hrn. Richter, das in diesen Berichten II, 558 abgedruckt war, bekannt. Nichts auch nur in irgend einem Maasse Aehnliches weist die erste Abhandlung des Hrn. L. Meyer (*Moderne Theorien* I. Aufl. 1864, siehe auch die Tabelle auf Seite 260 dieser Berichte XIII) auf.

[3]) Diesen Grundsatz habe ich bei Gelegenheit der Besprechung der Bedingungen der Erdölentstehung (Revue scientifique 1877, 18) ausführlicher entwickelt und auseinandergesetzt (siehe auch Abich's Abhandlung im Jahrbuch der k. k. geol. Reichsanstalt 1879, Bd. 29, S. 176).

[4]) Die 1870 erschienene Abhandlung des Hrn. L. Meyer ist sogar fast buchstäblich so, wie ich mich in dem von ihm citirten Aufsatze geäussert habe: „Die Natur der Elemente als Function ihrer Atomgewichte“ betitelt (siehe auch die Seite 69 übersetzte Stelle). Damit will ich nur gesagt haben, dass Hr. Meyer nach dem Kennenlernen des Wesentlichen meiner Abhandlung nur das von mir Ausgesprochene unwillkührlich wiederholt, ohne etwas Selbständiges hinzuzufügen.

[5]) Die Untersuchungen meiner gewesenen Schüler und jetzigen Freunde der HH. Gustavson und Potilitzin haben auch diese Idee bestätigt.

[6]) Die Entdeckung des Galliums Ga = 68 im Jahre 1875 hat auch diese 1869 von mir aufgestellte Thesis bestätigt. Es fehlt jetzt nur das Ecasilicium Es = 72. Ich gestehe, dass ich einen so glänzenden Beweis des periodischen Ge-

„8) Einige Analogien der Elemente ergeben sich aus ihren Atomgewichtsgrössen [1])".

„Der Zweck meiner Abhandlung wäre vollkommen erreicht, wenn es mir gelingen sollte die Aufmerksamkeit der Forscher auf diejenigen Beziehungen unter den Atomgewichtsgrössen unähnlicher Elemente, welche, so viel mir bekannt, bisher fast gänzlich unbeachtet blieben, zu lenken [2])".

Seite 229 und 230. „D. J. Mendelejeff theilt bezüglich der von ihm bemerkten Periodicität [3]) der Atomgewichte der Elemente und des auf dieselbe gegründeten und im laufenden Jahre vorgeschlagenen Systems der Elemente mit, dass dieses System nicht nur 1) die chemische Aehnlichkeit der Elemente ausdrückt, sondern

---

setzes, wie diese Entdeckung des Hrn. Lecoq de Boisbaudran, bei Lebzeiten nicht erwartet habe.

[1]) Im März 1869 habe ich geglaubt, dass Uran ein Analoges von Bor und Aluminium (U = 116?) ist. An diese Stelle habe ich später Indium hingestellt, das Atomgewicht des Urans hingegen zu verdoppeln vorgeschlagen, was Hr. Roscoe bestätigt. Bevor die Bestimmung Bunsen's zu meiner Kenntniss gelangt war, habe ich die Wärmecapacität des Indiums bestimmt, die Resultate aber später (Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de St. Petersburg, T. VIII./1870, 24. Nov.) publicirt, weil ich zugleich eine Bestimmung der Wärmecapacitäten von Cer und Uran (letzteres konnte ich nicht im compacten Zustande erhalten) auszuführen beabsichtigte. Im August 1869 (siehe das citirte Protokoll S. 229 u. 230) stellte ich das Uran da, wo ich es ursprünglich hingesetzt hatte, nicht mehr hin, weil ich schon damals vermuthete, dass die Atomgewichte Ce, In, Ur, Yt abzuändern wären. Folglich ist Hr. Meyer auch hier mir nicht zuvorgekommen. Aus dem Bulletin de l'Académie St. Petersburg, T. VIII, will ich das, was Hrn. L. Meyer betrifft, citiren: „L. Meyer (Ann. Chem. Pharm. VII, Suppl. 13, S. 354, 1870) hat das von mir vorgeschlagene System nach dem kurzen Auszug (Zeitschrift für Chemie 1869, S. 405) berücksichtigt, ohne von meinen Originalabhandlungen (siehe oben) Kenntniss zu haben. Er hat jedoch zuerst ausgesprochen, dass zufolge der von mir nachgewiesenen Gesetzmässigkeit dem Indium statt 75 das Atomgewicht 113 zukommt, was gegenwärtig von Bunsen bestätigt worden ist, und was ich unabhängig davon vorausgesetzt habe".

[2]) Wenn Hr. L. Meyer behauptet (diese Berichte XIII, 259), er habe schon 1864 das periodische Gesetz im Sinne gehabt, so wird dieses durch die von ihm gegebene Tafel (S. 260), in der alle Analogien vor ihm bekannt waren und durch die Werthigkeit bestimmt werden, widerlegt. So wurde allgemein angenommen, dass C, Si, Sn, Pb vierwerthig, N, P, As, Sb, Bi dreiwerthig sind u. s. w. und dass das Verhältniss ihrer Atomgewichte gleich ist dem Verhältnisse von O, S, Se, Te oder F, Cl, Br, J. Hätte Hr. L. Meyer das periodische Gesetz wirklich im Sinne gehabt, so würde er nicht übersehen haben, dass z. B. das Verhältniss von B = 11 zu Al = 27 gleich ist dem Verhältniss von C = 12 zu Si = 28. Dieser Parallelismus findet sich bei ihm aber nicht vor, weil derselbe früher unbekannt war und weil Hr. L. Meyer für die Grundeigenschaft der Elemente (l. c., 265) die Werthigkeit hielt; von diesem Standpunkte aus kann aber freilich nicht vermuthet werden, dass die Grundeigenschaft der Elemente in den Atomgewichten liege. Deshalb durfte Hr. Meyer das dreiwerthige Bor nicht als ein Analoges des Aluminiums, dessen Werthigkeit für gerade = 4 oder 6, ähnlich dem Eisen (l.c., 260), galt, betrachten.

[3]) Die Wiederholung des Worts „Periodicität" zeigt deutlich, dass ich ganz im Anfange (März 1869) die Periodicität für die Grundeigenschaft des von mir gegebenen Systems der Elemente hielt. Hieraus ist deutlich zu ersehen, dass ich dieses Wort nicht Hrn. L. Meyer entlehnt habe (diese Berichte XIII, 268).

2) auch der Eintheilung der Elemente in Metalle und Metalloide entspricht, 3) ihre Werthigkeit unterscheidet, 4) ähnliche Elemente verschiedener Gruppen zusammenstellt (z. B. B, C, Si, Al, Ti), 5) die der Homologie ähnliche Uebereinstimmung der Elemente, auf welche viele Chemiker hinwiesen, erklärt, 6) Wasserstoff als ein typisches Element ausscheidet, was auch die gegenwärtige Wissenschaft anerkennt, 7) die verbreitetsten und in der Natur sich gegenseitig begleitenden Elemente neben einanderstellt, 8) auf die Mangelhaftigkeit Prout's Hypothese und 9) auf die Beziehungen zwischen den Elementen gemäss ihrer gegenseitigen Verwandtschaft hinweist. Ausserdem weist 10) ein Vergleich der specifischen Gewichte und specifischen Volumina der verschiedenen Reihen angehörigen Elemente bis zu einem gewissen Grade auf die Naturgemässheit des Systems auch in dieser Beziehung hin. So finden sich z. B. in der Silberreihe folgende specifischen Gewichte [1])":

„Atomgew.:	Ag = 108	Cd = 112	Su = 118	Sb = 122
Spec. Gew.	10.5	8.6	7.3	6.7
	Atomgew.:	Te = 128	J = 127 [2])	
	Spec. Gew.:	6.2	5.0 ".	

Aus diesen Auszügen (und aus den zu denselben gemachten Anmerkungen) ist ersichtlich: 1) dass ich im März und August 1869 allen den Ideen, welche auch bis auf heute die Grundlage des periodischen Gesetztes darstellen, Ausdruck gegeben habe, 2) dass Hr. L. Meyer vor mir das periodische Gesetz nicht im Sinne gehabt und nach mir nichts Neues hinzugefügt hat, 3) dass Hr. L. Meyer von allen deutschen Chemikern zuerst die äussere Seite der das periodische

---

[1]) Anschaunlichkeitshalber sind hier die spec. Gewichte angeführt, in dem Text aber, und in der Abhandlung ist die Rede nur von den spec. Volumen, so dass auch in dieser unwesentlichen Beziehung Hr. L. Meyer mit seiner 1870 erschienen Abhandlung mir nicht zuvorgekommen ist, weil mein Aufsatz im August 1869 verlesen und abgedruckt wurde und Hrn. L. Meyer bekannt sein konnte.

[2]) Als mir (im Anfang 1870) aus Moskau die Correctur meiner Abhandlung „Ueber Atomvolum der Elemente" zugeschickt wurde, setzte ich am Schlusse derselben folgende Anmerkung, aus welcher zu ersehen ist, wie wenig ich geneigt bin, Prioritätsfragen selbst anzuregen. Seite 71 (Anmerkung): „Das hier Erörterte habe ich auf der Versammlung im August 1869 mitgetheilt. 1870 erschien in Liebig's Annalen (nachdem diese Abhandlung zum Drucken abgeschickt war) ein denselben Gegenstand behandelnder Aufsatz des Hrn. L. Meyer. Die Schlussfolgerungen des Hrn. Meyer gründen sich auf die Zulassung des von mir gegebeben Systems der Elemente und stimmen mit den von mir hinsichtlich der Atomvolumen gezogenen überein. Die Schlussfolgerungen haben durch die der Abhandlung beigegebene graphische Darstellung an Klarheit gewonnen. Mit dem Niederschreiben dieser Nachschrift will ich nicht die Frage bezüglich der wissenschaftlichen Priorität anregen (meiner Ansicht nach haben diese Fragen oft gar kein wissenschaftliches Interesse), sondern nur die Aufmerksamkeit auf die, dieser Abhandlung des Hrn. Meyer beigegebene Tafel, als auf ein Mittel, das bei der Aufklärung der complicirten Beziehungen, auf welche in den vorhergehenden Zeilen hingewiesen wurde, behülflich sein könnte, lenken."

Gesetz betreffenden Ideen sich begriffen, 4) jedoch den inneren Sinn des periodischen Systems nach dem Erscheinen meiner ersten (1869) Abhandlungen nicht durchdrungen hat; denn in seinem damals (1870 Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7) veröffentlichten Aufsatze wiederholte er, bloss in einer anderen Form, dass was ich vor ihm ausgesprochen habe, und liess diejenigen Seiten des Gegenstandes (Zusammensetzung der Oxyde [1]), Voraussagung der Eigenschaften der unbekannten Elemente, Veränderung der Atomgewichte von Ce, Yt, Ur u. s. f.), welche allein von der Richtigkeit und Allgemeinheit des Gesetzes überzeugen konnten, unentwickelt. Diese Seiten musste ich selbst aufklären, was ich in den Jahren 1870—1875 gethan habe. Aller dieser Seiten habe ich schon vorläufig in meiner ersten Abhandlung (März 1869) erwähnt.

Wenn überhaupt etwas Neues zu der Entwickelung der Lehre von dem periodischen Gesetze hinzugefügt worden ist, so ist dies von Hrn. Th. Carnelley geschehen. Derselbe hat (diese Berichte XII, 440; Philos. Magaz. Oct., Nov., Dec., 1879) gezeigt, dass die Schmelzpunkte und magnetische Eigenschaften in periodischer Abhängigkeit von dem Atomgewichte stehen.

Zu dem oben Erwähnten glaube ich hinzufügen zu müssen, dass englische Journale (z. B. Philos. Magaz. 1869, Oct., S. 310) behaupten, Hr. Newlands habe (in d. Chem. News X, 59, 194 und XIII, 113) vor mir im Jahre 1864 ein dem periodischen ähnliches Gesetz gegeben. Ich habe bis jetzt diesen Jahrgang der Chem. News nicht erlangen können. Vorausgesetzt aber, unsere Grundideen wären vollkommen identisch, und die „Prüfung“ zu der Hr. L. Meyer sich anschickt (diese Berichte XIII, 261), in dieser Hinsicht erfolgreich, so will ich an die allgemein bekannten Beispiele, dass vor Lavoisier, Kirchhof und R. Meyer Ideen geäussert worden, welche nichtsdestoweniger den Ruhm dieser Gelehrten begründet haben, erinnern. Mit Recht ist als Schöpfer einer wissenschaftlichen Idee derjenige zu betrachten, welcher nicht nur die philosophische, sondern auch die reelle Seite eines Gegenstandes erkannt hat, welcher die Sache so zu beleuchten wusste, dass jedermann sich von ihrer Wahrheit überzeugen konnte und sie zu einem Allgemeingut wurde. Nur dann wird die Idee, wie die Materie, unvernichtbar. Folgendes, wenig bekanntes Beispiel mag hier angeführt werden: Mariotte hat ein Jahrhundert vor Lavoisier deutlich ausgesprochen (Oeuvres de Mr. Mariotte, Leide, P. Vander, 1717, 656): „La Nature ne fait rien de rien et la matiére

[1]) Uebrigens habe ich auch diesen Gegenstand schon berührt, wie aus dem Protokolle der am 2/14. October 1869 stattgehabten Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft (Journal der russ. chem. Ges. 1869, S. 213) und aus dem kurzen Referate des Hrn. Richter (diese Berichte II, 558) ersichtlich ist. Siehe auch die Abhandlung des Hrn. L. Meyer in diesen Berichten VI, 102.

ne se perd point", aber gewiss nicht ihm hat Lavoisier, welcher diesen neuen Grundsatz unmittelbar von der Natur entnommen hat, ganz in der Weise wie Jemand einen neuen Körper darstellt (aber nicht erschafft), seinen Grundsatz verdanken. Möglicherweise hat auch Hr. Newlands früher als ich ein dem periodischen ähnliches Gesetz ausgesprochen, aber selbst dies kann ich nicht von Hrn. L. Meyer sagen.

Da ich aber weiss, dass in der Ideenwelt, ebenso wie in der materiellen „aus Nichts — Nichts gemacht werden kann", so will ich hier bekennen, dass unter allen, von mir angeführten Gelehrten (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 138), welche vor mir mit dem Vergleiche der Atomgewichtsgrössen der Elemente sich befasst haben, ich hauptsächlich zweien — Lenssen und Dumas — mich verpflichtet fühle. Ihre Untersuchungen habe ich studirt und sie haben mich dazu angeregt, ein reelles Gesetz zu suchen. Hrn. Newlands aber wie Hrn. L. Meyer ist der gegenwärtige Standpunkt der Frage über Periodicität der Elemente nicht im Mindesten verflichtet.

Um meine Ansicht bezüglich der Prioritätsfragen vollkommen klar zu stellen, will ich noch hinzufügen, dass ich mich in diese Sache nur deshalb eingemischt habe, weil Hr. L. Meyer in seiner Abhandlung (diese Berichte XIII, 263) die Meinung ausspricht, ich hätte bei ihm irgend etwas zur Entwickelung des periodischen Gesetzes „ohne ihn zu nennen" entlehnt. Wären bei ihm diese Stelle nicht vorhanden, so hätte ich ihm überlassen, Aeusserungen der Art, er habe in den „Modernen Theorien" (1864) das periodische Gesetz aufgestellt, vorzubringen; denn ich habe mich schon einmal (diese Berichte IV, 348) hierüber ausgesprochen und glaube, das allgemeine Urtheil wird zuletzt doch die Wahrheit ausfindig machen. Jetzt aber durfte ich die Abhandlung des Hrn. L. Meyer nicht unbeantwortet lassen und um so mehr, da er mir persönlich einen Separatabdruck seines Aufsatzes übersendet hat. Auf einen Brief hätte ich mit einem Brief geantwortet, auf die Abhandlung antworte ich mit einer Abhandlung, auf Tafeln mit Tafeln, auf 1870 mit 1869, auf December mit März und August, weil ich die von einem so berühmten Gelehrten, wie L. Meyer, gemachten Ansprüche für nichts anderes, als einen Irrthum halten kann.

Am Schlusse führe ich die Form der Anordnung der Elemente in einer Tabelle an, welche ich zur Zeit für den besten und vollständigsten Ausdruck der Harmonie der Elemente oder des periodischen Gesetzes (und für die in typographischer Hinsicht bequemste) halte. Diese Tabelle ist der ursprünglichen (März 1869) sehr ähnlich und mit der in Quesneville's Moniteur scientifique (1879 Juillet, pag. 3) oder in der 3. Auflage der „Grundlagen der Chemie" (1877) abgedruckten (S. 1432) identisch.

Gruppen	Reihen: 1	2	4	6	8	10	12
I.		Li = 7	K (39)	Rb (85)	Cs (133)	—	—
II.		Be = 9.2	Ca (40)	Sr (87)	Ba (137)	—	—
III.		B = 11	? Sc [1])	Yt (89 ?)	? Di (139 ?)	Er (175 ?)	—
IV.		C = 12	Ti (48)	Zr (90)	Ce (141)	? La (180 ?)	Th (231)
V.		N = 14	V (51)	Nb (94)	(? [2])	Ta (182)	—
VI.		O = 16	Cr (52.5)	Mo (96)	?	W (184)	Ur (240)
VII.		F = 19	Mn (55)	—	—	—	—
			Fe (56)	Ru (103)	—	Os (194 ?)	—
VIII.			Co (58.6)	Rh (104)	—	Jr (195 ?)	—
			Ni (58.6)	Pd (106)	—	Pt (197)	—
I.	H = 1	Na = 23	Cu (63.5)	Ag (108)	—	Au (197)	—
II.		Mg (24)	Zn (65)	Cd (112)	[3])	Hg (200)	—
III.		Al (27.3)	Ga (69)	Jn (113)	—	Tl (204)	—
IV.		Si (28)	? ? ?	Sn (118)	—	Pb (204)	—
V.		P (31)	As (75)	Sb (120) [4])	—	Bi (208)	—
VI.		S (32)	Se (79)	Te (125 ?)	—	—	—
VII.		Cl (35.5)	Br (80)	Jod (127)	—	—	—
	Reihen	3	5	7	9	11	

Typische Elemente

St. Petersburg, 4./16. April 1880.

[1]) Wie bekannt, beansprucht Hr. Cleve diesen Ort für das von ihn untersuchte Scandium.
[2]) Diesen Ort würde möglicherweise Didym (Di = 146) einnehmen, wenn seine Oxyde der Formel DiO_2, seine Superoxyde Di_2O_5 entsprechen.
[3]) An diesen Ort stellt Hr. Carnelley (*Philos. Magas. 1869, pg. 312, Oct.*) das durch Hrn. Dahll entdeckte Norwegium, Ng = 146.
[4]) Cooke Procedings of the american Academie (March 1880) p. 251.

436. H. F. Morley: Isopropylen-neurin.

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

Isopropylenglycol lässt sich leicht nach der Methode von Beloboubek [1]) darstellen: zu diesem Zwecke wurden 5 kg käuflichen Glycerins durch Abdestilliren der niedrig siedenden Theile von Wasser befreit und die 4200 g zurückbleibenden, trockenen Glycerins mit 1800 g Natronhydrat destillirt; aus dem wässerigen Theile des Destillats erhielt ich leicht 319 g Isopropylenglycol (Siedepunkt 186—190° corr.).

Aus dem Glycol kann man sehr leicht nach der Carius'schen Methode das Chlorhydrin bereiten, doch erzielt man eine etwas bessere Ausbeute, wenn man Salzsäure mehrere Tage durch das auf 100° erwärmte Glycol leitet.

In beiden Fällen ist die Ausbeute des bei 127—130° siedenden Chlorhydrins ca. 33 pCt. der theoretischen.

Trimethyloxyisopropylammonium.

20 g Isopropylenchlorhydrin (Siedepunkt 128—130° corr.) wurden mit 37 g einer 33procentigen Trimethylaminlösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; aus der resultirenden, neutralen Flüssigkeit erhielt man ein Platinsalz, welches, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, federartige Blättchen bildet, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2O_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	30.50	30.53 pCt.
C	22.29	21.97 -
H	4.95	5.54 -
N	4.33	4.92 -

Der Körper ist also das Platinsalz des Trimethyloxyisopropylammoniumchlorids:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}\right. \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ N \\ CH_3 \\ Cl \end{array} \left.\right\}_2 PtCl_4.$$

Wenn man die wässerige Lösung des Propylenneurinchlorids auf dem Wasserbade verdampft und längere Zeit über Schwefelsäure stehen lässt, so krystallisirt das Salz allmälig heraus; doch bekommt man dasselbe am besten, wenn man wasserfreies Trimethylamin mit Propylenchlorhydrin auf 100° erwärmt, wobei eine krystallinische Masse gebildet wird, die rasch mit absolutem Alkohol gewaschen werden muss.

[1]) Diese Berichte XII, 1872.

Das Propylenneurinchlorid bildet farblose, durchsichtige, äusserst zerfliessliche Krystalle, die sich an der Luft bräunen; ein aus derselben bereitetes Platinsalz wurde analysirt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.50	30.52 pCt.

Silberoxyd, mit dem Isopropylenneurinchlorid gekocht, wird stark reducirt; doch ist in der Kälte wenig Reduktion zu bemerken; das Trimethyloxyisopropylammoniumhydrat bildete einen stark alkalischen Syrup, der nicht krystallisiren wollte.

Wenn man Aethylenchlorhydrin mit einer wässerigen Lösung von Trimethylamin oder Ammoniak erwärmt, findet hauptsächlich eine direkte Vereinigung statt, wobei Monoxäthylenamine gebildet werden, doch habe ich vor Kurzem gezeigt [1]), dass bei der Vereinigung mit Mono- resp. Dimethylamin das Aethylenchlorhydrin sich condensirt, indem es Dioxäthylenamine bildet; nun schien es mir möglich, dass, wenn ich 1 Molekül Trimethylamin nicht mehr auf 1 Molekül, sondern auf 2 Moleküle Propylenchlorhydrin einwirken liess, eine Condensation stattfinden könnte. Diese Erwartung wurde jedoch durch den Versuch nicht bestätigt; zwar wurde der Röhreninhalt schwach sauer, doch erhielt ich ausschliesslich das Propylenneurinchlorid, wie die Analyse des Platinsalzes zeigte:

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.50	30.70 pCt.

Auch scheint es, dass Dimethylamin sich ohne Condensation mit dem Propylenchlorhydrin verbindet, wogegen bei Anwendung von Monomethylamin eine Condensation statt hat; über diese Fälle werde ich demnächst berichten.

Paris. École de Médecine.

437. Julius Thomsen: Die Verbrennungswärme des Benzols.

(Eingegangen am 24. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Bedeutung des Benzols als Grundlage der aromatischen Verbindungen macht eine genaue Kenntniss der Verbrennungswärme dieses Körpers wünschenswerth. Zur Messung dieses Werthes benutzte ich das früher von mir beschriebene Calorimeter für Verbrennung gasförmiger Körper, und zwar wurde mit Benzoldampf gesättigte atmosphärische Luft im Calorimeter mittelst Sauerstoff verbrannt. In dieser Weise erhielt man, ohne besondere Versuche be-

[1]) Diese Berichte XIII, 222.

züglich der Verdampfungswärme desselben Körpers durchzuführen, die Verbrennungswärme des Benzols als gasförmigen Körper von normaler Dichte und bei normaler Temperatur.

Die Einzelheiten der Versuche werde ich in der später erscheinenden Abhandlung über die Kohlenwasserstoffe in gewöhnlicher Art darlegen, hier beschränke ich mich darauf mitzutheilen, dass das Gewicht des verbrannten Benzoldampfes durch das Gewicht der gebildeten Kohlensäure gemessen wurde, dass dieses in den einzelnen Versuchen von 1.5242 bis 2.1790 g variirte, und dass fünf derartige Verbrennungsversuche folgende Resultate für 1 Molekül Benzol gegeben haben:

807370c
805930c
805560c
808570c
801580c
} mittlerer Werth 805800c.

Die Verbrennungswärme eines Moleküls (72 g) gasförmigen Benzols ist demnach 805800c.

Aus der Verbrennungswärme folgt die Bildungswärme des Körpers; sie ist gleich der Differenz zwischen der Verbrennungswärme der Bestandtheile und derjenigen der Verbindung und mit Benutzung der Werthe

$$(CO_2) = 96960^c,$$
$$(H_2O) = 68360^c,$$

wird die Bildungswärme bei constantem Drucke

$$(C_6H_6) = -18960^c.$$

Da bei der Bildung des Benzoldampfes eine Contraktion von zwei Molekularvolumen stattfindet, wird die Bildungswärme bei constantem Volumen um 1160c kleiner, oder —20120c. Für gasförmiges Benzol haben wir demnach die folgenden Werthe:

Verbrennungswärme des Benzoldampfes	Verbrennungswärme der Bestandtheile	Wärmetönung bei der Bildung des gasförmigen Benzols	
		bei constantem Druck	bei constantem Volumen
805800c	786840c	—18960c	—20120c

Diese Werthe gelten für die Bildung des gasförmigen Benzols aus amorphem Kohlenstoff- und Wasserstoffgas bei etwa 21° C.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1880.

438. Julius Thomsen: Die Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 24. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die mannigfaltigen Formeln, welche einem gesättigten Kohlenwasserstoffe, C_6H_6, entsprechen könnten, lassen sich, je nach der Anzahl von einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen der Kohlenstoffatome, in neun Gruppen einreihen (vgl. meine Mittheilung in diesen Berichten XIII, 1388). Unter diesen vielen Formeln giebt es aber nur zwei Gruppen, welche der bekannten aus dem chemischen Verhalten des Benzols abgeleiteten Bedingung entsprechen, drei und nur drei Isomerien von der Formel C_6H_4AB zu gestatten. In der einen dieser Gruppen sind die sechs Kohlenstoffatome durch drei einfache und drei doppelte, in der zweiten dagegen durch neun einfache Bindungen verbunden.

Zu der ersten Gruppe gehört die von Kékulé vorgeschlagene und gewöhnlich benutzte Constitutionsformel, welche eine ringförmige Bindung mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung enthält; zu der zweiten Gruppe gehört die namentlich von Ladenburg vertheidigte Formel, in welcher die sechs Kohlenstoffatome durch neun einfache Bindungen verknüpft sind, indem jedes Kohlenstoffatom drei andere Kohlenstoffatome bindet.

Durch die von mir auf Grundlage der Erfahrung bezüglich der Constitution anderer Kohlenwasserstoffe abgeleitete Chemie der Bildungs- und Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe ist es möglich über die Frage zu entscheiden, welche von diesen beiden Constitutionsformeln der Erfahrung entspricht und demnach zukünftig als der wahrscheinlichste Ausdruck für die Constitution des Benzols zu benutzen sein wird.

Durch meine Untersuchungen ist es mir gelungen (vgl. meine Mittheilung in diesen Berichten XII, 1321), die Grösse der durch die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome sich entwickelnde Energie zu messen, und zwar hat die Untersuchung das Resultat gegeben, dass bei der einfachen und der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome eine gleich grosse Energie entwickelt wird, dass aber bei der dreifachen Bindung die entwickelte Ernergie als Null anzusehen ist.

Dieses Resultat ist beim ersten Anblicke im höchsten Grade befremdend; denn man möchte geneigt sein die mehrfache Bindung als eine kräftigere Reaktion als die einfache anzusehen, während das Entgegengesetzte aus den direkten Messungen hervorgeht; bezeichnen wir nämlich mit r die durch die einfache Bindung entwickelte Energie, dann giebt die zweite Valenz Null und die dritte Valenz $-r$, demnach die doppelte Bindung r und die dreifache Null.

In der That stimmt aber dieses Resultat vollständig mit dem Charakter der Kohlenstoffverbindungen überein. Die Beständigkeit

einer chemischen Verbindung ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von der bei der Bildung derselben entwickelten Energie, denn bei der Zersetzung wird eine entsprechende Energieverwandlung nöthig. In den Paraffinen, wo alle Kohlenstoffatome durch einfache Valenzen gebunden sind, und wo alle Affinitätseinheiten der Kohlenstoffatome befriedigt sind, kann eine Zersetzung nur dann stattfinden, wenn die Affinität der einzelnen Atome überwunden werden kann, wozu ein Energieaufwand nöthig ist. In der Gruppe der Paraffine ist jede Spaltung derselben mit einer Wärmeabsorption von 14570° verbunden, und der die Spaltung hervorbringende Körper muss deshalb eine solche Energie abgeben, um sich mit den abzuspaltenden Radikalen vereinigen zu können.

Ein abweichendes Verhalten findet aber in der Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe statt; in diesen sind zwar alle Wasserstoffatome mit den Kohlenstoffatomen und diese gegenseitig mit derselben Energie von 14570° wie in den Paraffinen, gebunden; aber zwei oder mehrere Kohlenstoffatome sind durch zwei- oder dreifache Bindung aneinander verknüpft, und eben diese mehrfachen Bindungen bilden die Angriffspunkte für die chemisch reagirenden Körper. Wenn z. B. ein Molekül Chlor auf ein Molekül Aethylen reagirt, wodurch die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome in eine einfache übergeht, dann kann das Chlor mit seiner vollen Energie sich an die beiden Kohlenstoffatome knüpfen, indem die Ueberführung der doppelten Bindung in die einfache von keinem Energieaufwand begleitet ist. Es verbindet sich demnach Chlor leicht und direkt mit dem Aethylen und zwar mit der ganzen Energie, welche der Affinität zwischen Chlor und Kohlenstoff entspricht.

Noch kräftiger ist die Wirkung des Chlors auf dreifache Bindungen enthaltende Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Acetylen; denn die Ueberführung der dreifachen Bindung in die zweifache, oder einfache ist von einer Entwickelung von Energie begleitet, welche sich der durch die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff entwickelten hinzuaddirt.

Wenn aber Chlor auf ein Paraffin reagiren soll, muss eine Spaltung eintreten, die 14570^{c} absorbirt, gleichgültig ob die Reaktion eine Abtrennung eines Wasserstoffatomes, oder eine Spaltung in zwei kohlenstoffhaltigen Radikalen bewirkt.

Eben deshalb sind die Paraffine mit den einfachen Bindungen so wiederstandsfähig, während die mehrfache Bindungen enthaltenden Kohlenstoffverbindungen leicht angegriffen werden, und zwar durch Aufhebung dieser mehrfachen Bindungen.

Der gewöhnlichen Auffassung zufolge sollte das Benzol doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten; diese Annahme stimmt aber durchaus nicht mit dem chemischen Verhalten des Benzols über-

ein, denn die muthmaselichen doppelten Bindungen des Benzols können nur durch sehr kräftige Reaktionen in einfache Bindungen überführt werden, während bei allen schwächeren Reaktionen nur eine Substitution der Wasserstoffatome stattfindet. Die starke Wiederstandsfähigkeit des Benzols deutet auf die Abwesenheit mehrfacher Bindungen.

Die Frage bezüglich der Constitution des Benzols läset sich aber auf experimentellem Wege entscheidend beantworten. Nach meinen eben citirten Untersuchungen influirt die Art der Bindung der Kohlenstoffatome bedeutend auf die bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffes entwickelte Energie, und es lässt sich mit Bestimmtheit entscheiden, ob ein Kohlenwasserstoff nur einfache Bindungen, oder theilweise einfache und mehrfache Bindungen enthält.

Das Benzol, C_6H_6, enthält in seinen sechs Kohlenstoffatomen vierundzwanzig Valenzen, von denen sechs durch Wasserstoff befriedigt sind. Die übrigen achtzehn Valenzen können nun durch verschiedene Bindungen der Kohlenstoffatome befriedigt werden; aber nur zwei Arten von Bindungen entsprechen dem allgemeinen chemischen Verhalten des Benzols, nämlich den bekannten drei Isomerien. Die achtzehn Valenzen können nun entweder als drei einfache und drei doppelte, oder als neun einfache Bindungen befriedigt sein. Da aber den einfachen und den doppelten Bindungen eine gleich grosse Energieentwickelung entspricht, nämlich für jede Bindung 14570°, würde die erstgenannte Art der Bindung eine um $3 . 14570^c$ geringere Energieentwickelung geben als die letztere und die Verbrennungswärme des ersteren Körpers würde demnach um 43710° grösser ausfallen als diejenige der letzteren.

Nach meinen citirten Untersuchungen ist die Wärmetönung bei der Bildung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs bei constantem Volumen durch die Formel:

$$(C_n, H_{2m}) = -nd + (2m + x + y)r,$$

ausgedrückt, indem d die Dissociationswärme des Kohlenstoffs oder 39200° bezeichnet, x und y die Anzahl der einfachen und doppelten Bindungen und r die Wärmetönung bei der gegenseitigen Bindung zweier Kohlenstoffatome oder eines Kohlenstoffatoms und eines Wasserstoffatoms; dieser Werth beträgt 14570°. Für das Benzol ist nach den beiden Hypothesen entweder

$x = 3$	oder	$x = 9$
$y = 3$		$y = 0$
$2m = 6$		$2m = 6$

und die Bildungswärme des gasförmigen Benzols bei constantem Volumen wird demnach

entweder $-6 . 39200^c + 12 . 14570^c = -60360^c$

oder $-6 . 39200^c + 15 . 14570^c = -16650^c$.

Die Bildungswärme des Benzols für constanten Druck ist um 1160° grösser als die angegebenen Werthe, wird demnach bezugsweise — 59200 und — 15490°. Wenn diese Werthe von der Verbrennungswärme der Bestandtheile des Benzols abgezogen werden, resultirt die Verbrennungswärme des Benzols. Die Verbrennungswärme für sechs Kohlenstoff und sechs Wasserstoffatome ist

$$6 . 96960^c + 3 . 68360^c = 786840^c$$

und die Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols würde alsdann nach den beiden Hypothesen

$$\text{entweder } 786840^c + 59200^c = 846040^c$$
$$\text{oder } 786840^c + 15490^c = 802330^c.$$

Meine in diesen Berichten publicirte, experimentelle Untersuchung über die Verbrennungswärme des Benzols im gasförmigen Zustande giebt den Werth 805800°; dieses Resultat ist entscheidend bezüglich der Constitution des Benzols. Es wird nämlich die Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols:

berechnet für drei einfache und drei zweifache Bindungen	846040°
berechnet für neun einfache Bindungen	802330°
experimentell gefundene Verbrennungswärme	805800°.

Die Uebereinstimmung der durch die direkten Verbrennungsversuche gefundenen Werthe mit demjenigen, welcher, — nach der von mir auf Grundlage der Erfahrung entwickelten Chemie —, für eine Bindung der Kohlenstoffatome des Benzols mittelst neun einfacher Valenzen resultirt, und die bedeutende Abweichung von 40000° oder 5 pCt. von demjenigen Werthe, welcher einem Benzol mit drei einfachen und drei zweifachen Bindungen entsprechen würde, führt zweifelsohne zu dem folgenden Schluss:

Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind durch neun einfache Bindungen mit einander verknüpft, und die bisherige Annahme einer Constitution des Benzols mit drei einfachen und drei zweifachen Bindungen stimmt nicht mit der Erfahrung überein.

In verschiedener Art lässt sich eine Verkettung der sechs Kohlenstoffatome des Benzols durch neun einfache Bindungen denken; am einfachsten wird die Constitution, wenn jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden gedacht wird.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1880.

439. N. Menschutkin: Ueber den Einfluss der Isomerie der Glycole auf die Bildung ihrer Essigsäureäther.

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

In Anschluss an meine Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether erlaube ich mir im Folgenden die Aetherbildung der mehratomigen Alkohole zu besprechen.

Ich traute meinen Kräften nicht zu auch die Glycole so vollständig in der angegebenen Hinsicht zu untersuchen, wie ich es für die einatomigen Alkohole gemacht habe, und habe deswegen bloss die hervorragendsten Einflüsse auf die Aetherbildung der Glycole studirt. Beim Studium der einatomigen Alkohole habe ich die primäre, secundäre oder tertiäre Natur der Alkoholhydroxylen als solche kennen gelernt. Um die Glycole in dieser Richtung zu untersuchen, habe ich folgende Repräsentanten gewählt.

Primäre Glycole: Aethylenglycol, $CH_2(HO).CH_2(HO)$,
Trimethylenglycol, $CH_2(HO).CH_2.CH_2(HO)$,
Primär-secundärer Glycol: Propylenglycol, $CH_3.CH(HO).CH_2(HO)$,
Secundärer Glycol: Pseudobutylenglycol, $CH_3.CH(HO).CH(HO).CH_3$,
Tertiäre Glycole: Pinakon, $(CH_3)_2C(HO).C(HO)(CH_3)_2$,
Resorcin, $C_6H_4(HO)_2$.

Von diesen Glycolen ist es vielleicht nicht überflüssig die Bereitung des Pseudobutylenglycols anzugeben, welcher aus reinem Pseudobutylen dargestellt wurde. Dieser Kohlenwasserstoff war durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Isobutylalkohol gewonnen und durch Behandlung in verdichtetem Zustande, durch entsprechend gewässerte Schwefelsäure vom Isobutylen befreit. Das Glycol wurde aus dem Pseudobutylen nach der Methode von A. Würtz gewonnen und siedete bei 180—184°.

Die Untersuchungsmethode der Aetherbildung der Glycole war die nämliche, welche ich schon mehrfach Gelegenheit hatte anzugeben. Zum Studium des Einflusses der Isomerie der Glycole auf die Bildung ihrer Aether, was vermuthlich in der Geschwindigkeit und Grenze der Aetherbildung sich kennzeichnen würde, wurden die Essigsäuresysteme, den neutralen Aether entsprechend (1 Molekül Glycol, 2 Moleküle Essigsäure), untersucht.

Die Aetherifikation der Glycole zeigt die vollständigste Analogie mit der Aetherifikation einatomiger Alkohole und der Einfluss der Isomerie des Glycols, wie zu erwarten war, giebt sich in der Verschiedenheit der Geschwindigkeit und der Grenze der Aetherifikation kund. Wie die primären Alkohole, so zeigen auch die primären Glycole die

grössten Geschwindigkeiten und die höchsten Grenzen der Aetherifikation; ihnen folgen die primär-secundären Glycole, sodann die secundären und so fort. Die tertiären Glycole haben die kleinsten Geschwindigkeiten, sowie Grenzen. Folgende Tabelle bringt die angegebenen Beziehungen recht klar zur Schau:

		Anfangsgeschwindigkeiten	Grenzen
Primäre Glycole:	Aethylenglycol	42.93	53.86
	Trimethylenglycol	49.29	60.07
Primär-secund. Glycol:	Propylenglycol	36.43	50.83
Secundärer Glycol:	Pseudobutylenglycol	17.79	32.79
Tertiäre Glycole:	Pinakon	2.58	5.85
	Resorcin	0	7.08.

Diese Tabelle zeigt, dass zwischen den einatomigen Alkoholen und Glycolen in Hinsicht auf den Einfluss der Isomerie auf Aetherbildung nicht nur die vollständigste Analogie herrscht, sondern bei den Glycolen legen sich die Differenzen in den Geschwindigkeiten und Grenzen isomerer Glycole viel deutlicher bloss. So sind z. B. die Differenzen in den Geschwindigkeiten und den Grenzen zwischen dem primären Trimethylenglycol und dem secundären Pseudobutylenglycol etwa gleich 30 pCt., wohingegen diese Differenzen zwischen den einatomigen primären und secundären Alkoholen sich nur etwa bis 10 pCt. erhöhten.

Die Analogie zwischen den Glycolen und Alkoholen erstreckt sich auch auf deren tertiäre Formen. Ich habe früher gefunden, dass die einatomigen tertiären Alkohole bei der Aetherifikation zersetzt werden und Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe bilden, so dass deren gefundene Aetherifikationsgrenzen nicht wahre Grenzen darstellen. Wörtlich dasselbe muss ich über die Aetherifikation des Pinakons sagen: bei der Einwirkung von Essigsäure bei 155° wird es unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt, so dass die oben angeführte Grenze nicht die wahre Grenze dieses Systems ist. Was die Aetherifikation einatomiger, tertiärer Alkohole ferner betrifft, so war die völlige Identität derselben mit der der Phenole bewiesen. Bei den Glycolen bietet sich etwas Gleiches: Resorcin, in Hinsicht auf Geschwindigkeit und Grenze der Aetherifikation, kann nur mit dem tertiären Glycol, Pinakon, verglichen werden, mit dem Unterschiede, dass die oben gegebene Grenze die wahre Grenze des essigsauren Systems des Resorcins darstellt, wie es übrigens auch bei den einatomigen Phenolen der Fall war.

In Anbetracht der vollständigen Analogie der Aetherifikationserscheinungen der einatomigen Alkohole und der Glycole kann man diese Erscheinungen zur Entscheidung vieler Fragen, die chemische

Struktur der Glycole betreffend, verwenden, wie es bei den einatomigen Alkoholen angegeben war und worauf ich später zurückzukommen gedenke.

440. N. Menschutkin: Zur Kenntniss der mehratomigen Alkohole.

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

Die vollständige Analogie, die in der Aetherifikation der einatomigen, sowie zweiatomigen Alkohole statt hat, lässt den Schluss ziehen, dass bei Alkoholen auch höherer Atomigkeit als die angeführten, den nämlichen Veränderungen in der chemischen Struktur, entsprechende Veränderungen in der Aetherifikation zu Tage treten werden, dass z. B. die primären Alkohole immer grössere Geschwindigkeiten und höhere Grenzen zeigen werden, als ihre Isomere u. s. w. Zur Zeit, da wenig Isomere der mehratomigen Alkohole bekannt sind, werden diese Betrachtungen wenig Anwendung finden und die Untersuchung der bekannten, mehratomigen Alkohole muss auf andere Seiten ihres Verhaltens gerichtet sein.

Die Aetherifikation des Glycerins, Erythrits und des Mannits, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, bietet manches Beachtenswerthe, dessen Besprechung möchte ich jedoch, nach der Quantität der einwirkenden Essigsäure auf ein Molekül mehratomigen Alkohols, in einige Abschnitte theilen.

I. Ueber die Grenzen der Systeme, bei welchen die Anzahl der Essigsäuremoleküle der Atomigkeit des mehratomigen Alkohols gleichkommt. Da in diesen Systemen die Quantität vorhandener Essigsäure immer der Bildung neutraler Aether entspricht, so können diese Systeme am besten zum Vergleich der Alkohole verschiedener Atomigkeit dienen. Für die Glycole war eine solche Untersuchung in der vorigen Abhandlung gegeben, aber des Vergleiches wegen werden wir auch ihrer bedürftig.

Folgende Tabelle enthält die Aetherifikationsdata der mehratomigen Alkohole; zum Vergleich mit den einatomigen und zweiatomigen Alkoholen sind in die Tabelle der Aethylalkohol und Glycol aufgenommen.

	Atomigkeit des Alkohols, Zahl der Moleküle Essigsäure	Anfangsgeschwindigkeiten Absolute	Relative	Grenzen
Aethylalkohol	1	46.81	70.31	66.57
Aethylenglycol	2	42.64	79.58	53.94
Glycerin	3	36.26	78.82	46.00 (45.4)[1])
Erythrit	4	24.91	62.16	40.07
Mannit	6	20.56	77.80	26.42.

[1]) In dieser, sowie in der folgenden Tabelle stellen die Ziffern in Klammern die Bestimmungen des Hrn. Berthelot vor und sind seiner classischen Arbeit über Aetherbildung entnommen.

Diese Tabelle zeigt, dass mit steigender Atomigkeit des Alkohols die Anfangsgeschwindigkeit sowie die Aetherifikationsgrenze eine starke Verminderung erleiden. Man könnte sie der verschiedenen Struktur der angeführten Alkohole, respective den sich vermehrenden, secundären Alkoholhydroxylgruppen zuschreiben. Indessen auch beim Vergleich der Alkohole analoger Struktur, z. B. des primären Aethylglycols mit dem ebenfalls primären Aethylenglycol, giebt sich wieder eine Verminderung der Grenze um etwa 12,5 pCt. kund; der Unterschied zwischen den Grenzen des secundären Pseudobutylenglycols (siehe die vorige Abhandlung) und der Mehrzahl der secundären, einatomigen Alkohole ist noch grösser und beträgt etwa 30 pCt. Es ist somit der Aetherifikationswerth der primären und secundären Alkoholgruppen in den Glycolen geringer, als der der nämlichen Gruppen in den einatomigen Alkoholen. Es ist anzunehmen, dass bei den Alkoholen höherer Atomigkeit der Aetherifikationswerth der nämlichen Alkoholgruppen mit dem Anwachs der Atomigkeit sich immer vermindern wird, was die Kleinheit der in der obigen Tabelle angeführten Zahlen erklären würde. Die Fähigkeit zur Aetherbildung vermindert sich also bei steigender Atomigkeit des Alkohols.

II. Aetherifikation mehratomiger Alkohole mit Essigsäure in gleicher Anzahl der Moleküle. Hr. Berthelot hat gefunden, dass bei der Aetherifikation zu gleichen Molekülen alle von ihm untersuchten, mehratomigen Alkohole gleiche Grenzen geben (etwa 70 pCt.), was ihn bewog, die Aetherifikation als Aequivalentbestimmung mehratomiger Alkohole zu verwenden. Meine Versuche bestätigen die Gleichheit der Grenzen, indessen nicht für alle polyatomigen Alkohole, so dass die angeführten Grenzen nicht zur Aequivalentbestimmung aller mehratomigen Alkohole verwendet werden können.

Gleiche oder mehr Geschwindigkeiten und Grenzen geben die folgenden Alkohole bei der Einwirkung eines Moleküls Essigsäure:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Methylalkohol	55.59	69.59
Glycol	51.88	69.86 (68.8)
Glycerin	51.85	70.08 (69.3)
Erythrit	53.60	65.73 (69.5)
Mannit	—	62.53.

Verschieden von diesen aber verhalten sich die folgenden Glycole:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Trimethylenglycol	59.53	75.59
Propylenglycol	40.67	58.51.

Wie man sieht, bilden die zuerst angeführten Alkohole eine besondere Gruppe, die durch die Gleichheit der Aetherifikation ausge-

zeichnet ist, letzteres trifft aber nicht bei allen mehratomigen Alkoholen zu.

Die angeführten Grenzen sind noch in der Beziehung wichtig, dass sie wieder die Verminderung der Aetherifikationsfähigkeit der mehratomigen Alkohole kennzeichnen, denn obgleich jedes der mehratomigen Alkohole mehrere Aequivalente einatomiger darstellt, ist doch ihr Wirkungswerth dem einen Aequivalent oder Molekül des einatomigen Alkohols gleich, da die angeführten Grenzen mit denen der einatomigen Alkohole zusammenfallen.

III. Aetherifikation der essigsauren Systeme mit überschüssiger Essigsäure. Folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der hierher gehörigen Versuche:

	2 Mol. Essigs.	3 Mol. Essigs.	4 Mol. Essigs.	6 Mol. Essigs.
Glycol	53.72	43.49	36.80	25.00
Glycerin	55.54	46.00	39.73	31.12
Erythrit	56.00	—	40.07	31.24
Mannit	—	—	38.47	26.42.

Diese Tabelle zeigt, dass die angeführte Gruppe der mehratomigen Alkohole auch bei diesen Versuchen sich als identisch bei der Aetherifikation erweist. Die Identität dieser Zahlen bei der Aetherifikation von Alkoholen so verschiedener Atomigkeit lässt den Schluss ziehen, dass die Aetherifikation mehratomiger Alkohole durch freie Säuren die Atomigkeit derselben nicht angiebt. Ein Blick auf die Tabelle bestätigt das Gesagte. So zeigt z. B. die Einwirkung des zweiten Moleküls Essigsäure auf das Glycol oder des dritten Moleküls Essigsäure auf Glycerin keine besondere Verschiedenheiten von der Einwirkung vorhergehender oder nachfolgender Moleküle Essigsäure. Solches Verhalten unterscheidet die Reaktion der Säuren auf mehratomige Alkohole von der auf einatomige, wie auch von der Reaktion der Basen auf mehrbasische Säuren, wo die Basicität der Säuren sich immer kund giebt.

---

441. O. Hesse: Ueber Calycin.

(Eingegangen am 5. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Calycium chrysocephalum, einer auf Eichen, Birken, Kiefern etc. wachsenden, gelben Flechte, mit kochendem Ligroin wird eine goldgelbe Lösung erhalten, welche beim Erkalten kleine Prismen einer neuen Substanz abscheidet, die ich Calycin nenne. Man erhält noch mehr davon, wenn man das Ligroin verdunstet.

Das Calycin, durch Umkrystalliren aus Ligroin gereinigt, krystallisirt in Prismen, die, wenn sehr dünn, in Masse goldgelb, in

compakterer Form jedoch von Farbe des Kaliumdichromats sind. Es löst sich sehr wenig in kaltem Ligroin, Petroläther, Aether, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, etwas besser in Chloroform, leichter in diesen heissen Flüssigkeiten. Namentlich heisser Eisessig löst die Substanz recht gut und scheidet sie beim Erkalten in prächtigen, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Auch beim Verdunsten der Chloroformlösung resultirt die Substanz in grössern, platten Prismen.

Das Calycin ist für sich sowohl, wie in seiner alkoholischen Lösung geschmacklos; auch reagirt es vollkommen neutral.

Bei 240° C. (uncorr.) schmilzt es und sublimirt anscheinend unverändert in morgenrothen Prismen bei höherer Temperatur.

Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{12}O_5$.

	Berechnet	Gefunden	
C	70.12	70.05	70.06 pCt.
H	3.89	4.08	3.91 - .

Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch die Art der Zersetzung erkannt, welche beim Erhitzen der Substanz mit gesättigter Kalilauge statthat. Abgesehen von einer Spur Oel, welches abdestillirt, Toluol zu sein scheint und offenbar von einer Nebenzersetzung herrührt, bildet sich nämlich unter diesen Verhältnissen Oxalsäure und Alphatoluylsäure entsprechend der Gleichung

$$C_{18}H_{12}O_5 + 3H_2O = 2C_8H_8O_2 + C_2H_2O_4.$$

Das Calycin steht somit in naher Beziehung zur Vulpinsäure, ist indess keine Säure, sondern ein Anhydrid. Wie ersichtlich, kann es keine Hydroxylgruppe enthalten; es nimmt daher auch beim längeren Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 160° kein Acetyl für Wasserstoff auf.

Dagegen verwandelt es sich beim Erwärmen mit Kalium- oder Natriumcarbonatlösung unter Aufnahme von Wasser in eine Säure, in Calycinsäure. Die gleiche Säure wird erhalten, wenn man die Substanz mit in Wasser vertheiltem Baryumcarbonat anhaltend kocht. Es bildet sich so eine gelbe Lösung, welche beim Verdunsten das Baryumsalz als einen gelben Firniss zurücklässt. Beim Erhitzen dieser Lösung mit Salzsäure wird indess Calycin regenerirt, das sich als ein orangeroter, krystallinischer, in Aether sich schwer lösender Niederschlag abscheidet. In der Kälte dagegen wird die Barytlösung durch Salzsäure nur milchig getrübt, indem sich die Calycinsäure abscheidet, die ein goldgelbes, in Wasser sich ziemlich leicht lösendes Harz ist. Da sich dieselbe leicht in Aether löst, so kann man sie wohl mit Aether ausschütteln, aber beim Verdunsten dieser Lösung wird immer mehr oder weniger Calycin regenerirt. Aus diesem Grunde musste von der Ermittelung der prozentischen Zusammensetzung der Calycinsäure abgesehen werden.

442. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber die Natur des kaukasischen Petroleums.

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

Trotz des grossen Aufschwunges, welchen die Industrie des in erstaunlicher Menge im Kaukasus vorkommenden Petroleums genommen hat, ist über die Natur dieses Rohstoffes wenig bekannt geworden. Man weiss eigentlich nur, dass die in demselben vorkommenden Kohlenwasserstoffe bei gleichen Siedepunkten ein höheres specifisches Gewicht besitzen als die Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums. Dieses höhere specifische Gewicht war lange Zeit Ursache, dass die Consumenten nur mit Misstrauen an die Benutzung von russischen Leuchtölen gingen. Allein die von den HH. Wilm und Biel in unserem Laboratorium unternommenen Versuche zeigten, dass den russischen Leuchtölen eine um etwa 10 pCt. höhere Leuchtkraft zukommt als den amerikanischen Oelen, und Hr. Biel beobachtete ferner, dass selbst Leuchtöle von hohem specifischen Gewicht weit leichter von den Lampendochten emporgesogen werden als amerikanische Leuchtöle. Seitdem ist das Vorurtheil des Publikums geschwunden und der ehemals sehr bedeutende Import von amerikanischen Leuchtölen nach Russland hat so gut wie ganz aufgehört. Dafür ist das hohe specifische Gewicht der kaukasischen Oele der Fabrikation von Schmierölen zu Gute gekommen und werden gegenwärtig — ohne Zusatz fester Beimengungen — Schmieröle mit einem specifischen Gewicht bis zu 0.940 hergestellt, die bereits eine allgemeine Verbreitung in Europa gefunden haben.

Wir haben unsere Aufmerksamkeit zunächst den flüchtigeren Bestandtheilen des Rohpetroleums zugewandt. Den von uns benutzten Rohstoff verdanken wir der Liberalität der HH. von Benkendorff in Baku, welche das Oel ihrer ausgiebigen Petroleumquelle einer vorsichtigen Destillation unterwarfen und uns die ersten Destillate übersandten. Diese Vorsichtsmaassregel ist dringend geboten, da sehr häufig das Rohpetroleum einer Destillation bei hoher Temperatur unterworfen wird, wodurch dann den gewöhnlichen Destillationsprodukten sich auch noch die Zersetzungsprodukte des Rohstoffes beimengen.

Trotz einer 9 Mal wiederholten fraktionirten Destillation, unter Anwendung des Glinsky'schen Dephlegmators, gelang es doch nicht Produkte von irgend welchen constanten Siedepunkten zu erzielen. Die einzelnen Fraktionen zeigten, im Verhältniss zu amerikanischen Oelen von gleichem Siedepunkt, ein auffallend hohes specifisches Gewicht.

Sdp.	Kaukasisches Petroleum.	Amerikanisches Petroleum.
Bis 80°	0.717	(Hexan) 0.669 (bei 18°)
80— 85°	0.733	—
85— 90°	0.741	—
90— 95°	0.745	—
95—100°	0.748	(Heptan) 0.699 (bei 16°)
100—105°	0.752	—

Wir vermutheten anfangs, das russische Petroleum möchte, wie das galizische, oder jenes von Lüneburg, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} und aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} sein und sich daraus das hohe spec. Gewicht erklären. Allein durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure konnten wir keine Spur von aromatischen Kohlenwasserstoffen ausziehen. Zu den Versuchen diente der bei 80—85° siedende Antheil. Die Zusammensetzung dieser Fraktion wurde durch das Schütteln mit Schwefelsäure nicht verändert.

	Vor dem Behandeln	Nach dem Behandeln mit rauchender Schwefelsäure
Gehalt an Kohlenstoff	85.13	85.23
- - Wasserstoff	15.56	15.11
Specifisches Gewicht	0.733 bei 18.5°	0.742 bei 18°.

Die Analyse entspricht keineswegs der Formel C_7H_{16}, sondern nähert sich der Formel C_nH_{2n}.

	Gefunden	C_nH_{2n}	C_7H_{16} (Heptan, Sdp. 98°)
C	85.23	85.7	84.0
H	15.11	14.3	16.0.

Die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums sind demnach wasserstoffärmer als jene des amerikanischen. Sie bestehen jedoch nicht aus Homologen des Aethylens. Brom wirkte auf die von uns untersuchten Antheile des kaukasischen Petroleums nicht ein; erst beim Erwärmen erfolgte Entfärbung, aber damit zugleich auch massenhafte Entwickelung von Bromwasserstoff; es war also Substitution nicht eingetreten. Ein weiteres Studium zeigte uns endlich, dass die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums identisch sind mit den Additionsprodukten von Wasserstoffen der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Diese Additionsprodukte sind sehr eingehend von Wreden[1]) untersucht worden und fanden wir alle seine Angaben bestätigt. Wreden beobachtete folgende Siedepunkte und spec. Gewichte:

	Spec. Gewicht bei 0°	Sdp.
Hexahydrobenzol C_6H_{12}	0.76	69°
Hexahydrotoluol C_7H_{14}	0.772	97°
Hexahydroisoxylol C_8H_{16}	0.777	118°.

[1]) Liebig's Annalen 187. 166.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} des Petroleums gehen nur schwer glatte Reaktionen ein. Wir haben dieselben mit einer grossen Zahl verschiedener Reagentien behandelt und dabei bemerkt, dass entweder gar keine Einwirkung, oder eine tiefgehende Zerstörung erfolgte. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} wieder in Carbüre C_nH_{2n-6} überzuführen gelang Wreden nicht. Nur das Hexahydro-Isoxylol vermochte er zum Theil in Trinitro-Isoxylol umzuwandeln. Wir haben diesen Versuch mit dem bei 115—120° siedenden Antheile des Petroleums wiederholt und in der That Trinitro-Isoxylol isolirt, dessen Identität mit einem Präparat aus Metaxylol festgestellt wurde.

Erwärmt man die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} des Petroleums längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so werden sie zerstört (verbrannt), ohne dass in die Schwefelsäure eine namhafte Menge einer Sulfonsäure überginge. Die Schwefelsäure selbst erstarrt dabei zu einer steifen, schwarzen Gallerte.

Die besten Resultate gab uns noch Salpetersäure (sp. G. = 1.44). Eine stärkere Säure, z. B. vom spec. Gew. = 1.52, wirkt sehr heftig ein und bewirkt fast totale Oxydation. Selbst ein Gemisch von 1 Volumen roher Salpetersäure und 2 Volumen Vitriolöl wirkt wesentlich oxydirend. Petroleum vom Sdp. 90—95° löst sich völlig beim Erwärmen in diesem Säuregemisch unter stetiger Entwickelung von Kohlensäure. Aus der sauren Lösung wurde durch Wasser nichts gefällt.

1 Th. Petroleum (Sdp. 95—100°) wurde mit 4 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1.38) so lange im Sieden erhalten, bis die Entwickelung von rothen Dämpfen nachliess. In der sauren Flüssigkeit fanden wir Essigsäure, ziemlich viel Bernsteinsäure und eine grosse Menge öliger nicht flüchtiger Säuren.

Die auf der Salpetersäure schwimmende Oelschicht gab beim Fraktioniren zunächst noch eine Portion von unangegriffenem Kohlenwasserstoff, der bei 101—103° grösstentheils überdestillirte und offenbar wesentlich aus Hexahydrotoluol (Sdp. 97°) bestand.

	Berechnet	Gefunden
C_7	85.7	85.3 pCt.
H_{14}	14.3	14.9 - .

Aus den höher siedenden Antheilen isolirten wir eine bei 210—215° siedende Flüssigkeit, welche der Formel $C_6H_{11}NO_2$ entsprach.

	Berechnet	Gefunden
C	55.8	55.4 pCt.
H	8.5	8.7 -
N	10.9	10.6 - .

Weitere Versuche müssen entscheiden, ob wir es hier mit einer Nitroverbindung oder mit einem Salpetrigsäure-Aether zu thun haben.

Jedenfalls ist die Bildung eines solchen Nitroderivates aus Petroleum eine sehr überraschende Thatsache.

Die Petroleumquellen des Kaukasus zeigen eine wechselnde Zusammensetzung je nach der Oertlichkeit. Unsere Beobachtungen beziehen sich auf die Quelle der HH. v. Benkendorff, welche sich durch ihr hohes specifisches Gewicht auszeichnet. Durch die Liberalität der Quellenbesitzer sind wir in den Stand gesetzt auch das Petroleum aus den übrigen Revieren zu untersuchen und werden wir seiner Zeit über unsere Resultate berichten.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

---

443. G. Fassbender: Die quantitative Bestimmung der Eiweissstoffe mit Hülfe von Kupferoxydhydrat.

[Mittheilung aus dem Laborat. der landwirthsch. Versuchsstation in Bonn.]

(Eingegangen am 9. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die quantitative Bestimmung der Eiweissstoffe, die für die physiologische Chemie von grosser Wichtigkeit ist, fehlte leider bisher eine brauchbare Methode. In der Regel begnügte man sich damit den Stickstoffgehalt eines Nahrungs- resp. Futtermittels zu ermitteln und daraus, unter der Annahme, dass die Eiweissstoffe 16 pCt. Stickstoff enthalten, den Gehalt der zu untersuchenden Substanzen an Eiweiss zu berechnen. Dass diese Methode zu ganz falschen physiologischen Schlüssen in Bezug auf die Ernährung von Menschen und Thieren führen kann, liegt klar auf der Hand, indem fast alle vegetabilischen Substanzen neben den Eiweissstoffen eine oft ganz erhebliche Menge von Amiden und anderen Stickstoffverbindungen enthalten, die einen von den Eiweisskörpern ganz verschiedenen physiologischen Werth besitzen. In neuerer Zeit hat nun Stutzer eine Methode in Vorschlag gebracht, nach welcher die sogenannten Proteïnstoffe sich von Amiden, Alkaloïden und ähnlichen Verbindungen mit Hülfe von Kupferoxydhydrat trennen lassen [1]), und glaubt dieser Autor ferner festgestellt zu haben, dass die als Proteïnstoffe betrachteten Körper in der Regel aus zwei verschiedenen, stickstoffhaltigen, chemischen Verbindungen resp. Gruppen von Verbindungen bestehen, von denen die eine Verbindung durch Einwirkung von Pepsin und Salzsäure in Lösung gebracht, oder physiologisch ausgedrückt, durch Magensaft verdaut werden kann, während die andere Verbindung durch dieses Lösungsmittel nicht angegriffen wird.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 251.

Ich stellte mir die Aufgabe verschiedene stickstoffhaltige Nahrungs- und Futtermittel (Hühnereiweiss, Weissbrod, Schwarzbrod, Futterrübe, Wiesenheu, Lupine, Malzkeime u. s. w.) nach den von Stutzer angegebenen Methoden zu untersuchen und kann die Brauchbarkeit dieser Methoden vollständig bestätigen. Besonders interessante Ergebnisse meiner Untersuchungen waren die, dass gewisse Substanzen thierischen Ursprungs, wie getrocknetes Blut und der sogenannte Fischguano neben den Eiweissstoffen ebenfalls unverdauliche Stickstoffverbindungen enthalten. Indem ich auf demnächst in den „landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ erscheinende ausführliche Mittheilungen verweise, möchte ich nur noch kurz ein Verfahren angeben, nachdem ein sehr wirksames, monatelang ganz unverändert bleibendes Kupferoxydhydrat hergestellt werden kann.

100 g Kupfersulfat werden in 5 L Wasser gelöst und 2,5 ccm Glycerin gewöhnlicher Concentration zugesetzt. Hierauf fällt man die Lösung mit einer genügenden Menge Natronlauge, welche man vorher auf 1.5 L verdünnt hat. Die Flüssigkeit muss hierauf alkalisch reagiren. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, man lässt abtropfen und verreibt dann das Kupferoxydhydrat in einer Schale mit Wasser welches auf 1 L 5 ccm Glycerin enthält, giebt mehr Wasser zu und entfernt, wonöthig durch wiederholtes Filtriren oder Dekantiren die letzten Spuren des Alkalis. Der zuletzt wieder auf ein Filter gebrachte Niederschlag wird endlich mit wenig Wasser, dem man 10 pCt. Glycerin zugesetzt hat, verrieben und in gut verschlossene Flaschen gebracht. Will man beim Gebrauch das Glycerin, welches übrigens nach den bisherigen Beobachtungen bei der Fällung der Proteïnstoffe keineswegs störend wirkt, entfernen, so kann dies leicht geschehen, indem man eine grössere Menge Wasser zugiesst, damit aufschüttelt, absitzen lässt und die überstehende Flüssigkeit dekantirt. Das nicht verbrauchte Kupferoxydhydrat wird dann wieder bis zur nächsten Verwendung mit einer entsprechenden Menge Glycerin versetzt.

---

444. Edmund O. v. Lippmann: Ueber die Inversion des Rohrzuckers durch Kohlensäure, und einige Eigenschaften des Invertzuckers.

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

Versuche über die Vorgänge bei der Scheidung und Saturation des Rübensaftes im Fabrikbetriebe machten es mir wünschenswerth, die Einwirkung von Kohlensäure auf Zucker zu untersuchen, umsomehr als meines Wissens hierüber noch keine Experimente bekannt geworden sind. In der mir zugänglichen Literatur fand ich diesbezüglich nur

zwei sehr kurze Notizen; in der einen giebt Malaguti an, dass Zuckerlösungen in Berührung mit Kohlensäure keine Veränderung erleiden; in der zweiten bemerkt Lund, dass Zuckerlösungen beim Erwärmen in einer Atmosphäre von Kohlensäure sehr langsam invertirt werden. Genauere Details über die Versuchsbedingungen sind nicht angegeben.

Der Zucker, welcher zu den Versuchen diente, wurde durch wiederholtes Fällen einer Raffinadelösung mit starkem Alkohol dargestellt; er hinterliess beim Verbrennen keine wägbare Asche, und übte keinerlei reducirende Wirkung aus; eine Normallösung desselben zeigte am Polarisations-Apparat 100°. Zunächst wurde solcher Zucker gepulvert und bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, in passenden Apparaten mit chemisch reiner, getrockneter Kohlensäure in Berührung gebracht; wie zu erwarten war, fand keinerlei Einwirkung statt, auch als die Kölbchen 6 Monate aufbewahrt wurden.

Ganz anders gestaltet sich die Reaktion bei Gegenwart von Wasser. Reines Wasser wurde stark aufgekocht, in einem verschlossenen Kolben vollkommen wieder abgekühlt und bei Zimmertemperatur (17°) mit reiner Kohlensäure gesättigt; hierauf wurde darin die berechnete, zur Hervorbringung einer Drehung von + 100° nöthige Menge Zucker aufgelöst. Es empfiehlt sich, grössere Stückchen Zucker einzulegen und deren Lösung durch vorsichtiges Umschwenken zu beschleunigen, da beim Einbringen von Zuckerpulver sich Gasbläschen zeigen, und ein Theil der absorbirten Kohlensäure wieder entweicht; die Polarisation der Flüssigkeit wurde controllirt, sobald aller Zucker völlig gelöst war, und stimmte mit der erwarteten genau überein. Schon nach kurzer Zeit aber war beim Eröffnen eines der Kölbchen (welche durch Quecksilberverschluss von der Atmosphäre abgeschnitten waren) eine Verminderung der Drehung zu bemerken; in den nächsten Wochen fiel die Polarisation stetig, obwohl nicht im graden Verhältniss zur Zeit, und hatte nach etwa 100 Tagen 0° erreicht. Im folgenden Zeitabschnitt nahm die Linksdrehung langsam zu, und als das letzte Kölbchen nach 150 Tagen geöffnet wurde, zeigte die darin enthaltene Lösung eine Rotation von — 44.2°. Vor der Polarisation wurde jedesmal die absorbirte Kohlensäure ausgetrieben, was durch längeres Stehen des mit einem Baumwollpfropf verschlossenen Gefässes in einem warmen Raume, oder besser durch Einleiten eines trockenen Luftstromes geschehen kann. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass auch alle Reaktionen der Lösung vollkommen mit denen des reinen Invertzuckers übereinstimmten.

Die invertirende Kraft der Kohlensäure kann durch Anwendung starken Druckes oder erhöhter Temperatur bedeutend gesteigert werden; Zuckerpulver wurde in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzen und diese in leere Sodawasserflaschen, sogenannte Syphons gebracht,

welche sodann in bekannter Weise mit Wasser und chemisch reiner Kohlensäure gefüllt und verschlossen wurden. Durch starkes Schütteln gelingt es leicht, die Kügelchen zu zerbrechen; der Zucker löst sich auf und ist in der Kälte binnen 2—3 Wochen, oft sogar in noch kürzerer Zeit total invertirt. Erwärmt man aber eine solche Flasche ¾—1 Stunde auf 100°, so tritt schon in dieser Zeit vollständige Inversion ein. Wurde das Wasser nicht unter Druck mit Kohlensäure gesättigt, so ist hierzu eine viel längere Zeitdauer erforderlich; noch langsamer und unvollständiger erfolgt die Inversion, wenn eine Zuckerlösung, sei es bei höheren oder niedrigeren Temperaturen, nur mit einer Atmosphäre von Kohlensäure in Berührung steht, wie dies auch Lund in seinem oben erwähnten Versuche fand.

Die angeführten Versuche zeigen, dass unter blosser Benutzung von Kohlensäure sich mit Leichtigkeit reine Lösungen von Invertzucker gewinnen lassen; diese Methode besitzt vor der sonst gebräuchlichen den Vorzug, dass sie die Inversion bewirkt, ohne die Mithülfe einer löslichen Säure, die später wieder entfernt werden muss, zu beanspruchen und nöthigenfalls auch ohne eine Steigerung der Temperatur zu fordern[1]).

Im Besitze dieser reinen Lösungen lag es nahe, einige Eigenschaften des Invertzuckers, über die verschiedene streitige Angaben vorliegen, von Neuem zu untersuchen.

Für die Grösse der Drehung, die eine + 100° polarisirende Rohrzuckerlösung nach völliger Inversion zeigt, fand Biot — 38°, Maumené — 42°, Tuchschmid bei 0° C. — 44.16°, Casamajor bei 0° C. — 44°. Biot schrieb der Natur der invertirenden Säure einen Einfluss zu, weil er bei Anwendung von Salzsäure — 38°, von Schwefelsäure — 39.8°, von Salpetersäure — 38.7° fand; Dubrunfaut gab an, man müsse zur Neutralisirung der Säure Soda anwenden, weil bei Gebrauch von Magnesium- oder Calciumsalzen die Drehung zu gering befunden werde, und Casamajor hat dies erst jüngst bestätigt. Bei Anwendung einer auf kaltem Wege durch Kohlensäure invertirten, + 100° drehenden Zuckerlösung wurde die Polarisation bei 0° C. in Versuchen — 44.2, — 44.2, — 44.15, — 44.2, also im Mittel — 44.19 beobachtet; diese Zahl ist frei von den durch die oben erwähnten Einflüsse sonst verursachten Differenzen. Erwärmt man eine Invertzuckerlösung, so sinkt, wie bekannt, die Linksdrehung; bei 87.8° wurde dieselbe Null, während Ricketts dies bei 91.7, Dubrunfaut bei 90°, Casamajor bei 88°, Tuchschmid bei 87.3° C. beobachtete.

[1]) Nachdem diese Arbeit bereits erschienen war (in der österreichischen Zeitschrift für Zuckerindustrie, Märzheft 1880), theilte mir Hr. Dr. Scheibler privatim mit, dass er schon vor Jahren zu denselben Resultaten gelangt sei und dieselben auf einer Generalversammlung des deutschen Vereins erwähnt habe; doch wurden damals die Verhandlungen noch nicht stenographirt, und gingen daher nicht in die Zeitschriften über.

Bei weiterem Erhitzen tritt Rechtsdrehung auf, die sehr rasch zunimmt, und bei 100° C. scheint eine der Rotation bei 0° C. entgegengesetzte von + 44° erreicht zu sein, wie dies auch bereits Mategczek in seiner ausführlichen Arbeit über die optischen Constanten einiger Zuckerarten angiebt. Es sind aber die Beobachtungen bei so hohen Temperaturen, in Folge von Schichtenbildung im Polarisationsrohr, sehr erschwert, so dass genaue und verlässliche Zahlen kaum zu erzielen sind.

Als specifische Drehung des Invertzuckers in wässeriger Lösung, c = 17.21, t = 0° C., fand Tuchschmid — 27.9°, und gab die Formel $[\alpha_D]_t = -(27.9-0.32\,t)$ an, aus der sich die specifische Drehung für jede Temperatur t berechnen lässt. An einer, wie oben, durch Kohlensäure invertirten Lösung wurden bei derselben Concentration folgende Werthe gefunden:

Temperatur:

0° 10° 20° 30° 40° 50° 60° 70° 80°

α_D beobachtet:

—27.9, —24.5, —21.4, —18.0, —15.2, —12.0, —8.5, —5.8, —2.0,

α_D nach Tuchschmid's Formel berechnet:

—27.9, —24.7, —21.5, —18.3, —15.1, —11.9, —8.7, —5.5, —2.3.

Bei 20° C. hebt ein Theil Invertzucker die Drehung von 0.32 Theilen Rohrzucker auf; Meissl fand 0.34.

Was die Zusammensetzung des Invertzuckers betrifft, so ist bekanntlich Maumené in einer langen Reihe von Arbeiten der Dubrunfaut'schen Ansicht entgegen getreten und behauptet, der Invertzucker enthalte neben Glycose und Levulose noch eine dritte Zuckerart, die Inaktose, und zwar in zwei Modifikationen, deren eine Kupferlösung reducirt, die andere nicht; auch soll die Drehung der nach Dubrunfaut's Vorschrift gewonnenen Glycose und Levulose keine constante sein und beim Traubenzucker schon unterhalb 100° ganz verschwinden. Es ist mir ebenso wenig wie vielen Anderen gelungen, selbst bei genauer Befolgung der Angaben Maumené's, dieselben Resultate zu erhalten. Das Ergebniss bei der Zerlegung des Invertzuckers war immer nur Glycose und Levulose mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften; eine Abnahme der Rotation von Glycoselösungen konnte beim Erwärmen nicht beobachtet werden, vielmehr erwies sich die Drehung von 0—100° C. als constant. Maumené's Resultate scheinen nur erklärlich, wenn man annimmt, dass unter seinen speciellen Versuchsbedingungen die Nebenreaktionen bei der Einwirkung des Kalkes auf den Invertzucker in starkem Masse hervorgetreten seien; solche sind z. B. die Entstehung des schon von Péligot beobachteten, unlöslichen Glycosates, $2\,C_6H_{12}O_6 + 3\,CaO + 2\,H_2O$, welches im Licht unbeständig ist und sich rasch dunkel

färbt, ferner die Bildung der von Wousseu und später von Pellet entdeckten, löslichen Kalkverbindung, welche durch Kohlensäure nicht zersetzbar ist u. s. w. Die Temperatur von + 16° C., bei der Maumené wiederholt gearbeitet zu haben angiebt, mag dies begünstigt haben. Jedenfalls sind seine Resultate merkwürdig genug, um neuerliche, gründliche Untersuchungen zu verdienen, da immerhin ein einziger gelungener Versuch schwerer ins Gewicht fällt, als ganze Reihen negativer Ergebnisse.

445. Edmund O. v. Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Sacharin im osmosirten Zucker.

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

In mehreren deutschen und österreichischen Zuckerfabriken war mir im Laufe der letzten Jahre mitgetheilt worden, dass sich zuweilen in den durch das Osmoseverfahren aus Melassen erhaltenen Produkten der Zucker in einer anderen, als der gewöhnlichen Krystallform vorfinde; da nun von einer Dimorphie der Sacharose nichts bekannt ist, so erschien diese Thatsache sehr auffällig, und ich war daher bestrebt, mir Proben derartiger Zucker zu verschaffen. Erst in jüngster Zeit gelang es mir aber, von befreundeter Seite ein solches Muster zu erhalten; in der That enthielt dasselbe einzelne Krystalle, die schon durch ihren äusseren Habitus leicht von den Zuckerkrystallen zu unterscheiden waren, und es gelang durch Auslesen derselben eine zur Untersuchung genügende Menge zu isoliren.

Wenige Versuche mit dieser Substanz mussten genügen, um zu zeigen, dass kein Rohrzucker, sondern ein anderer, nur mit diesem verunreinigter Körper vorlag; er erwies sich nämlich in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, die Lösungen besassen ein höheres Drehungsvermögen als Zuckerlösungen gleicher Concentration, hatten dagegen einen nur wenig süssen Geschmack. Diese Eigenschaften erweckten in mir die Vermuthung, jenen interessanten, zuckerartigen Körper vor mir zu haben, mit dem Péligot jüngst die Wissenschaft bereichert hat: das Sacharin. Da ein Probeversuch zeigte, dass die Hauptmasse der Krystalle von concentrirter, kalter Salpetersäure nicht angegriffen wurde, was jene Ansicht bestärkte, so wurde der ganze Rest der Substanz nach Péligot's Vorschrift mit concentrirter Salpetersäure behandelt, wodurch der Zucker und alle anderen Verunreinigungen zerstört werden, während das Sacharin intakt bleibt, und aus der Lauge leicht gewonnen werden kann.

Die mehrmals umkrystallisirte Substanz bildete durchsichtige, sehr schön ausgebildete Prismen, besass keinerlei süssen Geschmack, und

reducirte Kupferlösung auch beim Kochen nicht. Bei 20° C. löst sich 1 Theil in 8 Theilen Wasser, während heisses Wasser mit Leichtigkeit grosse Mengen löst; heisse verdünnte Schwefelsäure oder concentrirtes Kaliumhydroxyd, sowie kalte concentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung, während heisse Salpetersäure Oxalsäure giebt. Auch ist der Körper unter nur geringer Verkohlung zum grössten Theile unzersetzt flüchtig. Alles dieses lässt an der Identität mit Sacharin gar keinen Zweifel; das Drehungsvermögen wurde ebenfalls bestimmt, und mit Péligot's Zahl $\alpha_D = +93.5$ übereinstimmend befunden.

Das Vorkommen von Sacharin in den Produkten der Zuckerfabrikation, speciell in Osmosezuckern, kann nicht Wunder nehmen, da ja dasselbe durch die Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker entsteht, und mit Leichtigkeit durch Membranen diffundirt; es ist also sowohl zu seiner Entstehung, als zu seiner Anhäufung im Laufe der Fabrikation reichlich Gelegenheit geboten.

---

446. W. Kelbe: Erwiderung.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folge meiner Abhandlung „über ein im leichten Harzöl vorkommendes, neues Cymol" reklamiren (diese Berichte S. 1548) die Herren Henry E. Armstrong und William A. Tilden das alleinige Untersuchungsrecht des Harzöls, und nöthigen mich damit zu folgenden Gegenbemerkungen.

Die auf das Harzöl bezügliche Mittheilung des Herrn Tilden (W. A. Tilden, Journal of the Chemical Society, Transactions 1879, S. 275), und ebenso die „beiläufige Bemerkung" des Hrn. Armstrong (diese Berichte XII, S. 176) habe ich allerdings übersehen. Beim Studium der übrigen Arbeiten der Herren Armstrong und Tilden hatte ich nur den Eindruck erhalten, als sei es denselben nur darum zu thun, die Constitution der Verbindungen der Terpentingruppe aufzuklären. Der Gedanke, dass dieselben auch das Harzöl einer eingehenden Erforschung unterziehen wollten, ist mir dabei nie gekommen. Und so wird es gewiss auch jedem Andern gegangen sein, der diese Arbeiten unbefangen durchgelesen hat.

Ausserdem geschieht auch an den von mir übersehenen Stellen des Harzöls nur so flüchtig und nebensächlich Erwähnung, dass, auch wenn ich dieselben vor dem Erscheinen der „Bemerkungen" der Herren Armstrong und Tilden gelesen hätte, ich die Untersuchung des Harzöls in dem Glauben fortgesetzt haben würde, dass denselben eigentlich an der Untersuchung des Harzöls wenig gelegen sei, um so mehr, als sie nirgends den Wunsch ausgesprochen haben, man möge ihnen diese Untersuchung allein lassen.

Aus den „Bemerkungen“ der Herren Armstrong und Tilden scheint mir hervorzugehen, dass dieselben sich nicht nur die eingehende Untersuchung des Harzöls, sondern auch, im Zusammenhange damit, die des Oels, welches bei der Destillation der Produkte der freiwilligen Oxydation des Terpentinöls gewonnen wird, und ferner, auch im Zusammenhange damit, die Untersuchung der verschiedenen Glieder der Terpentingruppe, zusammengenommen also einen nicht unbeträchtlichen Theil der organischen Chemie reserviren wollen.

Wenn das Jeder so machen wollte, so würde, glaube ich, bald für die meisten Chemiker, die sich mit wissenschaftlichen Untersuchungen beschäftigen, nicht mehr viel zu untersuchen übrig bleiben, und kann ich schon aus diesem Grunde ein Recht der Herren Armstrong und Tilden, das Harzöl allein zu untersuchen, nicht anerkennen.

Dass die genannten Herren dann weiterhin mein Verdienst, „die Gegenwart einiger Säuren der $C_n H_{2n+1} . COOH$-Reihe, sowie eines vom gewöhnlichen Cymol verschiedenen Kohlenwasserstoffs“ im Harzöl nachgewiesen zu haben, annerkennen, freut mich sehr, wie es ja Jedem immer erfreulich sein muss, sich die Anerkennung seiner Fachgenossen erworben zu haben.

Allein trotzdem kann ich hier die Bemerkung nicht unterdrücken, dass dies doch nicht, wenigstens soweit es die Herren Armstrong und Tilden betrifft, der eigentliche Zweck meiner Arbeiten ist.

Ferner wird mir das Recht zugestanden, das von mir aufgefundene Säuregemenge und den von mir entdeckten Kohlenwasserstoff weiter zu untersuchen. In diesem Punkte bin ich völlig mit den beiden Herren einig. Auch ich hatte gemeint, dieses Recht zu haben, und freue mich, diese Meinung auch von anderer Seite ausgesprochen zu hören. Und ich werde auch, da die Herren Armstrong und Tilden Nichts dagegen zu haben scheinen, von diesem Rechte Gebrauch machen.

Wenn dann endlich dieselben Herren sagen: „aber sonst möchten wir uns die eingehende Erforschung des Harzöls vorbehalten wissen“, so haben sie vielleicht von ihrem Standpunkt recht. Dieselben Gründe aber, welche sie zur Begründung dieses Wunsches anführen, kann auch ich ihnen entgegen halten. Auch ich bin schon seit einigen Jahren mit der Untersuchung des Harzöls beschäftigt und habe ebenfalls viel Mühe und Arbeit gehabt, ehe die Untersuchung zu Resultaten führte.

Kurz, ich bedaure, nicht in der Lage zu sein, die angefangene Arbeit aufzugeben, sondern werde dieselbe fortsetzen.

Was nun schliesslich die Annahme der Herren Armstrong und Tilden betrifft, das von mir der Untersuchung unterzogene rohe

Harzöl sei mit Colophonium verfälscht, so erwidere ich darauf, dass ich mein Untersuchungsmaterial aus einer Fabrik beziehe, in deren Auftrage ich vor einigen Jahren eine Reinigungsmethode[1]) ausfindig machte, die den Zweck hat, das rohe Harzöl eben von seinem Harzgehalt zu befreien.

Nun kann man doch nicht wohl annehmen, dass eine Fabrik, die grosse Kosten und Mühen darauf verwendet, ihr Rohmaterial zu reinigen, dasselbe vorher gerade mit dem Stoff verfälscht, von dem es mühsam befreit werden soll!

Uebrigens habe ich auch die Beobachtung gemacht, dass, wenn man Colophonium aus einer kleinen Retorte mit starkem Feuer einer raschen Destillation unterwirft, dann das Destillationsprodukt nach dem Erkalten beinahe fest wird, und sich grössten Theils in Natronlauge löst, unter Bildung von Harzseife.

Früher schon ist angegeben worden (Dingl. pol. Journ. CLV. 1879, Jahresbericht 1860, S. 488), dass sich Colophonium mit überhitztem Wasserdampf bei ungefähr 400° C. destilliren lasse. Ich erkläre mir das Vorhandensein von Colophonium in seinen Destillationsprodukten, indem ich annehme, dass hier der Dampf der Zersetzungsprodukte denselben Dienst leistet, wie dort der Wasserdampf.

Im Uebrigen verweise ich auf meine Abhandlung (diese Berichte XIII, S. 888).

Zu meiner Mittheilung Seite 1157 möchte ich bei dieser Gelegenheit noch Folgendes nachtragen.

Um die rohe Harzessenz zur Untersuchung geeigneter zu machen, habe ich sie einer Reinigung unterworfen. Sie wurde zunächst mit Natronlauge gewaschen, um die in ihr enthaltenen Säuren und Phenole fortzuschaffen. Dann wurde sie einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Sie wurde nun mit grossen Mengen concentrirter Schwefelsäure unter starker Abkühlung geschüttelt, und das von der Schwefelsäure nicht Gelöste (etwa 77 pCt.) schliesslich nochmals mit Wasserdampf destillirt.

Die so gereinigte Harzessenz ist vollkommen farblos, bricht das Licht sehr stark, und riecht zugleich nach den aromatischen Kohlenwasserstoffen und nach Petroleum.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure würde sich die Harzessenz ausserordentlich stark erwärmen, wenn sie nicht sorgfältig abgekühlt wird. Es ist dabei auch nicht zu vermeiden, dass ein Theil der aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Sulfosäuren von

---

[1]) D. R.-P. No. 7865, vom 9. October 1878, und Engl. Pat. No. 886 vom 5. März 1878.

der Schwefelsäure aufgenommen wird. Aber derselbe ist ja dadurch für die Untersuchung nicht verloren.

Wenn man die zur Reinigung der Harzessenz verwendete Schwefelsäure mit wenig Wasser verdünnt, so entstehen dadurch in der Flüssigkeit zwei Schichten, deren untere wohl nur verdünnte Schwefelsäure sein wird. Die oben aufschwimmende ist ein fast schwarzes, dickes Oel, welches, in Wasser gebracht, sich zum Theil darin löst. Der in Wasser unlösliche Rest bildet ein dunkelbraunes, stark nach Pfefferminze riechendes Oel, welches, mit Wasserdampf destillirt, ein wie altes Pfefferminzöl riechendes Destillat gab. Beim Abdampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten, wässrigen Lösung, schieden sich aus dieser eine Menge glänzender Blättchen aus, welche später als α-metaisocymolsulfosaures Baryum erkannt wurden.

1.1075 g hinterliessen mit Schwefelsäure abgeraucht und geglüht 0.441 g $BaSO_4$ = 23.36 pCt. Baryum.

Beim Fraktioniren der Harzessenz habe ich die Erfahrung gemacht, dass es sehr schwer ist, aus derselben Fraktionen von constantem Siedepunkt zu erhalten. Ich habe deshalb diese zeitraubende Arbeit aufgegeben, und mich, da ich vorläufig mein Hauptaugenmerk auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe gerichtet habe, darauf beschränkt, Fraktionen herzustellen, welche innerhalb von etwa 10° sieden, diese mit Schwefelsäure in der Wärme zu behandeln und die erhaltenen Sulfosäuren zu untersuchen.

Fraktion 108—115° C.

Dieselbe gab an Schwefelsäure nicht sehr viel ab. Die vom nicht löslichen Theil getrennte Säure wurde mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Aus der filtrirten und ziemlich weit eingedampften Lösung schieden sich beim Erkalten schöne, glänzende Blättchen aus. Dieselben sind in Wasser sehr leicht, und in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

0.1984 g dieses Baryumsalzes lieferten 0.0972 g $BaSO_4$ = 28.42 Procent Baryum.

Berechnet für $(C_6H_4 . CH_3 . SO_3)_2 Ba$	Gefunden
28.60 pCt.	28.42 pCt.

Die von 108—115° C. siedende Fraktion der Harzessenz enthält also Toluol.

Fraktion 160—170° C.

Diese Fraktion lieferte wie oben behandelt ein Baryumsalz, welches sich als α-metaisocymolsulfosaures Baryum erwies.

1.4700 g davon lieferten 0.5785 g $BaSO_4$ = 23.14 pCt. Baryum. Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2 Ba$ = 23.58 pCt. Ba.

Dieselbe Menge hatte bei 24stündigem Erhitzen auf 150° C. 0.0460 g = 3.01 pCt. Wasser abgegeben.

Der Schmelzpunkt des aus diesem Baryumsalz dargestellten Sulfamids lag genau bei 73° C.

Fraktion 180—190° C.

Auch diese Fraktion lieferte, wie oben behandelt, trotzdem sie höher als dieses siedet nur Cymol.

1.3986 g der erhaltenen Baryumverbindung gaben 0.5606 g $BaSO_4$ = 23.56 pCt. Ba.

Das aus diesem Baryumsalz dargestellte Sulfamid schmilzt bei 73° C.

Karlsruhe, Oktober 1880.

---

447. Lothar Meyer: Verdampfung ohne Schmelzung.

(Eingegangen am 11. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Im December 1875 habe ich in diesen Berichten[1]) einen Versuch beschrieben, mittelst dessen sich auf sehr einfache Weise zeigen lässt, dass es nur vom Drucke abhängt, ob ein starrer Körper beim Erwärmen unmittelbar in den gasförmigen oder durch den tropfbaren Zustand hindurch in jenen übergeht. Bei Wiederholung dieses Versuches unter etwas veränderten Umständen und mit verschiedenen Stoffen habe ich einige Wahrnehmungen gemacht, welche vielleicht der Mittheilung werth sind.

Zunächst versteht es sich von selbst, und wurde daher in meiner früheren Notiz nicht ausdrücklich hervorgehoben, dass man auch in dem luftleeren Rohre das Jod leicht zum Schmelzen bringen kann, indem man das ganze Rohr soweit erwärmt, dass die Spannung des Joddampfes überall dem der Temperatur des Schmelzpunktes entsprechenden Maximum gleich kommt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fliesst das Jod in schwarzen Strömen an der Wand herab. Lässt man dann das Rohr erkalten, so beginnt das flüssige Jod zu sieden und erstarrt dabei sofort wieder, indem es sich lebhaft aufbläht. Will man es zu einem compacten Kuchen zusammenschmelzen, so muss man, bis und während es erstarrt, den oberen Theil des Rohres warm halten, so dass keine Verdunstung stattfindet. Erwärmt man später den erstarrten Klumpen wieder, so zeigt er die schon a. a. O. erwähnte Leidenfrost'sche Erscheinung sehr auffallend, indem er, von seinem eigenen Dampfe getragen, laut klappernd tanzt und, wenn seine Form es gestattet, auch rotirt.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1627.

Lässt man das evacuirte Rohr liegen, so verwandeln sich die klein-krystallinischen Sublimate sehr bald in prachtvoll glänzende, sehr scharfkantige, grössere Krystalle, da bei jeder Temperaturerhöhung die kleinen Krystalle relativ mehr Masse verlieren als die grösseren, und diese umgekehrt bei dem Sinken der Temperatur mehr gewinnen als jene.

Sehr schön lassen sich die gleichen Erscheinungen auch mit gewöhnlichem Japancamphor hervorrufen. Erhitzt man ein etwa wallnussgrosses Stück desselben in einem luftleeren [1]) Rohre von den a. a. O. angegebenen Dimensionen, nachdem man zuvor auch die Wandungen desselben gelinde erwärmt hat, so tanzt der Camphor klappernd im Rohre und scheint, auf geringe Entfernung gesehen, vollständig zu verschwinden, da das scheinbar amorphe Sublimat sich sofort dicht auf die Glaswand auflagert und wegen seiner der des Glases ähnlichen Lichtbrechung nicht gesehen wird. Ist das Stück völlig verdunstet, so halten die Zuschauer das Rohr für leer. Zieht man es aber durch die Flamme, so löst sich der Camphor vom Glase ab und fällt als weisser, jetzt undurchsichtiger, hohler Cylinder in den unteren Theil der Röhre.

Ziemlich ebenso verläuft der Versuch mit Naphtalin. Dagegen lassen sich Anthracen, Alizarin u. a. hochsiedende Stoffe auch im Vacuum nur schwierig ohne eine geringe Verkohlung sublimiren, offenbar weil die zugeführte Wärme nicht schnell genug zur Vergasung verbraucht wird. Man muss bei diesen Stoffen, deren Spannung bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes noch sehr gering zu sein scheint, sehr gut evacuiren, wenn sie nicht schmelzen sollen.

Ein geeignetes Objekt für Versuche dieser Art ist das Perchloräthan, C_2Cl_6, welches nach den Beobachtungen von Ed. Hahn [2]) bei seinem Schmelzpunkte (186° C. oder wenig höher) eine den Druck einer Atmosphäre wenig übersteigende Dampfspannung besitzt und daher bei gewöhnlichem Luftdrucke (im völlig reinen Zustande) nicht geschmolzen werden kann.

In einem mir soeben zukommenden Aufsatze [3]) theilt Hr. Thomas Carnelley mit, dass ihm derselbe Versuch auch mit Eis gelungen ist. Indem er durch geeignete Kunstgriffe die Spannung im Vacuum unter 4.6 mm, d. i. der Maximaltension beim Gefrierpunkte hielt, konnte

---

[1]) Ausser der Luft muss natürlich auch der Wasserdampf möglichst beseitigt sein.

[2]) Ed. Hahn, Siedpunktsregelmässigkeiten bei den gechlorten Aethanen, Inaug.-Diss., Tübingen 1879. Es wurde gefunden:

	uncorrig.		corr.
Schmelzpunkt:	185—186		187.7—188.7
Spannung:	0.7767 m	bei 185.5° C.	
	0.7877	- 186.4	
	0.8007	- 187.0	u. s. w.

[3]) Nature, 9. Septbr. 1880.

er Eis selbst in Gefässen, die über den Siedpunkt erhitzt waren, nicht zum Schmelzen bringen.

In seiner theoretischen Besprechung dieses lehrreichen Versuches vergleicht Hr. Carnelley den Druck, unter welchem die Schmelzbarkeit aufhört, mit der Temperatur, oberhalb welcher die Verdichtung der Gase zu tropfbarer Flüssigkeit unmöglich wird, und macht den, wie ich glaube, annehmbaren Vorschlag, jenen Druck als „kritischen Druck“ zu bezeichnen, entsprechend dem von Andrews eingeführten Namen der „kritischen Temperatur“. In der von Hrn. Carnelley gegebenen Definition des kritischen Druckes fehlt aber die Angabe, dass der Druck des eigenen Dampfes der Substanz gemeint ist. Unter den gewöhnlichen Umständen wird allerdings auch der Druck eines anderen gasförmigen Stoffes, z. B. der Luft, ungefähr die gleiche Wirkung üben, weil er den an der Oberfläche des festen Körpers gebildeten Dampf verhindert, so rasch zu entweichen, dass das dem Schmelzpunkte entsprechende Spannungsmaximum nicht eintritt. Denkt man sich aber den festen Körper in einen raschen Strom warmer Luft gebracht, so ist ersichtlich, dass er auch bei einem bedeutend erhöhten Drucke nicht schmelzen wird, vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der Luft gross genug ist, um soviel oder noch mehr Dampf fortzuführen, als durch die zugeführte Wärme in gleicher Zeit gebildet werden kann. Bei dieser Anordnung des Experimentes wird es von dem Verhältnisse zwischen dem Drucke der Luft, ihrer Geschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr abhängen, ob der feste Körper schmilzt oder nicht. Eine hinreichend grosse Geschwindigkeit der Luft wird bei jedem beliebigen Drucke die Schmelzung verhindern können.

Demgemäss müssen die von Hrn. Carnelley in Parallele gestellten Definitionen der Grenzen des tropfbaren Zustandes lauten:

„Kritische Temperatur eines Stoffes“ ist derjenige Wärmegrad, oberhalb dessen kein Druck im Stande ist, den gasförmigen Stoff tropfbar flüssig zu machen.

„Kritischer Druck eines Stoffes“ ist diejenige Spannung seines Dampfes, unterhalb welcher keine Wärmezufuhr im Stande ist, den starren Stoff zu schmelzen.

Die beiden so definirten Grössen sind einander allerdings nicht völlig analog. Die kritische Temperatur bildet einen Gleichgewichtszustand, welcher beliebig lange erhalten werden kann; während die unter dem kritischen Drucke stattfindende Vergasung ohne Schmelzung einen sich fortwährend ändernden Zustand darstellt, der sein Ende erreicht, sobald der starre Stoff vollständig in den Gaszustand übergegangen ist.

Tübingen, 20. September 1880.

448. O. Burg: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Braunkohlentheer, das Picen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Bei der fraktionirten Destillation des Braunkohlentheers, behufs Gewinnung von Leucht- und Schmierölen, sowie Paraffin, wird bekanntlich so verfahren, dass man die Destillirblasen zunächst soweit abtreibt, bis der Rückstand eine zähe pechähnliche Masse bildet. Dieser Rückstand wird dann, noch heiss, behufs Schonung der Destillations-Apparate aus einer besonders dazu bestimmten Blase weiter abdestillirt, um den Rest des Paraffins zu gewinnen. Treibt man nun diese letztere Blase bis zur Trockniss ab, was in der Regel nicht geschieht, so geht im letzten Stadium der Destillation ein harzartiger Körper über, der sich in der Kühlschlange festsetzt, und daraus selbst durch nachströmende gespannte Wasserdämpfe sehr schwer zu entfernen ist.

Dieser Körper sieht braungelb aus und hat im rohen Zustande eine grosse Aehnlichkeit mit Gummigutti. Durch die Güte des Hrn. Dr. Krug, Director der vereinigten sächsisch thüringischen Paraffin- und Solarölfabriken, kam ich in den Besitz einer grösseren Menge, etwa 2 Kilogramm, dieses Körpers, der sich als ein bisher unbekannter Kohlenwasserstoff erwies. Wegen seiner Gewinnung aus dem Braunkohlenpech, habe ich ihm den Namen Picen gegeben. Durch wiederholtes Lösen in kochendem, hochsiedenden Steinkohlentheeröl, und nachheriges Auskrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wird das Picen in Blättern von schwefelgelber Farbe erhalten.

Mit diesem Material wurden die in Folgendem beschriebenen Verbindungen dargestellt. Als ich später in Besitz neuer Quantitäten Rohmaterial gelangte, und durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Bannow Gelegenheit fand, dasselbe in der Kahlbaum'schen Fabrik einer systematischen Auslaugung mit kochendem Cumol zu unterwerfen, wurde das Picen mit rein weisser Farbe, und bei mehrmaligen Umkrystallisiren, in schönen, glänzenden, rein weissen Blättern von blauer Fluorescenz erhalten.

Mit diesem Material wurde die Untersuchung noch einmal, und zwar mit demselben Resultat, wie bei Anwendung des gelben Kohlenwasserstoffs wiederholt, und wurden dabei noch schärfer stimmende Zahlen als bei Benutzung des gelben Picens erhalten. Das Picen ist also, ebenso wie das Chrysen, für welches es Liebermann zuerst nachwies, ein weisser Kohlenwasserstoff, der auch übrigens in den meisten anderen Beziehungen die grösste Aehnlichkeit mit dem Chrysen zeigt.

Picen, $C_{22}H_{14}$.

Das Picen ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich. Es löst sich in geringer Menge in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform. Das beste Lösungsmittel sind die, zwischen 150 — 170° C. siedenden Steinkohlentheeröle, in welchen sich das Picen beim Kochen in grösserer Menge löst, und woraus es sich beim Erkalten in Blättern ausscheidet.

Seine Zusammensetzung wurde gefunden:

	Berechnet für $C_{22}H_{14}$	Gefunden gelbes Picen	Gefunden weisses Picen	
C	94.96	94.48	94.76	94.77 pCt.
H	5.03	5.36	5.28	5.22 - .

Der Schmelzpunkt des Picens ist der höchste bis jetzt für einen Kohlenwasserstoff bekannte, nämlich 337 — 339° C. uncorrigirt und corrigirt etwa 345° C. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, beim Erwärmen Sulfosäuren bildend. Mit Chromsäure und Eisessig, erhält man ein ziegelroth gefärbtes Chinon; mit Brom und mit Chlor hübsch krystallisirte Substitutionsprodukte.

Das Picen ist vielleicht mit einem früher von Rasenack [1]) in den höchstsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers aufgefunden, aber nicht rein dargestellten, und nicht genauer beschriebenen Kohlenwasserstoff identisch, welchen Rasenack Parachrysen nennt, und für den er den Schmelzpunkt 310—320° C. angiebt. Auch das Brenzerythren von Berthelot, welches nach Schultz [2]) bei 307—308° C. schmilzt, könnte unreines Picen sein. Ob dieser Kohlenwasserstoff sich auch unter denen befindet, welche Prunier [3]) kürzlich aus Petroleumrückständen gewann, lässt sich aus den darüber vorliegenden Mittheilungen nicht ersehen. Die von ihm etwas ausführlicher beschriebenen der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe enthalten indess beträchtlich mehr Kohlen- und weniger Wasserstoff.

Dafür, dass er auch bei geeigneter Destillation des Petroleums entstehen kann, spricht eine Privatmittheilung, welche mir Herr Professor Liebermann über einen von den Herren Graebe u. Walter in Untersuchung genommenen Kohlenwasserstoff gemacht hat, welcher aus Amerika stammt, aus Petroleumrückständen gewonnen sein soll und die grösste Aehnlichkeit mit dem Picen besitzt [4]).

---

[1]) Diese Berichte VI, 1401.
[2]) Liebig's Annalen Bd. 208, S. 184.
[3]) Ann. chim. phys. [5] XVII, 5.
[4]) Die Herren Graebe und Walter theilen mir mit, dass die Analysen ihres Kohlenwasserstoffs und Chinons besser zur Formel $C_{21}H_{14}$ als $C_{22}H_{14}$ stimmen. Da ihre Zahlen aber fast genau denen entsprechen, welche bei dem gelbgefärbten Picen erhalten wurden und die Unterschiede der für beide Formeln berechneten Zahlen gering sind, so halten sie die Annahme der Identität des Picens mit dem aus dem Petroleum stammenden Körper doch für wahrscheinlich. Sie wollen indess die Frage durch erneute Untersuchung entscheiden. Liebermann.

Ueberhaupt ist es nach den Untersuchungen von Liebermann und mir, Letny u. A. klar, dass bei geeigneten Glühvorgängen die höheren Petroleum- und Braunkohlenkohlenwasserstoffe zum Theil in diejenigen der Steinkohlentheer-Reihe übergehen. Die für das Picen aufgestellte Formel, $C_{22}H_{14}$, ist insofern von besonderem Interesse, als sie diesen Kohlenwasserstoff zu einem neuen Glied, der um C_4H_2 fortschreitenden Reihe, C_6H_6, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$, $C_{18}H_{12}$, $C_{22}H_{14}$, macht. Es kam daher darauf an, diese Zusammensetzung sicher zu begründen, was in Folgendem zwar nicht durch eine grosse Anzahl von Derivaten, aber durch die grösste Sorgfalt bei der Reindarstellung und Analyse der maassgebenden geschehen ist. Nachdem hierdurch die aufgestellte Formel gesichert erschien, wurde von einer Fortsetzung der Versuche abgesehen, als ich erfuhr, dass eine höchstwahrscheinlich identische Substanz in Graebe's Laboratorium nach den meisten der noch beabsichtigten Richtungen bereits untersucht sei.

Picechinon, $C_{22}H_{12}O_2$.

Reines krystallisirtes Picen wird in Eisessig suspendirt und der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit nach und nach Chromsäure in Eisessig gelöst hinzugetzt, bis die in der Flüssigkeit suspendirten Flocken von Picen verschwunden, und die Flüssigkeit eine braune Farbe angenommen hat. Man filtrirt durch ein erwärmtes Filtrum, und fällt das Filtrat mit grossem Ueberschuss von Wasser.

Das Picechinon scheidet sich in Form eines lebhaft dunkel orange gefärbten Niederschlages ab, der von der Chromoxydlösung abfiltrirt, und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen wird. Der Niederschlag wird hierauf getrocknet, und durch längeres Kochen in Eisessig gelöst, aus welcher Lösung das Picechinon beim Erkalten in dunkel orange rothen Warzen krystallisirt. Es wird wieder mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt, und dieses so oft wiederholt, bis eine Probe auf Platinblech erhitzt, ohne Aschenrückstand verbrennt. Das Picechinon stellt ein dunkel orange rothes krystallinisches Pulver dar, welches beim Reiben stark elektrisch wird. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Picechinon in der Kälte mit schön grüner Farbe, englische Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe auf. Bei Wasserzusatz fällt das Picechinon unverändert wieder aus.

Das Picechinon sublimirt in rothen Nadeln, wobei aber, auch beim vorsichtigsten Erhitzen eine Zersetzung des Rückstandes nicht vermieden werden kann.

Der Schmelzpunkt konnte der dunklen Farbe des geschmolzenen Körpers wegen nicht genommen werden.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

	Berechnet auf $C_{22}H_{18}O_2$	Gefunden aus gelbem Picen	aus weissem Picen	
C	85.71	84.77	85.61	85.48 pCt.
H	3.89	4.36	4.16	4.20 - .

Bibrompicen, $C_{22}H_{18}Br_2$.

Man suspendirt reines krystallisirtes Picen in trocknem Chloroform, und setzt langsam Brom hinzu, welches ebenfalls in Chloroform gelöst ist. Man bemerkt, ohne dass eine Entwicklung von Bromwasserstoff eintritt, eine allmälige Abnahme des in der Flüssigkeit suspendirten Picens, und endlich tritt ein Moment ein, in welchem die braune Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Diesen Augenblick muss man benutzen, und die Flüssigkeit rasch filtriren. Nach kurzer Zeit beginnt im Filtrat eine immer zunehmende Entwicklung von Bromwasserstoff, und gleichzeitig scheidet sich aus derselben in grossen Mengen ein weisser Niederschlag von Bibrompicen ab.

Der Niederschlag wird gesammelt, und bis zur vollständigen Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit Chloroform und später mit Alkohol gewaschen, getrocknet und in kochendem Xylol gelöst, aus welchem beim Erkalten das Bibrompicen in feinen, sich beim Trocknen verfilzenden Nadeln, von rein weisser Farbe krystallisirt.

Die Verbrennung ergab:

	Berechnet für $C_{22}H_{18}Br_2$	Gefunden aus gelbem Picen	aus weissem Picen	
C	60.55	60.69	60.53 pCt.	
H	2.75	2.97	2.96 -	
Br	36.70	36.75	36.68 - .	

Das Bibrompicen ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, schwerlöslich in kochendem Benzol, leicht löslich in kochendem Xylol sowie in den höher siedenden Homologen.

Beim Erhitzen mit Kalk spaltet sich sublimirtes Picen in Blättern am Ende der Verbrennungsröhre an.

Das Bibrompicen wird sehr schwer von rauchender Salpetersäure angegriffen, und bedarf die Brombestimmung, nach der Methode von Carius im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure, einer Temperatur von mindestens 250° C. und einer Dauer der Einwirkung bei dieser Temperatur von 4—5 Stunden, da bei geringerer Dauer und Temperatur sich stets noch unzersetzte Verbindung im Rohre vorfindet.

450. R. Nietzki: Ueber Biebricher Scharlach.

(Eingegangen am 13. August.)

In einer früheren Mittheilung[1]) über die als Farbstoffe in den Handel kommenden Einwirkungsprodukte von Diazoazobenzol auf β-Naphtol behielt ich mir eine ausführliche Beschreibung dieser Körper vor und erlaube mir jetzt dieselbe nachstehend der Gesellschaft vorzulegen.

Als Typus der vorliegenden Körperklasse muss das bereits von Caro und Schraube[2]) dargestellte Phenoltetrazobenzol, das Einwirkungsprodukt von Phenol auf Diazoazobenzol, betrachtet werden.

Diesem Körper analog stellte ich aus β-Naphtol und Diazoazobenzol ein β-Naphtoltetrazobenzol dar, welches ich, da es die Grundlage der betreffenden rothen Farbstoffe bildet, zunächst beschreiben will.

Dieser Körper entsteht leicht, wenn man eine aus Amidoazobenzol, Salzsäure und Natriumnitrit bereitete Lösung von Diazoazobenzol mit einer alkalischen β-Naphtollösung zusammenbringt.

Die Substanz bildet so ein lebhaft ziegelrothes Pulver, ist unlöslich in Wasser und Alkalilauge, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in hübschen, braunen Blättchen, welche immer grünen Metallschimmer zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° C.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelgrüner Farbe, scheidet ihn jedoch auf Wasserzusatz unverändert ab. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, welche sich durch concentrirte Schwefelsäure blau färbt. Energische Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, spalten ihn in Amidonaphtol, Paraphenylendiamin und Anilin.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_5 \cdots N = N \cdots C_6H_4 \cdots N = N \cdots C_{10}H_7O.$$

	Theorie $C_{22}H_{16}N_4O$	Versuch
C	75.00 pCt.	74.70 pCt.
H	4.54 -	5.0 -
N	15.90 -	16.13 - .

Wendet man statt des Amidoazobenzols in obiger Reaktion die Sulfosäuren desselben an, so entstehen die Sulfosäuren des β-Naphtoltetrazobenzols. Die Monosulfosäure, aus Amidoazobenzolmonosulfo-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 800.
[2]) Tageblatt d. 50. Naturforscherversammlung, 1877.

säure dargestellt, bildet mit Alkalien Salze, welche sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser lösen und sich daraus beim Erkalten als brauner, flockiger Niederschlag abscheiden. Das Natronsalz liess sich aus verdünntem Alkohol in hübschen, rothen Krystallnadeln erhalten, welche beim Trocknen Krystallwasser verlieren. Die Analyse des bei 130° getrockneten Salzes entsprach der Formel:

$$Na\,SO_3\,C_{22}\,H_{15}\,N_4\,O.$$

	Theorie	Versuch
C	58.15 pCt.	58.41 pCt.
H	3.30 -	3.67 -
Na	5.02 -	4.67 -
S	7.04 -	6.80 - .

Die Disulfosäure, aus der Amidoazobenzoldisulfosäure dargestellt, unterscheidet sich von der vorstehenden durch viel grössere Wasserlöslichkeit. In wenig heissem Wasser zerfliesst ihr Natriumsalz zu einem zähen Syrup, welcher erst nach langem Stehen krystallinisch wird. Versetzt man eine verdünntere, heisse Lösung vorsichtig mit Kochsalz, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in Gestalt einer aus langen, verfilzten Nadeln bestehenden Gallerte aus.

Für die Analyse wurde das Natriumsalz ebenfalls aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildete so haarfeine, hochrothe Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust braun werden. Die erhaltene, niedrige Schwefelzahl liess noch auf eine Verunreinigung mit der schwer zu entfernenden Monosulfosäure schliessen.

Das Salz wurde ebenfalls bei 130° getrocknet.

	Theorie f. $C_{22}H_{14}N_4O(N_2CO_3)_2$	Versuch
C	11.31 pCt.	10.80 pCt.

Beide Salze bilden äusserst beständige Salze, welche durch verdünnte Salze nicht zerlegt werden. Starke Salzsäure scheidet bei genügender Concentration der Lösungen daraus die Säuren ab, welche in Löslichkeit und Ansehen den Alkalisalzen sehr ähnlich sind. Die Kalk- und Baryumsalze sind fast völlig unlöslich.

Starke Alkalilauge färbt die rothen Salze schmutzig violet, concentrirte Schwefelsäure schön dunkelgrün.

Die Natriumsalze der Mono- und Disulfosäure bilden die Bestandtheile des Biebricher Scharlachs. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe, sie färben Wolle und Seide in Gegenwart von sauren Beizen in schön cochenillerother Nuance und übertreffen alle bisher bekannten rothen Azofarbstoffe an Farbkraft.

Höhere Sulfosäuren als die Disulfosäure sind in dem Handelsprodukt nicht enthalten. Die Trisulfosäure des Amidoazobenzols kann unter den bei der Fabrikation eingehaltenen Bedingungen höchstens spurenweise entstehen.

Der daraus entstehende, rothe Farbstoff würde aber, da er durch Kochsalz nur sehr schwierig abscheidbar ist, bei weiteren Reinigungsprocessen in der Mutterlauge bleiben. Man sucht schon aus diesem Grunde die Bildung solcher höheren Sulfosäuren zu vermeiden.

Eine sehr interessante Spaltung zeigen diese Körper unter dem Einflusse gelinder Oxydationsmittel. Behandelt man die alkalischen Lösungen obiger Sulfosäuren mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so spaltet sich nur Amidonaphtol ab, während die Amidoazobenzolsulfosäure zurückgebildet wird. Es gestattet diese Reaktion die Körper ihrer Herkunft nach sofort zu erkennen.

Es liegt auf der Hand, dass man durch Einwirkung der Sulfosäuren des Naphtols auf Diazoazobenzol und dessen Sulfosäuren noch eine erhebliche Anzahl von Farbstoffen combiniren kann.

Dieselben lassen sich durch eine sehr interessante Farbenreaktion ihrer Constitution nach leicht unterscheiden.

Farbstoffe, welche nur in den Benzolkernen sulfonirt sind, färben sich ebenso wie der schwefelfreie Azokörper durch concentrirte Schwefelsäure schön dunkelgrün.

Körper, welche die Sulfogruppe nur im Naphtol enthalten, werden durch dieses Reagens violet und solche, welche sie im Naphtol und gleichzeitig im Benzolrest enthalten, rein blau gefärbt.

Behandelt man das Tetrazobenzol-β-naphtol bei 60—100° mit rauchender oder bei höherer Temperatur mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so scheinen die Sulfogruppen in beide Reste einzugreifen. Im ersteren Falle entsteht direkt eine blaue Lösung, bei Anwendung von englischer Schwefelsäure dagegen löst sich der Azokörper unverändert mit grüner Farbe, welche erst bei längerem Erhitzen auf 100—120° unter Bildung der Sulfosäure in ein reines Blau umschlägt.

Biebrich a./Rh., August 1880.

451. O. Hesse: Ueber die Beziehungen des Echitamins zu dem Ditaïn.

(Eingegangen am 5. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung über die Alkaloïde der Ditarinde[1]) habe ich angeführt, dass das sogenannte krystallisirbare Ditaïn von Harnack nichts weiter als unreines Echitamin sei, dessen Verunreinigung, durch mangelhafte Darstellung bedingt, nach meiner bezüglichen Auffassung in Kohlensäure, möglicherweise auch in Salzsäure bestehe. Dagegen konnte das betreffende Chlorid als in allen Punkten mit dem Echitammoniumchlorid, oder salzsauren Echitamin übereinstimmend erkannt werden.

Da ich nun für das Echitaminsalz fand, dass dasselbe bei der Einwirkung von Salzsäure, nach der früheren Vorschrift von Harnack sowohl, wie in anderer Weise behandelt, keine Glycose bildete, so wurde auf Grund dieser Beobachtung die gegentheilige Angabe Harnack's als irrthümlich bezeichnet. Die Richtigkeit dieser Behauptung gesteht auch Harnack zum Theil ein.

Gleichwohl tritt Harnack[2]) nochmals für die Glycosidnatur seines Ditaïns ein, welche sich mit voller Sicherheit erweisen lassen soll, wenn die Reaktion nur richtig angestellt werde. Wir erfahren nun, dass dieser Fall (richtig angestellte Reaktion) eintritt, wenn die Substanz so lange mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, bis die Lösung eine deutlich violetrothe Färbung anzunehmen beginnt.

War mir früher schon bekannt, dass sich aus dem Echitamin unter den verschiedensten Verhältnissen stickstoffhaltige Substanzen bilden, welche, wie z. B. das Oxyechitamin, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduciren und in dieser Beziehung dem Aspidospermin, Geissospermin und anderen Alkaloïden an die Seite gestellt werden müssen, so war ich auch jetzt nicht im Zweifel darüber, dass das von Harnack in Aussicht gestellte Resultat (Kupferoxydreduktion) wirklich eintrete, jedoch irrthümlich gedeutet worden sei.

Der Versuch musste darüber Aufklärung geben.

Ich habe daher genau nach der neuen Vorschrift Harnack's, welche ja mit voller Sicherheit zum Ziele führen soll, Echitammoniumchlorid mit Salzsäure behandelt, das sich beim Erkalten der Lösung abscheidende, unveränderte Chlorid beseitigt und das Filtrat in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung geprüft, wobei, wie zu erwarten war, Abscheidung von Kupferoxydul stattfand.

Dass aber die reducirende Substanz, welche sich in solcher Weise aus dem Echitamin bildet, keine Glycose ist, geht unzweifelhaft

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 144,
[2]) Diese Berichte XIII, 1648.

daraus hervor, dass sie durch Phosphorwolframsäure aus salzsaurer Lösung vollständig gefällt wird. Offenbar ist diese Substanz stickstoffhaltig und wohl nichts anderes als eine Base.

Somit ist kein Grund vorhanden, das Ditaïnsalz weder als verschieden vom Echitammoniumchlorid zu erklären, noch es als das Salz eines basischen Glycosids anzusprechen.

452. W. Markownikoff: Ueber ein Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Bis zur Zeit sind alle zu den homologen Glycerinen führenden Versuche resultatlos geblieben und ist bis jetzt das Glycerin der dritten Kohlenstoffreihe der einzige Repräsentant der dreiatomigen Alkohole. Unter den Verbindungen, die zu einem der höheren Homologen des Glycerins führen könnten, schien mir das Diallylhydrat, $C_6H_{12}O$, sehr geeignet. Wurtz [1]) erhielt diese Verbindung durch Addition von Jodwasserstoff zu Diallyl und Ueberführung des so erhaltenen Jodhydrats vermittelst Silberacetat in den entsprechenden Alkohol. Ein Alkohol von derselben Zusammensetzung wurde unlängst von Crow [2]) als Reduktionsprodukt des Allylacetons erhalten. Die Identität beider Verbindungen, ungeachtet der Verschiedenheit ihrer Herkunft, ergiebt sich aus folgenden, ihre Entstehung illustrirenden Formeln:

$$\underset{\text{Diallyl,}}{CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2} + HJ = CH_2{=}CHCH_2CH_2CHJCH_3$$

$$CH_2{=}CHCH_2CH_2CHOHCH_3$$
Diallylhydrat,

$$\underset{\text{Allylaceton}}{CH_2{=}CHCH_2CH_2COCH_3} + H_2 = \underset{\text{Butallylmethylcarbinol von Crow.}}{CH_2{=}CHCH_2CH_2CHOHCH_3}$$

Durch die Untersuchungen von Sorokin [3]) ist diese Identität thatsächlich erwiesen. Handelt es sich um eine bequeme Bereitungsart des Diallylhydrats, so hat die von Wislicenus und seinen Schülern ausgearbeitete Methode, aus Allylaceton vermittelst Acetessigester, einen nicht zu verkennenden Vorzug neben der von Wurtz gegebenen. In der letzten Versammlung der russischen Naturforscher zu Petersburg berichtete ich über das Triacetin eines Glycerins von der Formel $C_6H_{11}(OH)_3$, welches Hr. Kablukoff im hiesigen Laboratorium erhalten hatte. Gegenwärtige Mittheilung hat den Zweck uns das Recht der weiteren Untersuchung zu sichern.

---

[1]) Jahresber. 1864, 515.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 201, 42.
[3]) Journ. russisch. chem. Ges. XI, 387.

Der zu dem Triacetin führende Essigester des Crotonylmethylcarbinols siedete bei 156—157°. Wurtz giebt den Siedepunkt bei ungefähr 155°, während Crow ihn bei 147—149° findet. Letztere Angabe ist wohl durch einen Druckfehler zu erklären. Das rohe Triacetin ging unter Normaldruck grössten Theils bei 270—280° und zum Theil bei 280—283° über. Da hierbei das Auftreten von Essigsäureanhydrid bemerkt wurde, was auf eine partielle Zersetzung hinwies, so unternahm man die Fraktionirung bei vermindertem Drucke. Bei ungefähr 100mm Druck siedet das Triacetin zwischen 192—196°. Als Mittel einiger Verbrennungen wurde gefunden: C 55.37 pCt., H 7.71 pCt. Die Formel, $C_6H_{11}(OC_2H_3O)_3$, verlangt C 55.38 pCt., H 7.69 pCt.

Dieses Triacetin bildet eine dicke, fast farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, besitzt einen fettig-bitteren Geschmack und das specifische Gewicht von 1.087 bei 0°. Das aus demselben durch Verseifung abgeschiedene, noch nicht analysirte Glycerin ist eine sehr dickliche Flüssigkeit von süss-bitterem Geschmack und löst sich leicht in Wasser.

Bei der Reduktion des Allylacetons bemerkte Hr. Kablukoff die Bildung eines Körpers, dessen Siedepunkt weit über dem des Crotonylmethylcarbinols liegt. Bei dem Fraktioniren geht es zwischen 254—262° über. Die geringe Menge desselben erlaubte zur Zeit keine eingehende Untersuchung. Das Mittel zweier Analysen gab: C 73.28 pCt., H 11.37 pCt., was der Formel, $C_{12}H_{22}O_2$, entspricht, welche C 72.72 pCt., H 11.11 pCt. verlangt. Wahrscheinlich liegt hier das Pinakon des Allylacetons vor:

$$\begin{array}{cc} C_3H_5 & C_3H_5 \\ | & | \\ COH & --- COH \\ | & | \\ CH_3 & CH_3 \end{array}.$$

In dem Journal d. russ. chem. Gesellsch. 1877, 119 kündigte Hr. Karetnikoff die von ihm unternommene Reduktion des Crotonaldehydes zu den Crotonalkohol an. Ich ergreife die Gelegenheit, um diese Notiz in Erinnerung zu bringen und möchte, in Anbetracht der von Hrn. Lieben über diesen Gegenstand gemachten Mittheilung hinzufügen, dass im hiesigen Laboratorium Versuche gemacht werden, durch diesen Alkohol oder überhaupt Crotonaldehyd zu dem Glycerin der vierten Kohlenstoffreihe zu gelangen.

453. W. Markownikoff: Ueber Itaconsäureanhydrid.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Während meiner Untersuchungen über normale Pyroweinsäure kam ich zu der Ueberzeugung, dass die alte, von Gerhard und Chiozza gegebene Methode der Anhydridbereitung, welche bekanntlich in der Einwirkung der Chloranhydride einbasischer Säuren auf die Salze zweibasischer Säuren besteht, besonders geeignet ist zur Darstellung von Anhydriden derjenigen Säuren, welche ein solches durch Erhitzen allein nicht geben. So gelangte ich, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der normalen Pyroweinsäure, zu dem Anhydride desselben, während blosses Erhitzen nicht zum Ziel führte. Fast gleichzeitig mit mir studirte Anschütz die Einwirkung des Acetylchlorids unmittelbar auf die freien zweibasischen Säuren und gelangte so zu den Anhydriden der Phtal-, Diphen- und Bernsteinsäure. In dem letzten Hefte dieser Berichte, XIII, 1539, berichten Anschütz und Petri über Itaconsäureanhydrid, welches sie durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Itaconsäure erhielten. Obgleich Anschütz auch die ungesättigten, zweibasischen Säuren in seinen Untersuchungskreis gezogen hat, wie aus dessen früheren Mittheilungen ersichtlich ist, so betrafen diese Arbeiten doch nur die schon bekannten Anhydride. Bei Isobernsteinsäure, Fumarsäure und Terephtalsäure hat er keine Einwirkung bemerkt. Ich aber hoffte, von den Silbersalzen ausgehend, zu noch unbekannten, neuen Anhydriden zu gelangen, da ein Vorversuch mit itaconsaurem Silber auf ein günstiges Resultat schliessen liess. Ich beauftragte Hrn. Isense diese Reaktion näher zu studiren. Wegen Krankheit und eingetretener Ferien konnte Hr. Isense diese Untersuchung, hinsichtlich analytischer Belege, nicht zu Ende führen. Da aber schon jetzt über die Natur des von uns erhaltenen Körpers kein Zweifel vorliegt, so theile ich die schon im März erhaltenen Resultate mit.

Versetzt man fein vertheiltes, mit wasserfreiem, reinen Aether übergossenes itaconsaures Silber mit einer äequivalenten Menge Acetylchlorid in ätherischer Lösung, so bemerkt man eine Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Um die Reaktion zu beendigen, bringt man den Aether schliesslich zum Sieden. Nach dem Absetzen trennt man die ätherische Lösung und wäscht das Chlorsilber mit etwas Aether nach. Nach freiwilliger Verdunstung des grössten Theils des Aethers scheiden sich aus der rückständigen, gelblichen, etwas dicklichen Flüssigkeit farblose, durchsichtige Lamellen ab, deren Menge beträchtlich zunimmt, wenn man die Flüssigkeit über Schwefelsäure stehen lässt. Durch Abwaschen mit Aether erhält man sie vollkommen farblos. Die rückständige, dicke Flüssigkeit enthält ausser unreinem

Itaconsäureanhydrid noch Essigsäureanhydrid und eine Substanz, deren Dämpfe sehr ätzend wirken und dem Geruch nach an das Oxymethylen erinnern[1]). Das krystallinische Produkt wurde 2 Mal aus Aether umkrystallisirt; es löst sich sehr wenig in kaltem Aether, in kochendem etwas mehr und scheidet sich aus einer solchen Lösung bei freiwilliger Verdunstung in bis 4 mm langen, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68.5°. Mit Wasser übergossen, löst sich diese Substanz sehr langsam. Beim Erhitzen unter Wasser schmilzt sie zu einem farblosen Oele, welches sich beim Erkalten wieder in ein Krystallaggregat verwandelt. Die wässerige Lösung desselben gab Itaconsäure vom Schmelzpunkte 162—163°. Bei gewöhnlichem Drucke mit Zincke's Thermometer destillirt, geht das Anhydrid bei 210° als eine wasserhelle Flüssigkeit über, die sich vor dem nach der gewöhnlichen Methode dargestellten Citraconsäureanhydride durch Farb- und Geruchlosigkeit auszeichnet. Citraconsäureanhydrid siedet bei 212° (corrigirt?).

Ich begnüge mich mit dem Mitgetheilten, da eine weitere Untersuchung des Itaconsäureanhydrids mit Recht Anschütz und Petri zukommt, wie auch die Erhaltung des Anhydrids der Metaconsäure, welche Untersuchung sie sich in der letzten Mittheilung vorbehalten haben. In meinem Laboratorium sind gegenwärtig Arbeiten im Gange, die die Anhydride der Iso- und Terephtalsäure betreffen; auch hoffe ich mit fumarsaurem Silber bessere Resultate zu erhalten, als die mit der freien Säure durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltenen sind.

Moskau, Universitätslaboratorium, 26. September.

454. Paul Toennies: Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Lässt man eine Lösung von salpetrigsaurem Natron auf eine Lösung von Anethol in Eisessig einwirken, so erhält man zwei Reaktionsprodukte.

Das eine ist ein Additionsprodukt von der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\ C_3H_5N_2O_3\end{matrix},$$

und schliesst sich somit den von mir früher[2]) erwähnten Additionsprodukten von N_2O_3 zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen an. Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch entsteht Anissäure, ein

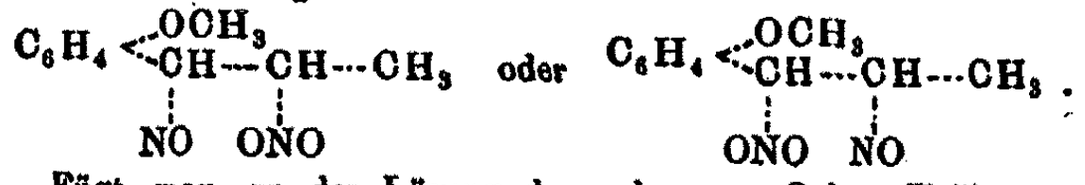
[1]) Das Auftreten ähnlicher ätzender Dämpfe wurde von mir auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der normalen Pyroweinsäure beobachtet.

[2]) Diese Berichte XI, 1511.

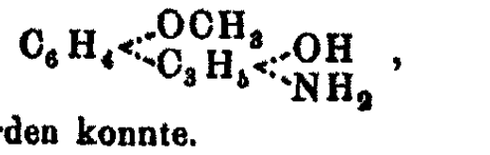
Beweis, dass die Stickstoffoxyde sich an die Seitenkette gelagert haben. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhält man neben Salmiak ein salzsaures Salz von der Zusammensetzung,



woraus hervorgeht, dass die angelagerte Gruppe N_2O_3 aus -NO und -ONO besteht, so dass die Constitutionsformel des Additionsproduktes eine der beiden folgenden ist:



Fügt man zu der Lösung des salzsauren Salzes Kalilauge, so bleibt sie klar, enthält also wahrscheinlich die in Wasser leicht lösliche Base

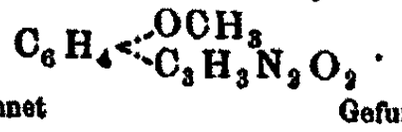


die nicht isolirt werden konnte.

Unter dem Einfluss gewisser wasserentziehender Mittel condensirt sie sich zu der Base:



Der zweite aus dem Anethol entstehende Körper ist ein Substitutionsprodukt und besitzt nach den Analysen die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden		
C	58.2	58.1	58.2	58.4 pCt.
H	4.85	4.9	5.0	4.9 -
N	13.6	13.7	—	— .

Er schmilzt bei 97°, zersetzt sich gegen 240°. In concentrirter Schwefelsäure ist er leicht löslich, giebt mit Phenol etc. keine Condensationsprodukte, wird durch Wasser unverändert ausgefällt und bildet beim Erhitzen der Lösung eine Sulfosäure. Von siedender Chromsäuremischung, sowie von kalten wässrigen Alkalien wird er nicht angegriffen, von alkoholischen Alkalien dagegen leicht gelöst und erfährt dabei molekulare Umlagerung. Das durch Salzsäure gefällte, in kohlensauren Alkalien leicht lösliche Umlagerungsprodukt gab die Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	58.2	58.0	57.9 pCt.	
H	4.85	4.9	4.9 -	
N	13.6	13.85	—	- .

Das Substitutionsprodukt besitzt nicht die Eigenschaften eines Nitrosokörpers, sondern eines Azoderivates und es muss daher die oben angegebene Formel verdoppelt werden.

Zu dem gleichen Schlusse führt auch das Verhalten des Körpers gegen Zinn und Salzsäure, es wird ihm nämlich dadurch Sauerstoff ohne Ersatz entzogen und das dabei entstehende, schön krystallisirende Reduktionsprodukt besitzt die Zusammensetzung:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ C_3H_3\end{cases}\!\!-\!N_4O_3\!-\!\begin{cases}CH_3O\\ C_3H_3\end{cases}\!\!C_6H_4 .$$

	Berechnet	Gefunden				
C	60.6	60.4	60.5	60.6	60.75	pCt.
H	5.05	5.0	5.3	5.2	5.2	-
N	14.1	13.9	—	—	—	- .

Diese Reaktion ist eine glatte und da hierdurch das Zusammentreten zweier Moleküle des Ausgangskörpers ausgeschlossen ist, so ist dessen Formel nothgedrungen zu verdoppeln.

Auch der neue, drei Atome Sauerstoff enthaltende Körper verhält sich wie ein Azoderivat, er ist leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure, wird durch Wasser unverändert ausgefällt und giebt beim Erhitzen der Lösung eine Sulfosäure, mit Phenol keine Farbenreaktion. Vom Chromsäuregemisch wird er nicht angegriffen, desgleichen nicht von kalten wässrigen Alkalilösungen. Von alkoholischem Kali wird das Reduktionsprodukt leicht gelöst und zersetzt. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung Anissäure

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ CO_2H\end{cases} .$$

Dies spricht dafür, dass die Substitution an den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen der Seitenkette stattgefunden hat.

Beide Körper, obiges Additionsprodukt und das Reduktionsprodukt bilden schön krystallisirende Bromderivate. Dasjenige des ersten besitzt die Zusammensetzung:

$$\left(C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\ C_3H_3N_2O_2\end{cases}\right)_2 .$$

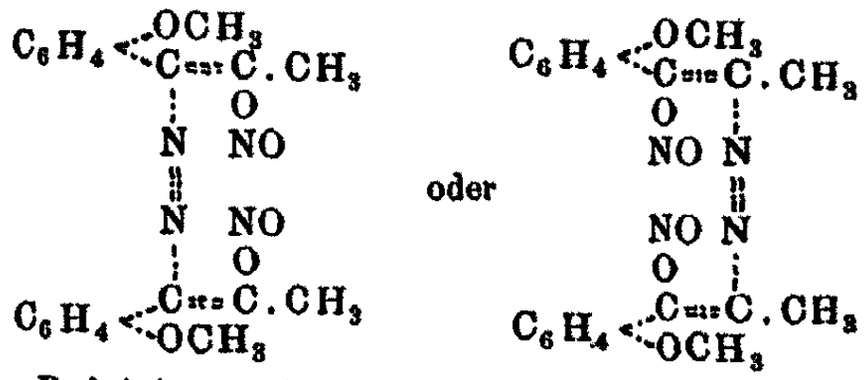
	Berechnet	Gefunden
C	42.1	41.8 pCt.
H	3.2	3.4 - .

Es wird durch Zinn und Salzsäure in das Bromderivat des zweiten Körpers verwandelt, welches man auch durch direkte Behandlung desselben mit Brom erhält.

$$\left(C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\ \\ C_3H_3\end{cases}\right)_2 N_4O_3 .$$

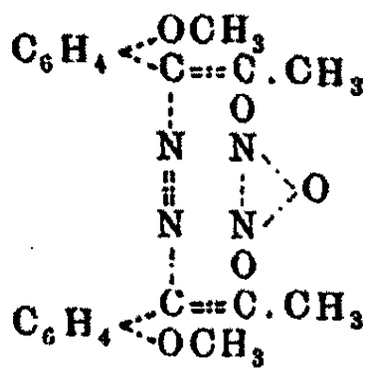
	Berechnet	Gefunden
C	43.3	43.0 pCt.
H	3.25	3.6 -
Br	28.9	28.9 - .

Versucht man nach diesen Daten ein Bild von der Constitution des Substitutionsproduktes zu gewinnen, so hat die folgende Formel die grösste Wahrscheinlichkeit für sich:

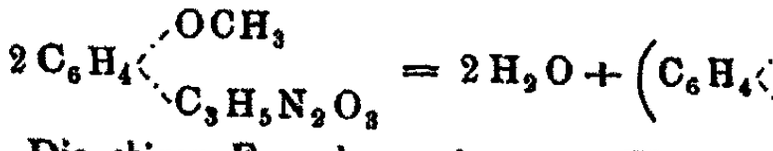


oder

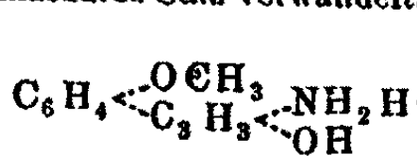
Dem Reduktionsprodukt würde vermuthlich die folgende Formel zukommen:



Man kann sich das Substitutionsprodukt entstanden denken aus zwei Molekülen des Additionsproduktes durch Austritt von zwei Molekülen Wasser.

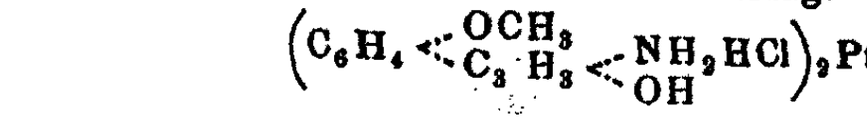


Die obigen Formeln gewinnen an Wahrscheinlichkeit durch das Verhalten des Reduktionsproduktes bei weiterer Reduktion. Kocht man dasselbe lange Zeit mit Zinn und Salzsäure, so wird es allmälig in Salmiak und ein salzsaures Salz verwandelt, welches die Zusammensetzung besitzt:



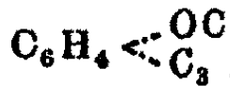
	Berechnet	Gefunden		
C	55.7	56.2	55.1	55.2 pCt.
H	6.7	6.6	6.6	6.7 -
N	6.5	6.4	—	— - .

Dasselbe enthält also zwei Wasserstoffatome weniger als die im Anfang erwähnte Base aus dem Additionsprodukt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es Anissäure. Das schön krystallisirende Platindoppelsalz besitzt die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
C	27.9	27.6 pCt.
H	4.4	4.5 -
Pt	22.9	23.1 -
Krystallwasser	10.5	10.8 - .

Fügt man Kalilauge zu der Lösung des salzsauren Salzes, so bleibt dieselbe anfänglich klar, enthält also vermuthlich die im Wasser lösliche Base:



Beim Stehenlassen jedoch, sofort beim Erhitzen scheidet sich das Condensationsprodukt ab:



	Berechnet	Gefunden	
C	74.5	74.2	74.8 pCt.
H	6.8	6.7	6.8 - .

Dieses besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Es löst sich mit prächtiger rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, die Färbung verschwindet beim Verdünnen und die freie Base scheidet sich krystallinisch ab. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt jedoch ein salzsaures Salz, beim Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz. Beide werden durch Wasser zersetzt.

Aehnlich wie das Anethol verhält sich das Styrol. Auch dieses bildet beim Zusammenbringen seiner Eisessiglösung mit salpetrigsaurem Natron neben dem Additionsprodukt, $C_6H_5C_2H_3N_2O_3$, ein Substitutionsprodukt, dessen Eigenschaften es als Analogon des Anetholderivates erscheinen lassen.

Ueber Beide wird anderen Orts ausführlich berichtet werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

455. C. Graebe: Ueber die Reaktionsfähigkeit der Naphtole.

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

Als ich vor einem Jahr in Gemeinschaft mit W. Knecht über die Synthese des Phenylnaphtylcarbazols[1]) berichtete, konnte ich über das hierzu benutzte und damals noch unbekannte β-Naphtylphenylamin nichts anführen. Ich verdankte dasselbe der Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche die Darstellungsweise dieses

[1]) Diese Berichte XII, 2243.

Körpers als Fabrikgeheimniss ansah. Inzwischen wurde von derselben am 21. Februar dieses Jahres eine obige Verbindung betreffende Patentanmeldung eingereicht, und ich kann jetzt das Versäumte nachholen.

Vor ungefähr zwei Jahren hat Hr. R. Holdmann in dem Caro-schen Laboratorium die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass β-Naphtol beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin einen neuen stickstoffhaltigen Körper liefert. Diese Reaktion wurde unter Hr. Caro's Leitung weiter ausgearbeitet und führte zu der in der betreffenden Patentbeschreibung genauer mitgetheilten Darstellungsweise von β-Naphtylphenylamin durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit β-Naphtol und von β-Naphtylamin durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf stark erwärmtes β-Naphtol. Zu diesen durch die Gleichungen,

$$C_{10}H_7.OH + C_6H_5NH_2,HCl = \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O + HCl$$

$$C_{10}H_7.OH + HN_3 = C_{10}H_7.NH_2 + H_2O,$$

ausgedrückten Reaktionen ist die Mithülfe eines wasserentziehenden Mittels, wie in den kürzlich von Merz und Weith[1]) veröffentlichten Versuchen nicht nöthig.

Phenol wird unter den oben angegebenen Bedingungen weder in Diphenylamin noch in Anilin verwandelt. Es zeigt sich also bei diesen Reaktionen in auffallender Weise der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Naphtole einerseits und des Phenols andererseits. Auf diese Thatsache haben schon Merz und Weith aufmerksam gemacht.

Ebenso charakteristisch für diese Verschiedenheit des Verhaltens der Hydroxylverbindung des Naphtalins und Benzols ist die Einwirkung der Säuren auf dieselben.

Die Naphtole werden durch verdünnte Schwefelsäure in die entsprechenden Naphtyläther verwandelt. Bei mässig verdünnter Schwefelsäure (das halbe oder gleiche Volum Wasser) tritt beim Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler diese Reaktion ein. Selbst mit sehr verdünnter Schwefelsäure gelingt die Aetherbildung beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200°.

Die interessante Thatsache, dass selbst eine mit viel Wasser versetzte Schwefelsäure die Naphtole zu ätherificiren vermag, hat mich veranlasst eine Reihe von Versuchen anzustellen, um die Bedingungen in Betreff von Temperatur, Concentration und Masse genau zu ermitteln. Es werden sich dabei auch die zur Darstellung geeignetsten Verhältnisse ergeben.

Ich habe den β-Naphtyläther leicht vollkommen rein erhalten, da er gut krystallisirt. Vom beigemengten β-Naphtol durch Natron-

[1]) Diese Berichte XIII, 1208.

lauge befreit und aus Alkohol krystallisirt, besteht er aus weissen Blättchen, die bei 105° schmelzen, schwierig sublimiren und bei hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Er ist wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und sehr leicht in Aether und Benzol löslich.

Die Analysen ergaben Zahlen, die genau der Formel, $(C_{10}H_7)_2O$, entsprechen.

Mit Pikrinsäure entsteht eine in orangegelben Blättchen krystallisirende Verbindung.

Der α-Naphtoläther krystallisirt viel schwieriger wie das entsprechende β-Derivat; ich werde ihn erst später beschreiben. Phenol wird unter den Umständen, unter denen ich bisher experimentirt habe, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in Phenyläther verwandelt.

In der Erwartung, dass entsprechend der Einwirkung von Ammoniak auf Naphtol, trockenes Salzsäuregas einen Austausch der Hydroxylgruppe veranlassen und Chlornaphtalin bilden würde, habe ich gasförmige Chlorwasserstoffsäure auf β-Naphtol wirken lassen, welches auf 200—240° erhitzt war. Ein Theil löste sich nach dem Versuch nicht mehr in Natronlauge. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten die Krystalle sich chlorfrei und entsprachen in allen Eigenschaften dem mit Schwefelsäure erhaltenen β-Naphtyläther.

Auch beim Erhitzen von β-Naphtol mit wässeriger Salzsäure (1.16 sp. G.) auf 200° erhielt ich den Naphtyläther.

Ich beabsichtige zur weiteren Charakteristik der Phenole, die entsprechenden Derivate des Phenanthrens und Anthracens in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und gegen Säuren zu untersuchen.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

456. J. Streiff: Ueber α- und β-Naphtylphenylamin.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich im vergangenen Sommersemester eine vergleichende Untersuchung der beiden isomeren Naphtylphenylamine unternommen. Die der α-Reihe angehörende Verbindung ist von Ch. Girard und G. Vogt [1]) entdeckt, bisher aber nicht näher untersucht worden. Ueber das β-Naphtylphenylamin lag, als ich meine Arbeit begann, keine andere Notiz vor, als die von Graebe und Knecht, dass sie dieselbe zur Synthese des Phenylnaphtylcarbazols benutzt hatten.

[1]) Compt. rend. 73, 627.

Inzwischen ist über dieselbe eine Publikation von Merz und Weith [1]) erschienen; doch waren die folgenden Beobachtungen schon vorher erhalten worden.

α-Naphtylphenylamin.

Diese Verbindung wurde entsprechend den Angaben von Girard und Vogt durch Erhitzen von 1 Molekül Anilin mit 1 Molekül salzsaurem Naphtylamin während 36 Stunden dargestellt; doch begnügte ich mich, statt auf 280° nur auf 240° zu erwärmen, da es sich zeigte, dass diese Temperatur genügend hoch war. Durch Behandeln mit Salzsäure, Destilliren und Krystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, erhielt ich farblose Prismen vom Schmelzpunkt 42°. Girard und Vogt geben den Schmelzpunkt 60° an, der meinen Beobachtungen nach zu hoch ist. Die Analysen des von mir erhaltenen α-Naphtylphenylamins lieferten Werthe, die genau den berechneten entsprechen.

Das salzsaure Salz, $\begin{matrix} C_{10} H_7 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \!\!>\! NH, HCl$ wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Base in Form farbloser Prismen erhalten, welche durch Wasser zerlegt werden.

Das pikrinsaure Salz, $\begin{matrix} C_{10} H_7 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \!\!>\! NH, C_6 H_2 (NO_2)_3 . OH,$ krystallisirt beim Eindampfen der Lösung beider Bestandtheile in Benzol in Form brauner Warzen. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Ein Schmelzpunkt liess sich nicht beobachten.

α-Acetylnaphtylphenylamin, $\begin{matrix} C_{10} H_7 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \!\!>\! N(CH_3 CO)$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base bei 150° erhalten, bildet bei 115° schmelzende Krystalle, die sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform aber schwer in Aether lösen.

α-Benzoylnaphtylphenylamin, $\begin{matrix} C_{10} H_7 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \!\!>\! N(C_6 H_5 CO)$, mit Hülfe von Benzoylchlorid bei 180° dargestellt, ist eine bei 152° schmelzende, leicht in Alkohol, Aether und Benzol sich lösende Verbindung.

Ein α-Tribromnaphtylphenylamin, $C_{16} H_{10} Br_3 N$, erhielt ich durch Zufügen von Brom im Ueberschuss zu der in Eisessig gelösten Base. Aus Alkohol krystallisirt, bildet sie farblose Prismen, welche bei 137° schmelzen und sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform, weniger in Aether und sehr wenig in kaltem Eisessig lösen.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1298.

α-Binitronaphtylphenylamin, $C_{16}H_{10}(NO_2)_2N$. Verschiedene Versuche, α-Naphtylphenylamin direkt zu nitriren, führten zu keinem Resultat. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure wurde die Base nicht angegriffen und durch concentrirte Salpetersäure verkohlt. Löst man aber die Base in Eisessig und fügt allmälig Salpetersäure (40° B.) hinzu, so gelingt die Darstellung eines Nitroderivats. Die farblose Flüssigkeit färbt sich sofort roth. Es wurde ein Ueberschuss von Salpetersäure zugegeben und einige Zeit erwärmt. Wasser schied einen flockigen Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Eisessig ein braunrothes, krystallinisches Pulver von 77° Schmelzpunkt liefert. Die Analysen zeigen, dass sich ein Dinitroderivat gebildet hat. Dasselbe löst sich schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether, besser in Eisessig. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe. Diese Lösungen erzeugen auf Wolle ein hübsches Roth, welches durch Säuren gelb wird.

α-Naphtylphenylamintetrasulfonsäure.

Erhitzt man die Base mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure sechs Stunden auf dem Wasserbad und fügt dann Wasser hinzu, so erhält man eine schwach gelbgefärbte Lösung. Dieselbe liefert ein krystallinisches, sehr leicht in Wasser lösliches Barytsalz, dessen Analyse zur Formel einer Tetrasulfonsäure führt.

β-Naphtylphenylamin.

Da die Eigenschaften der freien Base und des salzsauren Salzes inzwischen von Merz und Weith beschrieben sind und meine Beobachtungen denjenigen des genannten Chemiker entsprechen, so genügt es hier zu constatiren, dass die aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik stammende Verbindung mit der von Merz und Weith erhaltenen übereinstimmt. Die Analysen entsprechen genau den berechneten Zahlen.

Einwirkung von Brom. Wird in eine Lösung von β-Naphtylphenylamin in Eisessig direkt Brom eingetragen, so scheidet sich bald ein krystallinisch weisser Körper ab. Aus Benzol krystallisirt, bildet er weisse Nadeln, der bei 140° schmelzen und die Zusammensetzung eines Bibromnaphtylphenylamin, $C_{16}H_{11}Br_2N$, haben.

Fügt man, nachdem obiger Körper sich bei der Einwirkung des Broms ausgeschieden hat, einen Ueberschuss von Brom hinzu, so nehmen die Krystalle eine graugelbe Farbe an. Die ausgeschiedene Substanz löste sich schwer in Aether, Alkohol und Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Anilin. Aus Schwefelkohlenstoff wurden blass gefärbte Nadeln erhalten, welche bei 198° schmelzen und die Zusammensetzung eines Tetrabromnaphtylphenylamin, $C_{16}H_9Br_4N$, haben.

Trisulfosäure des β-Naphtylphenylamins habe ich durch Einwirkung der 6-fachen Menge englischer Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten. Es bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwieriger als die betreffende Verbindung lösliches Produkt. Ich habe ferner die Nitro- und Nitrosoverbindungen dargestellt, der Ferien wegen aber noch nicht genügend untersucht.

Genf. Universitätslaboratorium.

457. P. G. Silber: Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur auf die Ultramarine der kieselreichen Reihe.

(Eingegangen am 13. Oktober.)

Von den Ultramarinen der sogenannten kieselreichen Reihe hat das Ultramarinroth in letzter Zeit eine gewisse technische Bedeutung erlangt. — Die wenigen Analysen, die wir über diesen Körper meines Wissens bisher besassen [1]), bezogen sich auf gewisse Rohprodukte, wie sie zufällig in der Büchner'schen Fabrik erhalten worden waren. Auch die von Reinh. Hoffmann seinerzeit für Roth mit allem Vorbehalt einer künftigen Berichtigung aufgestellte Formel stützte sich ebenfalls auf ein aus solchem Rohprodukt dargestelltes Roth, welches nicht ganz frei von blauem Ultramarin erhalten worden war und auch sonstige Unreinheiten vermuthen liess. — Seitdem hat man in der Einwirkung gewisser gasförmiger Säuren bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft ein Mittel gefunden mit Leichtigkeit vom Ultramarinblau zu Roth (resp. Gelb) zu gelangen, und es ist natürlich, dass dieser jetzt im Grossen dargestellte Körper in einem Zustand grösserer Reinheit erhalten werden kann, als jene oben erwähnten, zufällig bei der Fabrikation des Ultramarinblau beobachteten Rohprodukte.

Das seit einigen Jahren in Marienberg dargestellte Roth wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur und unter Zutritt von Luft aus dem kieselreichen blauen Ultramarin erhalten. Als Zwischenprodukt der Einwirkung der Säure auf das Blau tritt zunächst Violet auf, welches in seinen Beziehungen zu Blau und Roth eine ähnliche Stellung einnimmt, wie das grüne Ultramarin zu dem Weiss und Blau der kieselarmen Reihe. Unterwirft man dieses Violet einem fraktionirten Schlämmverfahren, so gelingt es sehr leicht, Blau aus demselben zu erhalten, welches letztere auch auf weniger umständlichem Wege durch einfaches Vergleichen einer Probe unter dem Mikroskop deutlich erkannt werden kann.

---

[1]) Scheffer, diese Berichte VI, 1450. Reinh. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. 194, 1.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das durch weitere, einmalige Behandlung des Violet mit Salzsäure erhaltene, gewöhnliche Roth (Handelswaare); denn durch fortgesetztes Schlämmen gelingt es eine, wenn auch relativ unbedeutende Fraktion von Violet aus demselben zu isoliren.

Diese violeten Antheile im Roth des Handels mögen auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen sein: einerseits auf eine nicht vollkommene Einwirkung der Salzsäure, andererseits auf die Eigenthümlichkeit des völligen Roth in längerer Berührung mit verdampfendem Wasser — Bedingungen, wie sie beim Auswaschen und späteren Trocknen der Farbe gegeben werden — sehr allmälig nach Violet wieder zurückzugehen.

Dieser Rückgang des Violet nach Roth tritt noch leichter ein beim Erhitzen einer Probe mit Wasser im Rohr auf circa 130°: am schnellsten vollzieht sich derselbe unter Zugabe von einigen Tropfen Natronlauge.

Ein völliges Roth, in welchem unter dem Mikroskop kein violettes oder blaues Korn aufzufinden ist und aus welchem auch durch fraktionirtes Schlämmen kein Violet ausgeschieden werden kann, erhält man durch wiederholte Einwirkung von Salzsäure auf das oben erwähnte Handelsprodukt. Es empfiehlt sich hierbei das Einleiten von Salzsäure zu unterbrechen, sobald man keine Aenderung der Farbe mehr erkennt, dann das entstandene Chlornatrium sogleich durch Auswaschen mit leicht alkalisch gemachtem Wasser zu entfernen, vorsichtig bei niederer Temperatur zu trocknen und darauf dieselbe Behandlung so oft zu wiederholen, bis schliesslich kein Chlornatrium mehr austritt. Hierbei hat man darauf zu achten, dass die Temperatur von 150° nicht wesentlich überschritten wird. — Bei höherer Temperatur entsteht bei derselben Behandlung nicht rothes Ultramarin, sondern eine schmutzig gelbe Substanz, das sogenannte gelbe Ultramarin; ebenso geht das fertige Roth fast momentan in Gelb über, wenn man das erstere nur wenig über den Siedepunkt des Quecksilbers bei Luftzutritt erhitzt. Dieses sogenannte Ultramaringelb ist als letzte Stufe der Einwirkung der Salzsäure und der Luft auf das Ultramarinblau der kieselreichen Reihe aufzufassen. — Ich habe die Beziehungen des Ultramarinblaus der kieselreichen Reihe bei seinem Uebergang durch Violet nach Roth (resp. Gelb) analytisch unter Anwendung der bekannten Hoffmann'schen Jodmethode verfolgt, und gebe hier eine kurze Zusammenstellung der hierbei erhaltenen Zahlen:

a Ultramarinblau, im Zustande höchster Reinheit, Ausgangsmaterial für die Violet- und Rothdarstellung,
b Violet } Handelswaare,
c Roth }
d aus c erhalten, bis kein Austritt von Natrium mehr erfolgte,
e aus d durch längeres Erhitzen an der Luft dargestellt.

Thonrück-	a		b		c		d		e	
stand:	3.01	S(g) direkt bestimmt: 13.31	1.05	S(g) direkt bestimmt: 11.84	1.69	S(g) direkt bestimmt: 11.45	0.86	S(g) direkt bestimmt: 11.30	1.57	S(g) direkt bestimmt: 10.84
H_2O :	2.59		3.38		6.64		6.06		3.59	
Si :	18.00		18.07		17.77		19.09		20.33	
Al :	12.31		12.95		12.65		13.03		13.77	
Na :	15.13		13.89		10.35		8.36		7.59	
S (a) :	3.27		0.81		0.99		0.08		0.00	
S (b) :	8.45		5.70		6.20		6.59		7.13	
S (c) :	0.30		1.09		1.09		1.42		2.43	
S (d) :	0.46		2.43		2.46		2.48		0.75	
S (e) :	0.64		1.84		1.05		0.51		0.00	
ber. O:	35.84		38.79		39.11		41.52		42.84	
	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00.	

Hieraus berechnet sich nach Abzug von Thonrückstand und Wasser als Zusammensetzung der einzelnen Ultramarine:

Si :	19.07	18.91	19.39	20.51	21.44
M :	13.04	13.55	13.80	13.99	14.52
Na :	15.92	14.53	11.29	8.98	8.00
S(g) :	14.09	12.39	12.44	12.14	10.90
O :	37.88	40.62	43.08	44.38	45.14
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass der beim Uebergang von Ultramarinblau der kieselreichen Reihe nach Gelb stattbabende Austritt von Natrium genau der Hälfte des im Ausgangsblau enthaltenen Natrium entspricht.

Die Daten der Analyse des Ultramaringelb (e) zeigen im Allgemeinen zu wenig Charakteristisches gegenüber dem Roth (d), die Annahme, dass dasselbe im Zustande möglichster Reinheit noch nicht vorgelegen, ist zu berechtigt, als dass ich heute schon über diesen Körper mich näher äussern möchte. Ich führe nur als eine zuerst von Grünzweig beobachtete Thatsache an, dass gelbes Ultramarin, wenn es in einem Strome von Wasserstoffgas, oder andern reducirenden Gasen (z. B. Leuchtgas) bis zum Glühen erhitzt wird, unter Wasserbildung wieder in ein ganz intensiv gefärbtes, blaues Ultramarin verwandelt wird. Bei der Analyse vermittelst der Jod-

methode fand Grünzweig in diesem Blau dasselbe relative Verhältniss zwischen a und b Schwefel, wie bei dem meisten blauen Ultramarin der gewöhnlichen Fabrikation; c, d, e Schwefel waren vollständig verschwunden; der Gehalt an Natrium war sehr viel kleiner, als bei gewöhnlichem blauen Ultramarin.

Die für das völlige Roth (d) erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den für die Formel $Si_6Al_4Na_3S_3O_{29}$ [Si : 21.14; Al : 13.79; Na : 8.68; S : 12.08; O : 44.29;] berechneten überein. Der Uebergang von Blau nach Roth würde sich hiernach durch folgende Formel erklären lassen:

$$\underbrace{Si_6Al_4Na_6S_4O_{30}}_{\text{Blau.}} + 2\,O = \underbrace{Si_6Al_4Na_3S_3O_{29}}_{\text{Roth.}} + Na_3 + S.$$

Ich bin augenblicklich beschäftigt die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Luft bei höherer Temperatur einerseits auf die Ultramarine der kieselarmen Reihe, andrerseits auch auf das den letzteren zu Grunde liegende Silicat (Nephelin) zu studiren und hoffe bald hierüber Näheres berichten zu können.

Blaufarbenwerk Marienberg bei Bensheim an der Bergstrasse,
10. Oktober 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Die Aethylreihe des Siliciums von C. Friedel und A. Ladenburg (*Ann. Chem. 203, 241*). Siehe *diese Berichte XIII, 925.*

Ueber einige Verbindungen der Halogene von Berthelot (*Soc. chim. XXXIV, 15*). Siehe *diese Berichte XIII, 1131.*

Einige Bemerkungen über die Dampfdichte des Jods von Crafts (*Soc. chim. XXXIV, 130*). Siehe *diese Berichte XIII, 1316.*

Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silber und Silberoxyd. — Ueber Silbertrioxyd. — Beobachtungen über die Zersetzung des übermangansauren Kalis durch Wasserstoffsuperoxyd von Berthelot (*Soc. chim. XXXIV, 135, 138, 140*). Siehe *diese Berichte XIII, 1018, 1019, 1020.*

Ueber die Dampfdichte des Jods von J. M. Crafts und F. Meier [Schluss] (*Bull. soc. chim. XXXIV, 2—14*). Von den Verfassern bereits mitgetheilt in *diesen Berichten XIII, 862—873.*

Ueber Wasserstoffsuperoxyd und Ozon von A. Leeds (*Amerio. chem. soo. 1880, II, 147*). Die Versuche mit dem vom Verfasser construirten und genau beschriebenen Apparat führen zu folgendem Ergebniss: Bei der Einwirkung von Luft auf feuchten Phosphor entstehen H_2O_2 und Ozon; sie sind, nachdem sie längere Zeit mit einander in Berührung waren, noch in genügender Menge vorhanden, um quantitativ bestimmt zu werden. Beim Erhitzen des Gasstroms vermehrt sich die Menge des durch Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds entstehenden Wassers mit steigender Temperatur. Dabei vermindert sich die Menge des Gases, welches neutrale Jodkaliumlösung zu zersetzen im Stande ist, und wird bei 200° gleich Null. Wird die Jodkaliumlösung angesäuert, so findet Zersetzung statt, aber nicht durch Ozon, welches bei 200° vollständig zerstört wird, sondern durch Sauerstoff. Die früher angegebene relative Menge von H_2O_2, $\frac{1}{400}$ vom Ozon, wird als zu niedrig befunden, da nur ein Theil vom H_2O_2 vom Waschwasser aufgenommen wird, der andere unabsorbirt hindurchstreicht. Jodkaliumlösung zersetzt sich mit Ozon wahrscheinlich nach der von Babo angegebenen Gleichung:

$$4\,KJ + 2\,H_2O + 6\,O_3 = K_2O_2 + 2\,KJO_3 + J_2 + 3\,O_2$$
$$+ 2\,H_2O_2;\ K_2O_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2O_2.$$

Schotten.

Ueber den gegenseitigen Austausch der Halogene von Berthelot (*Bull. soc. chim. XXXIV, 73—76*). Bekanntlich wird Brom und Jod durch Chlor, und Jod durch Brom in metallischen Verbindungen ersetzt. Eine umgekehrte Substitution, d. h. ein Eintritt von Brom an Stelle von Chlor und von Jod an Stelle von Brom wäre a priori entweder für den Fall möglich, dass die bei Bildung der sekundären Produkte entwickelte Wärme grösser wäre als die bei direkter Substitution verbrauchte, oder für den Fall, dass man die Versuchstemperatur bis zur Dissociation des Chlorids (Bromids, Jodids) steigerte, und alsdann das zweite Halogen im Moment der Erkaltung auf freies Metall wirken könnte. In Wirklichkeit findet eine solche Substitution weder zwischen Kaliumchlorid und Brom noch Kaliumbromid und Jod bei 400° statt, wenigstens nicht für den Fall, dass man den Einfluss der Luft, der Feuchtigkeit und der Bestandtheile des Glases vermeidet. Gabriel.

Ueber Kupferchlorür von Berthelot (*Bull. soc. chim. XXXIV, 76—78*). Kupferchlorür verbraucht bei seiner Auflösung in wässeriger Salzsäure um so mehr Wärme, je verdünnter die Säure ist, und zwar beträgt die Schwankung — 0.4 bis — 4.75 cal. Dies soll auf Bildung bestimmter, aber mit den Umständen variabler Verbindungen zwischen Wasser, Kupferchlorür und Salzsäure beruhen. Nicht nur die Salzsäure, sondern auch eine, selbst verdünnte, Kupferchloridlösung vermag Kupferchlorür aufzunehmen: die Lösung ist im letzteren Fall grün und

lässt, filtrirt, eine Abscheidung von Oxychlorid — gewiss identisch mit Atakamit — niederfallen. Die Bildungswärme des Kupferchlorürs findet Verfasser zu + 35.6 (Thomsen + 32.9), die des Kupferjodürs zu + 16.9 (Thomsen + 16.2). Gabriel.

Ueber die Veränderung des Gefrierpunktes des Wassers durch Druck von James Dewar (*Chem. News XLII, 1*). In der Absicht, ein Mittel zu finden, um die Angabe der Manometer für sehr hohe Drucke zu controlliren, wurden die bekannten Veränderungen, welche der Schmelzpunkt des Eises bei hohem Druck erfährt, einem quantitativen Studium unterworfen. Es fand sich, dass die Temperaturabnahme im Schmelzpunkt für je 25 Atmosphären Druckzunahme im Mittel 0,18°, für eine Atmosphäre also 0,0072° beträgt. Diese Abnahme blieb bis zu 700 Atmosphären regelmässig. Myllus.

Ueber den kritischen Punkt gemischter Dämpfe von James Dewar (*Chem. News XLII, 15*). Versuche, welche durch Condensation von Kohlensäure bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Phosphortrichlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chlormethyl, Acetylen, Chlorwasserstoff, Brom, Camphor, Camphor und Luft unter Anwendung verschiedener Druckgrössen und Temperaturen gemacht wurden, lieferten Resultate, welche anzudeuten schienen, dass die Kohlensäure unter hohem Druck Verbindungen mit diesen Körpern zu bilden im Stande ist. Myllus.

Notiz über den Einfluss, welchen der Gehalt an Wasserstoff im Aluminium auf dessen Atomgewicht hat von J. W. Mallet (*Chem. News XLI, 285*). Es wird nachgewiesen, dass der Gehalt an Wasserstoff, welchen Dumas im Aluminium entdeckt hat (*diese Berichte XIII, 1369*), zu gering ist, als dass er einen messbaren oder wägbaren Fehler bei der Bestimmung des Atomgewichts des Aluminiums aus dem ihm äquivalenten Wasserstoff (*diese Berichte XIII, 1133*) herbeiführen könnte. Myllus.

Ueber Polysulfide des Natriums. I. Natriumpentasulfid von Ch. Jones (*Chem. soc. 1880, 461*). Siehe *diese Berichte XIII, 1500.*

Einwirkung des Schwefels auf Wasser von A. Colson (*Bull. soc. chim. XXXIV, 66—69*). Wird verdünnte Natriumhyposulfitlösung (20 ccm einer ½ procentigen Lösung) langsam in kochende, verdünnte Salzsäure (500 g Wasser auf 50 ccm Salzsäure) einfliessen gelassen, so verläuft die Zersetzung quantitativ im Sinne der folgenden Gleichung:

$$S_2O_2 + H_2O = SO_3 + H_2S.$$

Bei grösserer Concentration entsteht mehr als 1 Molekül Schwefelwasserstoff auf 1 Molekül Schwefelsäure und es setzt sich freier Schwefel ab. Eine Lösung von Natriumsulfid, der etwas Schwefel zugesetzt ist, lässt beim Kochen mehr Schwefelwasserstoff entweichen,

als dem Natriumsulfid entspricht. Ueberhaupt entwickelt sich aus Polysulfiden beim Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff, ebenso entstehen aus Schwefel minimale Mengen, doch ist für den Fall, dass man Schwefel, wie er sich in der Natur findet, anwendet, das Gas kaum nachweisbar. — Der bei dem an zweiter Stelle erwähnten Versuch hinterbleibende Schwefel bildet optisch inaktive, also unkrystallinische Kügelchen. Da aus Benzol krystallisirter Schwefel nach dem Kochen mit Wasser 1) in ähnlichen kugeligen Aggregaten, 2) in optisch wirksamen, 3) in optisch kaum wirksamen Krystallen auftritt, so repräsentiren jene Kügelchen vielleicht einen noch ungekannten Zustand, welchen krystallinischer Schwefel, bevor er in Verbindungen eingeht, anzunehmen scheint. Gabriel.

Ueber die Anwesenheit von rothem Quecksilberoxyd in alten Mustern von Graupulver von David Lindo (*Chem. News 42, 67*). In einem innigen Gemenge von 1 Theil Quecksilber und 2 Theilen Kreide (grey powder) verwandelt sich das erstere allgemach (im Zeitraum von 18 Jahren fast vollständig) in Oxyd. Ein Zeitraum von 7 bis 8 Jahren genügt zur Oxydation der Hälfte des vorhandenen Quecksilbers, wenigstens in dem Klima von Jamaika. Der Einwirkung des Lichts scheint hierbei eine Rolle nicht zuzufallen. Mylius.

Verbindungen des Urans mit den pyro- und metaphosphorsauren Salzen der Alkalien von P. Chastaing (*Bull. soc. chim. XXXIV, 20—23*). I. Uranoxydsalze. Eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd giebt mit pyrophosphorsaurem Natrium eine Fällung der Formel: $(U_2O_3)_2P_2O_5 + 4H_2O$; mit metaphosphorsaurem Natrium einen Niederschlag, der unmittelbar nach der Bildung aus der Flüssigkeit entfernt die Zusammensetzung $(P_2O_5)_3(U_2O_3)_4 + 9—10H_2O$ aufweist, während er in Berührung mit der Mutterlauge nach und nach in $(U_2O_3)_2P_2O_5$ übergeht. Eine Lösung von metaphosphorsaurem Natrium in eine warme Auflösung von Uranacetat gegossen, giebt eine Fällung $(U_2O_3)_2P_2O_5$, deren Wassergehalt je nach der Trocknungstemperatur von 10 bis 7 Molekülen schwankt. Gleiche Moleküle von freier Metaphosphorsäure und von Uranoxyd vermischt, geben eine Fällung von der Formel $(U_2O_3)_4(P_2O_5)_3$, während $U_2O_3.(P_2O_5)_2$ in Lösung bleibt. — II. Uranoxydulsalze. Uranchlorür erzeugt mit Natriumphosphat eine Verbindung $(UO)_2H_2O.P_2O_5 + 2H_2O$; mit Natriumpyrophosphat $(UO)_2P_2O_5 + 3H_2O$, mit Natriummetaphosphat die Verbindungen $UO.P_2O_5 + 3H_2O$ und $(UO)_3(P_2O_5)_2 + 3H_2O$, und zwar die letztere, wenn die Uranlösung im Ueberschuss vorhanden und erwärmt ist. Gabriel.

Die Chlorbromplatinate des Kaliums von L. Pitkin (*Amer. chem. soc. 1880, II, 196*). $K_2PtBrCl_5$ wurde dargestellt, indem 5 Aequivalente Kaliumplatinchlorid und 1 Aequivalent Kaliumplatin-

bromid in Wasser gelöst und die Lösung nach mehrstündigem mässigen Erhitzen der Krystallisation überlassen wurde: kleine Octaëder mit einigen Cubooctaëdern und wenigen büschelförmigen Krystallmassen. $K_2PtBr_2Cl_4$, aus Bromkalium und Platinchlorid dargestellt, ist schon früher beschrieben worden (*Amer. chem. soc. I, 11*). $K_2PtBr_3Cl_3$, $K_2PtBr_4Cl_2$, K_2PtBr_5Cl, durch Vermischen von äquivalenten Mengen von Kaliumplatinchlorid und -bromid dargestellt, krystallisiren leicht. Die Grösse der Krystalle wächst mit dem Mehrgehalt an Brom. Verfasser hält die Existenz von krystallisirten Atomcomplexen, wie $K_8Pt_4BrCl_{23}$, für nicht unwahrscheinlich. Schotten.

Ueber das wahrscheinliche Vorkommen von Norwegium in amerikanischem Blei von Prochazka (*Amer. chem. soc. 1880, II, 213*). Verfasser hat aus 200 g Blei neben Kupfer, Nickel und Wismuth circa 1 mg eines Sulfids gewonnen, dessen Eigenschaften mit den von Blomstrand (*diese Berichte XII, 1731*) für Norwegium angegebenen übereinstimmen. Schotten.

Ueber Natriumborowolframate von D. Klein (*Bull. soc. chim. XXXIV, 23—25*). Wird kochende Boraxlösung mit überschüssiger Wolframsäure mehrere Stunden gekocht und die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystallisationen von Borsäure und Natriumpolyboraten abfiltrirt, so lässt sich beim weiteren Einengen der Mutterlauge schliesslich ein sehr leicht lösliches Salz isoliren, dem die Formel $10WO_3 . B_2O_3 . 2Na_2O + 11aq$ = Natriumborodeciwolframat zukommt. Dies Salz und das bereits früher (*diese Berichte XIII, 1239*) beschriebene Kaliumduodeciwolframat, $2K_2O . 12WO_3 . B_2O_3 + 15H_2O$, sind sehr beständig; sie werden z. B. durch Eindampfen mit Salzsäure nicht zersetzt; dagegen zerfällt eine bei der Herstellung des letztgenannten Salzes als Nebenprodukt auftretendes, in rechtwinkligen Tafeln krystallisirendes Salz, — es besitzt die Zusammensetzung $4K_2O . 12WO_3 . B_2O_3 + 21H_2O$ und wird bei 190° wasserfrei — durch Säure leicht unter Abscheidung von Wolframsäure, scheint also von einer anderen Säure als der im Kaliumduodeciwolframat mit 15 aq vorhandenen, zu derivíren. Gabriel.

Ueber neutrales Ceriumwolframat von Alfons. Cossa und Mar. Zechini (*Gazz. chim. X, 225*). Durch allmäliges Eingiessen einer wässerigen Lösung von Ceriumsulfat in eine kalte Lösung neutralen Natriumwolframats (nicht umgekehrt, damit sich nicht schwerlösliches Ceriumnatriumsulfat bildet) erhält man als Niederschlag das Salz von der Zusammensetzung $CeWO_4$ (Ce = 92) oder $Ce_2(WO_4)_3$ (Ce = 138), mit einem Wassergehalt von 5.01 pCt. bei 100°, entsprechend $CeWO_4 + H_2O$. Im Platintiegel während 4 Stunden der Hitze eines Perrot'schen Ofens ausgesetzt, verwandelt sich das Salz in eine schwefelgelbe, krystallinische Masse von der Dichte 6.514 bei

12° und der specifischen Wärme von 0.0802. Da nun für reinen Scheelit ($CaWO_4$) von Traversella die specifische Wärme = 0.1005 (Naccari), für Scheelit von Zinnwald = 0.0967 (Kopp) gefunden worden ist, so ist zu schliessen, dass das Ceriumwolframat eine analoge Zusammensetzung hat, Ce also zweiwerthig ist mit dem Atomgewicht 92. Andrerseits wird darauf hingewiesen, dass Hillebran (*Ann. Phys. Chem. CLVIII, 71*) die specifische Wärme des metallischen Ceriums 0.04479 fand, entsprechend dem Atomgewicht $Ce^{IV} = 138$.

Myllus.

Herstellung von Selenwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure von A. Etard und H. Moissan (*Bull. soc. chim. XXXIV, 69*). Wird Colophen mit Selen gemischt erhitzt, so entweicht ein gleichmässiger Strom von Selenwasserstoffsäure, den man zur Reinigung durch eine Schwefelsäurewaschflasche und dann durch ein asbestgefülltes Rohr treten lässt. Im Kolben bleibt Colophen und Kohle zurück. In analoger Weise gewinnt man Jodwasserstoffsäure.

Gabriel.

Flüssiger Schwefelphosphor von H. Schulze (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 113*). Der Verfasser machte die Beobachtung, dass sich Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur nur mit dem in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel zu sogenanntem flüssigem Sulfid vereinigt, während der schwefelkohlenstoffunlösliche krystallisirte Schwefel erst bei 80—90° sich mit Phosphor vereinigt. Auch der plastische Schwefel verbindet sich erst in der Hitze mit Phosphor und zwar zum kleineren Theile nur. Die Verflüssigung beider Körper mit einander findet ohne Wärmeentwickelung statt. Aus der klaren Flüssigkeit scheiden sich bei 8° bereits Krystalle von Phosphor aus, sofern ihre Zusammensetzung P_4S entspricht, Schwefelkrystalle, wenn sie P_2S ist. Bei 150° entführt ein Strom von Kohlensäure den Flüssigkeiten Phosphor. Wieviel Phosphor sich aus dem flüssigen Schwefelphosphor auf diesem Wege abscheiden lässt, ist schwer festzustellen, da durch das Erwärmen bald schon bei 100°, bald erst bei 150°, eine explosionsartige Reaktion hervorgerufen wird, welche das Untersuchungsmaterial umherschleudert. — Der flüssige Schwefelphosphor ist in Schwefelkohlenstoff klar löslich. Aus dieser Lösung wird durch Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther u. s. w. der grösste Theil des Schwefels ausgeschieden. Alle diese Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass die als flüssiger Schwefelphosphor P_4S und P_2S bekannten Flüssigkeiten chemische Verbindungen nicht sind, sondern einfache Lösungen, dass ihre Bestandtheile aber durch Erwärmen veranlasst werden, in chemische Reaktion miteinander zu treten.

Myllus.

Beiträge zur Kenntniss der Steinkohle von H. Reinsch (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 188*). Verfasser glaubt, dass gewisse, das

Licht polarisirende, kugelförmige Gebilde, die in der Steinkohle bei mikroskopischer Untersuchung gefunden wurden, in Beziehungen stehen zu einem von ihm in Chenopodium album gefundenen und als Chenopodin bezeichneten Körper. Döbner.

Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition von L. Schmelck (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 165*). Die Abhandlung enthält die analytischen Ergebnisse der Untersuchung der festen Bestandtheile des Seewassers, welche durch die norwegische Nordmeerexpedition in den Jahren 1876—1878 ausgeführt wurde; diese Abhandlung lässt sich im Auszuge nicht wiedergeben. Döbner.

Ueber das Atomgewicht des Antimons v. R. Schneider (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 131*). Auszug aus einer Schrift des Verfassers, „Ueber das Atomgewicht des Antimons", Berlin 1880, in welcher derselbe gegenüber der von Kessler gefolgerten Zahl 122 das aus seinen Untersuchungen sich ergebende Atomgewicht 120 aufrecht erhält. Döbner.

Organische Chemie.

Die Bereitung von Chloräthyl geschieht nach A. Villiers (*Bull. soc. chim. XXXIV, 27—28*) zweckmässig derart, dass man Salzsäuregas durch absoluten Alkohol leitet, der sich in einem mit aufrechtstehendem Trichter versehenen Kolben befindet, so dass nur Chloräthyl entweicht, während mitgerissener Alkohol condensirt wird und zurückfliesst; Salzsäure entweicht in den ersten Phasen der Operationen so gut wie gar nicht: die Ausbeute ist dreimal so gross als diejenige, welche man erhält, wenn man mit Salzsäure gesättigten Alkohol der Destillation unterwirft. Gabriel.

Ueber die Entstehung höher bromirter Produkte bei Herstellung von Bromäthyl von Arm. Bertrand und Et. Finot (*Bull. soc. chim. XXXIV, 28—29*). Wenn man zur Herstellung von Bromäthyl Bromdämpfe zu Alkohol, welcher rothen Phosphor enthält, treten lässt, so findet heftige Reaktion unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure statt, und eine Probe des gebildeten Bromäthyls hinterlässt bei freiwilliger Verdunstung einen die Augen zu Thränen reizenden Rückstand. Verfasser findet, dass ein solches Produkt neben Bromäthyl (Sdp. 38—39) noch enthielt: Monobromäthylbromid $C_2H_4Br_2$, Sdp. 110°, Bromäthylenbromür $C_2H_3Br_3$, Sdp. 180°, und endlich in der Fraktion 195—200° Dibromäthylendibromür $C_2H_2Br_4$. Letzteres zersetzt sich bei der Destillation theilweise in Bromwasserstoffsäure und Kohle, seine Dämpfe

greifen die Augen an. Der schematische Ausdruck für die Bildung der Nebenprodukte aus Bromäthyl und (überschüssigem) Brom ergiebt sich von selbst.

Gabriel.

Ueber Dichlormilchsäure von E. Grimaux und P. Adam (*Bull. soc. chim. XXXIV, 29—31*). Zu Dichloraldehyd (durch Erhitzen von Dichloracetal mit dem doppelten Volumen käuflicher Schwefelsäure und dem doppelten Volumen Wassers auf 140—145° dargestellt) giebt man wässrige Blausäure, überlässt die Mischung 15 Stunden sich selbst, erhitzt dann, die Temperatur langsam bis zum Sieden steigernd, 8 Stunden auf dem Wasserbade; darnach fügt man 2 Volumina reiner Salzsäure hinzu und erwärmt weitere 24 Stunden auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wird im Vacuum destillirt, der Rückstand mit alkoholfreiem Aether extrahirt und der nach dem Verdunsten der Extracte bleibende Syrup im Vacuum getrocknet. Er sondert nach einigen Tagen sehr zerfliessliche Krystalle von Dichlormilchsäure, $C_3H_4Cl_2O_3$, ab, welche durch Abgiessen und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Sie bildet durchsichtige Platten, schmilzt bei 76.5—77°; ihr Aethyläther siedet zwischen 219—222°. Die Säure giebt mit Wasser auf 150° erhitzt sehr wenig Chlor ab, bei höherer Temperatur zerfällt sie unter Abscheidung von Kohle; Alkalien entziehen ihr leicht das Chlor; Barytwasser wirkt besonders schnell zwischen 40 und 50°, und dabei scheint Tartronsäure aufzutreten, insofern das resultirende Barytsalz mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid, dann mit Salpetersäure und schliesslich mit Ammoniak behandelt die Murexidreaktion gab. Neben der Tartronsäure ist den Analysen zufolge wahrscheinlich Glycerinsäure entstanden, deren Bildung wie folgt, erklärt werden kann:

$$\underset{\text{Dichlormilchsäure}}{2(C_3H_4Cl_2O_3)} + 3H_2O = \underset{\text{Tartronsäure}}{C_3H_4O_5} + \underset{\text{Glycerinsäure.}}{C_3H_6O_4} + 4HCl$$

Gabriel.

Ueber die Darstellung des Methylaldehyd von A. Michael (*Amer. chem. soc. II, 221* aus *Amer. chem. Journ. I, 418*). Monochlormethylacetat wird durch siebenstündiges Einleiten von Chlor in gut gekühltes Methylacetat und darauf folgende Fraktionirung dargestellt. Die Fraktion 100—120°, welche sehr reich daran ist, wird mit Wasser eingeschlossen auf 100° erhitzt, wodurch neben Essigsäure und Salzsäure reichliche Mengen Methylaldehyd entstehen.

Mylius.

Zur Kenntniss des Aldehydharzes von G. L. Ciamician (*Wien. Acad. Ber. 1880, II, 346*). Das Harz wurde erhalten durch Erhitzen des Aldehyds mit essigsaurem Natron in geschlossenen Gefässen auf 100° und Abdestilliren der flüchtigen Zwischenprodukte, sowie auch durch Condensation des Aldehydes mittels alkoholischen Kalis. Das entstehende Harz gab in beiden Fällen dieselben Zersetzungsprodukte. Es stellt eine braune, in dünneren Schichten gelbrothe, spröde, an

Colophonium erinnernde, amorphe Masse dar, welche beim Zerreiben ein ockergelbes Pulver liefert. Es löst sich in Alkohol und Kali nur sehr unvollständig auf. Mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom destillirt liefert dieses Harz Aethylbenzol, Meta- und Paraäthyltoluol und Methylnaphtalin, welche mit Ausnahme des Aethylbenzols auch bei der Reduktion der in der Natur vorkommenden Terpenharze gewonnen wurden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht neben Kohlensäure nur Isophtalsäure; die Ausbeute beträgt 5—6 pCt. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Harz die mit Bleizucker fällbare α-Oxyisophtalsäure von Tiemann und Reimer (diese Ber. X, 1571) und die mit Blei nicht fällbare Metahomosalicylsäure von Tiemann und Schotten (diese Ber. XI, 777), ferner Metaxylenol, welches durch Schmelzen mit Kali in jene α-Oxyisophtalsäure übergeht (Jacobsen, diese Ber. XI, 377). Die während der Schmelze entweichenden, aromatisch riechenden Dämpfe erweisen sich als dieselben Kohlenwasserstoffe, welche bei der Behandlung mit Zinkstaub erhalten wurden. Da in allen Fällen nur aromatische Körper aus dem Aldehydharz gewonnen wurden, so darf man in demselben ein ähnliches Kohlenstoffskelett annehmen, wie es den Körpern der aromatischen Reihe zu Grunde liegt. Schotten.

Ueber einige Derivate der β-Chlorbuttersäure von L. Balbiano (*Gazz. chim. X, 137*). Durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Chlorbuttersäureäther wurde β-Amidobuttersäureamid erhalten, dessen Platinsalz analysirt wurde. Die wässrige Lösung der Substanz entwickelte beim Kochen Ammoniak, indem sich wahrscheinlich β-Amidobuttersäure bildete. Anilin giebt mit dem β-Chlorbuttersäureäther das salzsaure Anilid der β-Phenylamidobuttersäure, welches bei 206—207° schmilzt und löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether ist. Ferner bildet sich in dieser Reaktion das in rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirende β-Butylhydrophenylbetain, welches mit Barythydrat zum Theil in die isomere, bei 127°—128° schmelzende β-Phenylamidobuttersäure übergeht. (Vergl. *diese Berichte XIII, 312.*)
Mylius.

Ueber die Amidosäuren der α-Oxybuttersäure von E. Duvillier (*Ann. Chim. Phys. 1880; XX, 185*). Zu abgekühlter concentrirter Lösung von Methylamin wurde tropfenweise α-Brombuttersäure gefügt; zur Beendigung der Reaktion wurde 8 Stunden im geschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt. Nachdem das Methylamin mit Baryt ausgetrieben, der letztere durch Schwefelsäure ausgefällt und abfiltrirt war, schied sich nach dem Eindampfen das bromwasserstoffsaure Salz der Methylamido-α-buttersäure in feinen Nadeln aus. Mit kohlensaurem Silber wurde die Bromwasserstoffsäure, mit Schwefelwasserstoff etwas gelöstes Silber weggenommen. Aus dem nach dem

Eindampfen des Filtrats gewonnenen Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die Methylamidobuttersäure in glänzenden Flittern erhalten. Die Säure ist sehr löslich in Wasser wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, von schwach süssem Geschmack und schwach saurer Reaktion. Ueber 120° erhitzt sublimirt sie bei theilweiser Zersetzung; durch Kochen mit wässriger Silber- oder Quecksilbernitratlösung wird sie nicht verändert. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, unlöslich in Aether; es zersetzt sich bei 150°. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus concentrirter Lösung nach längerem Stehen im Vacuum in grossen Krystallen aus, die mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und 4 Theilen Aether gewaschen werden. Bei 0° krystallisirt ein Platinsalz mit 5 Molekülen Wasser aus. Das gleichfalls sehr lösliche Golddoppelsalz krystallisirt mit 1 Molekül Wasser. Das salpetersaure Salz ist sehr löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, das schwefelsaure auch unlöslich in absolutem Alkohol. Das Kupfersalz, mit gefälltem Kupfercarbonat dargestellt, krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Die nach derselben Methode dargestellte Aethylamido-α-buttersäure hat dieselben Eigenschaften, nur reagirt sie nicht auf Lakmus. Die Phenylamidobuttersäure bildet sich beim Eintragen von α-Brombuttersäure in ätherische Anilinlösung. Nach Entfernen des bromwasserstoffsauren Anilins mit kaltem Wasser wird die neue Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet so ein weisses, körniges Pulver, sehr löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether. Sie hat schwach saure Reaktion, reducirt salpetersaure Silber- und Quecksilberlösung. Das in Nadeln krystallisirende, salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Schotten.

Ueber eine neue Bildung von Aethylsenföl von Arth. Michael (*Amer. chem. soc. II, 221,* aus *Amer. chem. Journ. I, 416*). Aethyljodid mit Rhodanquecksilber auf 145° erhitzt, liefert neben Aethylsulfocyanat eine kleine Menge Aethylsenföl. Beide Verbindungen entstehen jedoch in sehr kleinen Mengen. Das Hauptprodukt der Reaktion ist eine rothe Masse, welche vielleicht als Doppelverbindung von Quecksilberjodid und Senföl gedeutet werden kann. Mylius.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Valeraldehyd von Maxwell Simpson (*Chem. societ. 1880, II, 459,* aus *Royal societ. 27, 120*). Bei 103° 3 Stunden lang miteinander erhitzt, verbinden sich Acetylchlorid und Valeraldehyd miteinander zu $C_5H_{10}O \cdot C_2H_5OCl$, einer bei 118—128° siedenden Flüssigkeit vom Volumgewicht 0.987 bei 17°, welche mit Wasser den Bestandtheilen entsprechend zerfällt. Mylius.

Produkte der Oxydation von Wolle: Cyanpropionsäure von J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (*Chem. societ. 1880, II, 460,* aus *Philos. Magaz. 517, 356*). Wenn eine alkalische Wollenlösung

(das dreifache Gewicht der Wolle an Kalihydrat reicht zur Lösung aus) mit dem vierfachen Gewicht Kaliumpermanganat oxydirt wird, so entsteht Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak. Oxydirt man nur mit dem doppelten Gewicht Permanganat, so werden mindestens zwei neue Säuren gebildet, von welchen die Cyanpropionsäure, $2\,C_4H_5NO_2 . 3\,H_2O$, rein dargestellt wurde. Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein weissliches Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wird bei 140° wasserfrei und zerfällt bei höherer Temperatur unter Abgabe von Cyanäthyl. Von Salzen wurden dargestellt: Das Baryumsalz $2(C_4H_4NO_2)Ba + 3\,H_2O$, leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol; das Silbersalz, $2(C_4H_4NO_2Ag) + \frac{1}{2}H_2O$, löslich in 50 Theilen Wasser; das Bleisalz, $2(C_4H_4NO_2)Pb + H_2O$, ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver; das Magnesiumsalz, $2(C_4H_4NO_2)Mg + 3\,H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser; das Kalisalz, $C_4H_4NO_2K + H_2O$, hat diese Zusammensetzung bei 190°, während es bei 100° 5 Moleküle Wasser, durch Alkohol gefällt und bei 100° getrocknet 4 Moleküle Wasser enthält. Es entwickelt mit Kalihydrat auf 200—220° erhitzt, Aethylamin, während oxalsaures Kali zurückbleibt; das Calciumsalz, $2(C_4H_4NO_2)Ca + 4\,H_2O$ ist aus wässriger Lösung durch Alkohol fällbar.

Mylius.

Ueber die Hippurate des Isobutyls und normalen Butyls von G. Campani und D. Bizzarri (*Gazz. chim. X, 257*). Durch Umsetzung bei 115—125° zwischen Isobutyljodid und hippursaurem Silber in Gegenwart von Isobutylalkohol dargestelltes hippursaures Isobutyl, $C_{13}H_{17}NO_3$, bildet Prismen mit rhombischer Basis vom Schmelzpunkt 45—46°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und zerfällt leicht an feuchter Luft in Alkohol und Säure, besitzt bittern Geschmack und angenehmen anisähnlichen Geruch. Das in ähnlicher Weise dargestellte hippursaure normale Butyl krystallisirt weit schwieriger in Prismen mit quadratischer Basis, besitzt den Schmelzpunkt 40—41°, bittern Geschmack und anisartigen Geruch, doch minder angenehm als der vorige, verhält sich zu Lösungsmitteln ähnlich, krystallisirt aber im Gegensatz zu vorigem schwierig aus Benzol. In feuchter Luft ist es minder zersetzlich. Die Schmelzpunkte beider Verbindungen sind weitere Belege für den Satz, dass die Hippursäureäther der fetten Reihe um so leichter schmelzen, je complicirter ihre Zusammensetzung ist:

Methylhippursäureäther	schmilzt bei	80.5°
Aethylhippursäureäther	- -	60.5°
Isobutylhippursäureäther	- -	45.5°
Butylhippursäureäther	- -	40.5°
Isoamylhippursäureäther	- -	27.5°.

Mylius.

Ueber Di- und Tricarbinole von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem. N. F. XXII, 147*). Der Verfasser führt an einer Auswahl von Beispielen ein System der Benennung und der Formelschreibung für die Kohlenwasserstoff-Verbindungen durch, welches in besonderer Weise gestattet, diese Körper als Derivate des Methans aufzufassen, ohne sich der Unterscheidung einer „fetten" und „aromatischen" Reihe zu bedienen. Die Phenylkörper finden sich daher in diesem System in ungezwungener Ordnung mit allen übrigen. Ein Auszug lässt sich selbstverständlich nicht geben, daher auf das Original verwiesen werden muss. Mylius.

Die Jodaluminiumreaktion von J. H. Gladstone und Alfred Tribe (*Chem. News XLII, 2*). Die früher (*diese Berichte IX, 74, 1134; XI, 1835*) gemachten Mittheilungen über die Bildung von Aluminiumalkoholaten durch vereinigte Einwirkung von Aluminium und Jodaluminium resp. Aluminium und freiem Jod auf Alkohole werden vervollständigt. Die erhaltenen Resultate sind allgemein zusammengefasst, dass durch die Jodaluminiumreaktion alle Alkohole mit einem Hydroxyl unter Wasserstoffentwicklung in Aluminate verwandelt werden, mit Ausnahme des Methyl-, Allyl-, Isopropyl- und Benzylalkohols. Die bi- und trihydroxyligen Alkohole liefern keine Aluminiumalkoholate. — Aldehyd wird nicht angegriffen. Folgende sind die Volumgewichte der rein dargestellten Aluminiumalkoholate bei 4°:

Aethylat . . .	1.147
Propylat . . .	1.026
Butylat . . .	0.982
Amylat . . .	0.980
Phenolat . . .	1.25
Cresolat . . .	1.166
Thymolat . . .	1.04.

Da bei der Reaktion das Jod in die Endprodukte nicht mit eingeht und eine geringe Menge Jod ausreicht, beliebig viel Aluminium in Alkoholat zu verwandeln, so wird der Verlauf jetzt so gedacht wie es folgenden, gleichzeitig massgebenden Gleichungen für die Phenole entspricht:

1) $6(C_n H_{2n-7} OH) + Al_2 J_6 = Al_2 (C_n H_{2n-7} O)_6 + 6 H J,$
2) $6 H J + Al_2 = Al_2 J_6 + 6 H.$

Die erhaltenen Aluminiumalkoholate sind im Vacuum destillirbar, unter gewöhnlichem Druck erhitzt zerfallen sie aber in folgende Weise:

Fette Reihe: $(C_2 H_5 O)_6 Al_2 = Al_2 O_3 + 3 C_2 H_4 + 3 C_2 H_6 O,$

Aromatische Reihe: $(C_6 H_5 O)_6 Al_2 = Al_2 O_3 + 3 (C_6 H_5)_2 O.$

Aluminiumverbindungen von zusammengesetzteren Alkoholen zerfallen in weniger regelmässiger Weise. Mylius.

Ueber die Cinchomeronsäure von H. Skraup. (*Wien. Acad. Ber. 1880, II, 337*). Es ist früher vom Verfasser gezeigt worden (vergl. *diese Berichte XIII, 932*), dass die Pyridintricarbonsäure, das Oxydationsprodukt der Cinchoninsäure bei höherer Temperatur in ein Gemisch von Carbonsäuren übergeht, aus welchem damals die γ-Pyridinmonocarbonsäure isolirt wurde. Erhitzt man die Tricarbonsäure 2—3 Stunden auf nur 120—125°, so geht sie fast vollständig in Pyridindicarbonsäure oder Cinchomeronsäure über: $C_7H_5NO_4$, Schmelzpunkt 158—159° (vergl. Weidel *diese Berichte XII, 1146*). Mit concentrirter Salzsäure behandelt, vereinigt sich die Säure mit 1 Molekül Salzsäure zu einer krystallinischen Verbindung, aus deren wässeriger, mit Platinchlorid versetzter Lösung sich beim Stehen über Schwefelsäure ein blättrig-krystallinisches Doppelsalz ausscheidet, welches bei etwa 8tägigem Stehen über Schwefelsäure seinen Gehalt an Salzsäure zu verlieren scheint. Die Pyridintricarbonsäure scheint ebenfalls ein Platinsalz zu liefern; wegen seiner Zerfliesslichkeit konnte dasselbe aber nicht analysirt werden. Schotten.

Vorläufige Notiz über die Einwirkung des Natriums auf einige Aether der Phenylessigsäure von W. R. Hodgkinson (*Chem. societ. 1880, 480*). Nach früheren, in Gemeinschaft mit Conrad unternommenen Untersuchungen des Verfassers (*Ann. 193, 298*) zerfällt Essigsäurebenzyläther (4 Moleküle) mit Natrium (2 Atome) in essigsaures Natron (2 Moleküle) und Benzyläther der β-Phenylpropionsäure (2 Moleküle). Analog scheint nun der Benzyläther der Phenylessigsäure in Phenylessigsäure und den Benzyläther der Phenylhydrozimmtsäure zu zerfallen, welche letztere sich zum Theil mit Natrium weiter in Toluol, Wasserstoff und Diphenylacrylsäure spaltet. Dagegen bilden die Aether der Phenylessigsäure, welche Aethyl oder dessen Homologe als Basis enthalten, mit Natrium bei circa 100° zusammengebracht, Phenylessigsäure, Essigäther, Wasserstoff und Körper von noch unbekannter Struktur, welche beim Verseifen Phenylessigsäure liefern, z. B.:

$$6(C_6H_5 . CH_2 . COO C_2H_5) + 2Na = 2(C_6H_5 . CH_2 . COO Na) + 2(CH_3 . COO C_2H_5) + H_2 + 2(C_{18}H_{20}O_2).$$

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Essigsäure-Phenyläther von W. H. Perkin jun. und W. R. Hodgkinson (*Chem. societ. 1880, 487*). Phenylacetat, aus Phenol und Acetylchlorid dargestellt, Sdp. 193°, liefert beim Erwärmen mit Natrium Essigäther, Phenol, Essigsäure, Salicylsäure und zwei in Alkali unlösliche Körper von unbekannter Struktur: $C_{15}H_{12}O_3$, Schmp. 48°, in Alkohol löslich, und $C_{18}H_{14}O_4$, Schmp. 138°, in Alkohol fast unlöslich. Cresyl-

acetat, Sdp. 214°, liefert bei der gleichen Behandlung neben Essigäther ebenfalls Salicylsäure, nicht die erwartete Methylsalicylsäure.
Schotten.

Ueber Tetrin- und Oxytetrinsäure und deren Homologe von E. Demarçay (Schluss) (*Bull. soc. chim. XXXIV, 31—37*). Ausführliche Beschreibung bereits früher (*diese Berichte XII, 379, 670, 842*) publicirter Untersuchungen. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Wasser und von Silberoxyd auf Benzolhexachlorid und Naphtalintetrachlorid von A. Leeds und E. Everhart (*Amer. chem. soc. 1880, II, 205*). Eine gute Ausbeute an Benzolhexachlorid wird erhalten, wenn man Chlor im Sonnenlicht über Benzol leitet. Als Nebenprodukte entstehen in geringer Menge α-Trichlorbenzol und Orthodichlorbenzol. Ebenso vortheilhaft verläuft im Sonnenlicht die Bildung von Naphtalintetrachlorid; hier entstehen als Nebenprodukte Mono- und Dichlornaphtalintetrachlorid. Auf Benzolhexachlorid wirkt Wasser bei 200° nur wenig ein unter Bildung theeriger Substanz; feuchtes Silberoxyd spaltet, bei derselben Temperatur 80 Stunden wirkend, Salzsäure, Kohlensäure und Spuren von Trichlorbenzol ab; die grössere Menge $C_6H_6Cl_6$ bleibt unverändert. Durch Erhitzen von $C_{10}H_8Cl_4$ mit feuchtem Silberoxyd und Sublimation des Reaktionsprodukts wurde ein bei 120° schmelzendes Dichlornaphtalin erhalten, welches von den bis dahin beschriebenen sieben Isomeren verschieden ist. Schotten.

Ueber die Einwirkung des Bromanils auf secundäre und tertiäre Monamine von J. Stebbins (*Amer. chem. soc. 1880, II, 109*). Das Bromanil wurde dargestellt durch allmäliges Eintragen von 1 Theil Phenol in 10 Theile Brom und $3\frac{1}{2}$ Theile Jod in Gegenwart von Wasser und schliessliches Erhitzen auf 100° durch 1 bis 2 Stunden. Das mit Wasser und Schwefelkohlenstoff gewaschene Reaktionsprodukt erscheint in goldgelben Blättchen. Auf Methyldiphenylamin und Methylanilin wirkt das Bromanil genau wie das Chloranil nach Greiff (*diese Berichte XII, 1610*). Die aus den Reaktionsprodukten dargestellten Sulfosäuren sind blaue resp. blauviolette Farbstoffe. Schotten.

Ueber eine neue Sulfosäure des Phenanthrens von H. Morton und W. Geyer (*Amer. chem. soc. 1880, II, 203*). Phenanthren, mit Schwefelsäure auf 100° erhitzt, liefert die Sulfosäure von Gräbe (*Ann. 167, 152*); durch dreistündiges Erhitzen auf 170—190° entsteht eine neue Säure. Diese β-Phenanthrensulfosäure, durch Zersetzen des Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff rein gewonnen, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, fettig anzufühlen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber nicht zerfliesslich. Ihre Salze sind viel weniger löslich, als die der α-Säure; durch die Metallchloride werden sie sofort

aus einer wässerigen Lösung der Säure gefällt; Blei- und Barytsalz krystallisiren mit je 3 Molekülen Wasser. Das aus der Sulfosäure durch Schmelzen mit Kali gewonnene krystallisirte Phenol liefert mit den Diazoderivaten der Sulfosäuren Farbstoffe, die in der Schattirung von den analogen Derivaten des α-Phenanthrols sehr differiren.

Schotten.

Ueber die Sulfosäuren des Cymols von P. Spica (*Gazz. chim. X, 254*). Der Verfasser weist nach, dass Paternò (*Gazz. chim. IV, 113*) und Paternò und Spica (*Gazz. chim. IX, 397*) bereits das Barytsalz einer Cymolsulfosäure mit 12 pCt. Krystallwasser gekannt haben und ruft ins Gedächtniss zurück, dass er das Studium derselben angekündigt hat (*Gazz. chim. IX, 433*) in der Hoffnung, dadurch zum Thymol zu gelangen. Er habe in der That neben dem bekannten Barytsalz mit 3 Molekülen Wasser ein cymolsulfosaures Barium mit 4 Molekülen Wasser rein dargestellt und habe begonnen, weitere dieser Cymolsulfosäure entsprechende Verbindungen zu untersuchen. Diese Ankündigung habe Hr. Claus (*diese Berichte XIII, 901*), welcher angefangen hat, über denselben Gegenstand zu arbeiten, übersehen und auch „wie gewöhnlich in Deutschland" die älteren Arbeiten in Italien über Cymol und seine Sulfosäuren nicht erwähnt.

Mylius.

Ueber das Orthoäthylphenol von W. Suida und S. Plohn (*Wien. Acad. Ber. 1880, 245*). Das nach Beilstein und Kuhlberg (*Ann. 156, 211*) aus rohem Nitroäthylbenzol durch Reduktion dargestellte Basengemisch ergab in salzsaurer Lösung mit Kaliumnitrit behandelt, ein bei 210.78° siedendes Aethylphenol und ein bei ca. 215° siedendes Nitroäthylphenol. Letzteres stammt offenbar von einem bei der Nitrirung des Aethylbenzols entstandenen Dinitroäthylbenzol. Das Aethylphenol löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer in zerfliesslichen Nadeln krystallisirenden Sulfosäure. Brom substituirt im Aethylphenol zwei Atome Wasserstoff, und zwar eins im Benzolkern und eins in der Seitenkette; bei der Destillation liefert das so gewonnene Oel unter Abgabe von Bromwasserstoff ein bei 265° siedendes Bromoxystyrol, $C_6H_3Br.OH.C_2H_3$. Lässt man das Aethylphenol tropfenweise in gekühlte rauchende Salpetersäure fallen, so bildet sich ein äusserst explosives Nitroprodukt, dessen Analysen auf die Formel des Dinitroäthylphenols deuteten. Mit Kali geschmolzen, liefert das Aethylphenol Salicylsäure, es leitet sich sonst von dem β- oder Orthoäthylbenzol von Beilstein und Kuhlberg ab und es ist identisch mit dem von Ciamician (*Ann. 156, 251*) aus dem Ammoniakgummiharz dargestellten Aethylphenol, für welches freilich der Siedepunkt 220° angegeben wird. Schotten.

Ueber ein neues Phenol, das Paraäthylmethylphenol von G. Mazzara (*Gazz. chim. X, 256*). Durch Kalischmelze aus paraäthyl-

methylbenzolsulfosaurem Kalium dargestelltes Paraäthylmetylphenol, $C_6H_3 . CH_3 . C_2H_5 . OH$, siedet bei 150°, konnte nicht zum Erstarren gebracht werden und färbte sich mit Eisenchlorid blau. Mylius.

Untersuchungen über einige Derivate des natürlichen und des synthetischen Thymols von E. Paterno und F. Canzoneri (*Gazz. chim. X, 233*). Nach der Vorschrift von R. Schiff (*diese Berichte VIII, 1501*) wurden aus 60 g Thymol 35 g Nitrothymol gewonnen, vom Schmelzpunkt 138—139°. Aus diesem wurde rohes Methylnitrothymolat (flüssig, von rother Farbe, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar) dargestellt und am Rückflusskühler mit auf das fünffache ihres Volums verdünnter Salpetersäure fünf Tage lang gekocht. Hierdurch wurden die schon früher erwähnten (*diese Berichte XII, 2368*) Krystalle der Methylnitrooxytoluylsäure (Schmelzpunkt 175°) erhalten. Aus dem ebenso dargestellten Methylnitrocamphothymolat wurden durch die gleiche Behandlung bei 145—146° schmelzende gelbliche Krystalle der Nitrooxymethylpropylbenzoësäure, $C_6H_2 . NO_2 . C_3H_7 \begin{cases} OCH_3 \\ COOH \end{cases}$, gewonnen. Demnach war im ersten Fall die Propylgruppe, im zweiten Fall die Methylgruppe durch die Salpetersäure angegriffen worden. — Um weitere Anhaltspunkte über die Constitution beider Thymole zu gewinnen, wurde Methylthymol bromirt und dadurch Produkte erhalten, welche es wahrscheinlich machten, dass Monobrommethylthymol zwischen 260 und 270° siedet. Das bei dieser Temperatur siedende Gemenge lieferte jedoch durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure ein Gemisch krystallisirter Substanzen, aus welchem Bibromoxymethyltoluylsäure, $C_6HBr_2CH_3 \begin{cases} OCH_3 \\ COOH \end{cases}$, vom Schmelzpunkt 193—194° abgeschieden werden konnte. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass die bei 260—270° siedende Flüssigkeit Methylthymol und Bibrommethylthymol enthielt. Mylius.

Erfahrungen über die Cumophenole von P. Spica (*Gazz. chim. X, 246*). Bekanntlich hatte der Verfasser (s. *diese Berichte XII, 2367*) in den Mutterlaugen des cumolsulfosauren Baryts ein mit 3 bis 3½ Wasser krystallisirendes Salz einer neuen Cumolsulfosäure gefunden, welches zu einem neuen Cumophenol führt. Dieses ist aufs neue dargestellt und sein Siedepunkt definitiv als bei 213—215° liegend festgestellt (frühere Beobachtung 218.5°). Um weitere Unterschiede zwischen diesem Paracumophenol und dem krystallisirbaren Orthocumophenol aufzufinden, wurden beide nach der Vorschrift von Giacosa (*diese Berichte XII, 1472*) in die Cumophenolglycolsäuren verwandelt. Die gebildeten Säuren unterschieden sich in der That dadurch, dass sich die Paracumophenolglycolsäure bei 81°

schmelzende Krystalle darstellte, die Orthocumophenolglycolsäure ein nicht zum Erstarren zu bringender Syrup war. Die Salze der ersten werden durch Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Platinchlorid krystallinisch gefällt, die der letzteren nicht. — Endlich wird darüber Klage geführt, dass man den italienischen Arbeiten in Deutschland nicht gebührende Aufmerksamkeit schenke. Myllus.

Ueber ein neues Cumophenol v. M. Fileti (*Gazz. chim. X, 279*). Durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Cumidin aus Nitrocuminsäure wurde ein unter 0.753 Druck bei 213.5—214.5 (corr.) siedendes, bei 8—10° schmelzendes Cumophenol erhalten, dessen Methyläther unter 0.751 Druck bei 198—199° siedet. Es ist dies das letzte der drei möglichen Cumophenole: Cumophenol von Paterno und Spica, 1.4, siedet bei 226—227° und schmilzt bei + 61°, das Cumophenol 1.2 von Spica bleibt flüssig und siedet bei 218.5°. — Bei der Destillation des amidocuminsauren Baryts übrigens wird neben dem Cumidin ein bei 88—89° schmelzender Körper gewonnen, der ein isomeres Cumidin zu sein scheint. Myllus.

Ueber die Darstellung der Camphersäure und ihres Anhydrids von Pietro Maissen (*Gazz. chim. X, 280*). Zur Darstellung der Camphersäure eignet sich vorzüglich der Rückstand von der Borneoldarstellung nach Baubigny. Durch Oxydation von 300 g dieses Rückstandes mittels 800 g Salpetersäure, welche mit 200 g Wasser verdünnt war, wurden 230 g reine Camphersäure erhalten. — Die theoretische Menge Anhydrid erhält man aus Camphersäure, wenn man dieselbe mit molekularen Mengen Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natron in einem Gefäss mit Rückflusskühler mischt und die schnell eintretende Reaktion durch Erwärmen beendet. Durch Ausziehen des Reaktionsprodukts mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol erhält man das Anhydrid rein. Myllus.

Ueber Monoäthylphtalat von Arth. Michael (aus *Amer. chem. Journ. I, 537, in Amer. chem. soc. II, 220*). Die Säure wurde durch Erhitzen einer Lösung von Phtalsäure in Alkohol am Rückflusskühler dargestellt und von überschüssiger Phtalsäure durch Krystallisation der Bariumsalze getrennt. (Das phtalsaure Barium ist das schwerer lösliche Salz.) Ein Versuch, das Chlorid der Säure darzustellen, misslang. Statt dessen wurde neben anderen Produkten Phtalsäureäther erhalten. Myllus.

Ueber die Einwirkung einiger Chloride auf Anilin von Ch. Girard und J. A. Pabst. (*Bull. soc. chim. XXXIV, 37 — 41.*) Siliciumtetrachlorid, Kohlenstofftetrachlorid und Zinntetrachlorid wurden ein jedes mit der 4fachen Menge chemisch reinen Anilins in geschlossenen Röhren 12 Stunden auf 225—230° erhitzt; beim Oeffnen war kein Druck zu bemerken. Die entstandenen Farbstoffe wurden

in der üblichen Weise durch Behandlung mit saurem oder alkalischem Wasser bei Gegenwart verschiedener Lösungsmittel wie Benzol, Aether, Essigäther und Amylalkohol isolirt. — Durch Kohlenstoffperchlorid war Triphenylguanidin und Rosanilin gebildet worden neben etwas Bismarckbraun, welches wie bekannt bei Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Rosanilin erhalten wird. — Zinnperchlorid hatte Violanilin, Mauvanilin und sehr viel Rosanilin (oder Pararosanilin) ergeben, ausserdem Bismarckbraun und eine Spur eines grünen Farbstoffs. — Siliciumperchlorid hatte die Bildung von Violanilin und hauptsächlich von Triphenylendiaminblau veranlasst; daneben fand sich eine Spur Mauvanilin. — Dem Siliciumperchlorid analog reagirt Antimonpentachlorid auf Anilin bei 125°. Die beiden letztgenannten Chloride wirken also einfach als Oxydationsmittel, insofern unter ihrem Einfluss aus 3 Molekülen Anilin, C_6H_7N, durch Wasserstoffabgabe Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$, und aus letzterem durch Abgabe der Elemente des Ammoniaks, NH_3, Triphenylendiaminblau, $C_{18}H_{12}N_2$, gebildet wird. — Auch die Wirkung des Tetrachlorchlorkohlenstoffs auf Anilin, d. h. die Bildung der isomeren Verbindungen Rosanilin und Triphenylguanidin, $C_{19}H_{17}N_3$, erklärt sich leicht im Sinne folgender Gleichung:

$$CCl_4 + 3\,C_6H_5NH_2 = 4\,HCl + C_{19}H_{17}N_3.$$

Schwieriger verständlich ist die Bildung von Rosanilin durch Wirkung von Zinntetrachlorid auf Anilin, insofern es unklar bleibt, woher das die Bindung der 3 Anilinreste vermittelnde Kohlenstoffatom im Rosanilin rührt; vielleicht liegt eine dem Rosanilin analog constituirte Zinnverbindung vor:

$Cl.C.\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases}$	$Cl.Sn.\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases}$
Rosanillinchlorhydrat	hypothetische Verbindung,

wofür der Umstand zu sprechen scheint, dass man das betreffende Rosanilin nicht zinnfrei zu erhalten vermochte. Weitere Versuche sollen diese Verhältnisse aufklären. Gabriel.

Ueber einige Oxydationsprodukte des Paratoluidins von W. H. Perkin. (*Chem. societ. 1880, 546.*) Hat eine Lösung von schwefelsaurem Paratoluidin (1 Mol.) mit einer Lösung von Kaliumbichromat (1 Mol.) gemischt 24 Stunden gestanden, so hat sich in einer Quantität von circa 10 pCt. ein brauner Niederschlag ausgeschieden, der aus Aether umkrystallisirt rothe, rhomboëdrische Krystalle liefert. Der neue Körper ist eine Base, deren Salze aber leicht Umsetzungen erleiden; sie schmilzt unter Zersetzung bei 216—220°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schön blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blasspurpurroth übergeht. Die rothe salzsaure Lösung wird durch Zinn rasch entfärbt. Die Ana-

lysen der Base und ihres Platinsalzes ($C_{21}H_{21}N_3$). 2 HCl . $PtCl_4$ führen zu der Formel des Triparatolylentriamins, $(C_7H_6)_3 . H_3 . N_3$. Möglicher Weise steht es in naher Beziehung zum Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$. In den ätherischen Mutterlaugen dieser Base ist eine zweite krystallinische Base enthalten, die sich als Tolyltriparatolylentriamin auswies. Sie schmilzt bei 175° unter Zersetzung; ihre Salze sind gleichfalls sehr unbeständig. Die purpurfarbige salzsaure Lösung färbt sich nach einiger Zeit indigoblau und enthält nun eine andere Base; die concentrirte schwefelsaure Lösung ist violet, geht aber bald in Gelblichgrün über. Mit Platinchlorid verbindet sich die Base zu einem Doppelsalz. Oxydirt man Paratoluidin in Eisessiglösung mit Kaliumbichromat, so resultirt das in goldgelben Nadeln krystallisirende Parazotoluol (Schmelzpunkt 143°), identisch mit dem aus Paranitrotoluol in alkoholischer Lösung und Natriumamalgam gewonnenen. Orthonitrotoluol liefert mit Natriumamalgam nur Spuren von Orthoazotoluol, die wahrscheinlich nicht durch das Amalgam, sondern durch Natronhydrat entstanden sind. Mit alkoholischem Alkali behandelt liefert es reichlich die Azoverbindung, während Paranitrotoluol mit demselben Reagens einen unbekannten, in Lösungsmitteln unlöslichen, nicht unzersetzt destillirbaren Körper giebt. Schotten.

Ueber substituirte Tolylverbindungen von J. Stebbins (*Americ. chem. soc. 1880, II, 199*). Durch Eintragen von Brom in auf 140° erhitztes, rohes Bromxylol und Destilliren des Produkts mit Wasserdämpfen wurde ein im Vacuum langsam krystallisirendes Oel, $C_6H_3Br(CH_2Br)_2$, erhalten, wahrscheinlich Metabromtolylbromid. Das mit den Wasserdämpfen nicht Flüchtige wird für die Paraverbindung gehalten. Verfasser hofft aus einem der drei möglichen Isomeren durch Behandlung mit Natrium Pyren, $C_{16}H_{10}$, zu bekommen, analog der Synthese des Anthracens aus Orthobrombenzylbromid von Jackson und White (*diese Berichte XII, 1965*). Schotten.

Ueber direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren II von C. Senhofer und C. Brunner (*Wien. Acad. Ber. 1880, II, 430*). Durch zwölfstündiges Digeriren von 1 Theil Orcin mit 4 Theilen kohlensaurem Ammon und 4 Theilen Wasser in einem Bad von Amylalkohol wird über die Hälfte des Orcins in Paraorsellinsäure, $C_8H_8O_4 + H_2O$, umgewandelt. Die Säure wird von dem nicht angegriffenen Orcin durch Schütteln der ätherischen Lösung des Gemisches mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Baryt getrennt. Beim Kochen mit Wasser spaltet die Säure Kohlensäure ab, ebenso beim Erhitzen für sich schon bei 140° und zwar unter Rückbildung von Orcin. Die Säure bildet mit Baryum, Kupfer, Kali und Ammon gut krystallisirte Salze, das Silbersalz war kaum krystallinisch. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässerige Säurelösung blau. Die Verfasser sind mit Untersuchung der Einwirkungs-

produkte des kohlensauren Ammons auf Pyrogallussäure beschäftigt; sie haben bereits eine Trioxyphtalsäure isolirt. Schotten.

Ueber Oxycuminsäure von E. Lippmann und R. Lange (*Wien. Acad. Ber. 1880, II, 387*). Die durch Oxydation mit Salpetersäure aus rohem Cuminol gewonnene Cuminsäure gab bei der Nitrirung die Nitrocuminsäure, Schmelzpunkt 158°, und durch deren Reduktion die Amidocuminsäure, Schmelzpunkt 129°. Paterno und Fileti (*diese Berichte VII, 81*) glaubten, weil sie neben der letzteren eine ebenso zusammengesetzte Säure vom Schmelzpunkte 104° fanden, es liege hier eine isomere vor. Dies ist nicht der Fall; die Säure mit dem niedrigen Schmelzpunkt geht durch Kochen mit viel Wasser in die andere über, unter Abscheidung geringer Mengen eines Oels.' Durch Erhitzen mit Jodäthyl wurde die Aethylamidocuminsäure gewonnen. Durch Einleiten von Stickstoffoxyd in die neutrale, salpetersaure oder salzsaure Lösung der Amidocuminsäure entsteht die bei 140° schmelzende Oxycuminsäure: $C_6H_3 . COOH . OH_m . C_3H_{7p}$, identisch mit der Thymooxycuminsäure von v. Barth (*diese Berichte XI, 1571*). — Ueber die Einwirkung des Stickoxyds auf organische Verbindungen behalten sich die Verfasser nähere Mittheilungen vor. (Inzw. veröff. *diese Berichte XIII, 1660.*) Schotten.

Ueber das Idryl von G. Goldschmidt (*Wien. Acad. Ber. 1880, II, 415*). Das vor wenigen Jahren (vergleiche *diese Berichte X, 2022*) vom Verfasser im Stupp von Idria aufgefundene Idryl, $C_{15}H_{10}$, liefert in Chloroformlösung mit Chlor behandelt das dreifach substituirte Chlorderivat, in Eisessig mit Brom das entsprechende Bromderivat, beides in Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Körper; in den Mutterlaugen des Tribromidryls wurde das zweifach substituirte Derivat gefunden. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 180° digerirt oder in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, nimmt das Idryl 2 Atome Wasserstoff auf, mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 240—250° erhitzt, nimmt es 8 Atome Wasserstoff auf. $C_{15}H_{12}$ krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 76°; $C_{15}H_{18}$ ist ein bei ca. 310° siedendes Oel. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt bildet das Idryl eine nicht krystallisirende Disulfosäure. Aus dem durch Destillation des disulfosauren Kaliums mit Cyankalium gewonnenen Oel wurde beim Schmelzen mit Aetzkali neben einem in Alkali unlöslichen, bei 246° schmelzenden Körper eine Idryl-monocarbonsäure (Schmelzpunkt 165°) erhalten, die aber möglicher Weise von Pyren herrührt, das dem Idryl in geringer Menge beigemengt war. Neben jenem Oel waren geringe Quantitäten krystallisirter Substanz gewonnen worden, die vielleicht das zweifach cyanirte Idryl enthielten. Schotten.

Notiz über einige Doppelsalze der Mekonsäure von Edw. H. Rennie (*Chem News XLII, 75*). Wenn man zu Mekonsäure-

lösung zunächst Eisenchlorid, dann ein Uebermaass von Chlorcalcium setzt, so entsteht ein rother Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_7HO_7)_4Fe_2Ca_3 + 5H_2O$. Indem man statt Chlorcalium Chlorbaryum anwendet, erhält man ein Baryum enthaltendes Doppelsalz von analoger Zusammensetzung. Myllus.

Ueber Ulminsubstanzen, welche aus Zucker durch Einwirkung der Säuren erhalten werden von F. Sestini (*Gazz. Chim. X, 121*). Der Verfasser hat die Umwandlung in Ulminkörper, welche der Rohrzucker unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure bei 90 bis 100° erleidet, studirt und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Die von Mulder für die Ulminkörper gegebenen Formeln können nicht als richtig angesehen werden, da sie aus Analysen von bei 140—165° getrockneter Substanz abgeleitet sind und es sich herausgestellt hat, dass diese Körper über 100° bereits flüchtige Verbindungen, darunter Ameisensäure, abgeben. Die Gesammtmasse der durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildeten Ulminkörper „Sacchulmum" genannt, bildet sehr kleine gelblich braune Kügelchen. Die zuerst gebildeten Antheile derselben bestehen hauptsächlich aus unlöslichem Sacchulmin, die im weiteren Verlaufe des Umwandlungsprocesses gebildeten aus in kalter Kalilauge löslicher Sacchulminsäure. Die Bildung dieser Körper geht unter Abspaltung flüchtiger Produkte vor sich, unter denen sich Ameisensäure befindet. Myllus.

Ueber die Sacchulminsäure von F. Sestini (*Gazz chim. X, 240*). Die durch kalte Kalilauge von 5 pCt. dem Sacchulmum entzogene Sacchulminsäure lässt sich aus dieser Lösung mittelst Säure wieder fällen, durch fraktionirte Fällung ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser oder Aether reinigen. Sie ist löslich in Alkohol, in Wasser nur sehr wenig löslich, daraus durch Säuren und Salze wieder fällbar, feucht von saurer Reaktion und leicht löslich in Alkalien. Diese Eigenschaften hat sie jedoch nur, wenn sie unter 100° getrocknet wird. Bei 100° getrocknet wird sie unlöslich in Alkohol und theilweise unlöslich in Alkali. Auf 250° während 12 Stunden erwärmt, verliert sie unter Ausgabe saurer Dämpfe 23.1 pCt. ihres Gewichts und wird fast unlöslich in Alkali. Bei 100° getrocknete Substanz hatte die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$, bei 140° getrocknet enthielt sie 64.42 pCt. Kohlenstoff und 4.52 pCt. Wasserstoff. Die gegebene Formel (natürlich deren Multiplum) wird gestützt durch folgende den thatsächlichen Verhältnissen entsprechende Bildungsgleichung: $2(C_6H_{12}O_6) = C_{11}H_{10}O_4 + 6(H_2O) + CH_2O_2$. Mit Silbernitrat giebt ihre alkoholische Lösung einen Niederschlag: $C_{44}H_{39}AgO_{16}$, die mit Alkali neutralisirte Lösung: $C_{11}H_9AgO_4$, mit Barytwasser: $C_{22}H_{18}BaO_8 + H_2O$. Myllus.

Notiz über die chemischen Bestandtheile des Stereocaulon vesuvianum von Em. Paterno (*Gazz. chim. X, 157*). Der Verfasser hat durch Ausziehen mit Aether aus 950 g der Flechte etwa 4 g der von ihm und Oglialoro entdeckten Atranorsäure $C_{19}H_{18}O_8$ (*diese Ber. X, 1100*) gewonnen. Diese wurde durch Cappola (*diese Ber. XIII, 878*) übersehen, statt dessen aber eine als Bernsteinsäure angesprochene Säure gefunden, welche möglicherweise durch Zersetzung der Atranorsäure entstanden sein könnte. Mylius.

Ueber einen Bestandtheil aus Thalictrum macrocarpum von M. Hanriot und E. Doassans (*Bull. soc. chim. XXXIV, 83—85*). Verfasser nennen den früher als Thalictrin bezeichneten Stoff aus Thalictum makrocarpum, weil jener Name schon für eine andere Substanz in Gebrauch ist, Makrocarpin: es wird gewonnen, indem man die pulverisirten und getrockneten Wurzeln der genannten Pflanze mit kaltem Alkohol extrahirt, die Auszüge unter Vermeidung starker Erwärmung im luftverdünnten Raum verdunstet, den glasigen, gelben, aufgeblähten Rückstand in wenig Alkohol löst, mit Wasser fällt und die dabei ausgeschiedenen Krystalle durch Krystallisation aus Wasser und aus Alkokol reinigt. Neben dem Makrocarpin vorhandenes Harz wird vorher vortheilhaft durch Aether ausgezogen. Makrocarpin bildet gelbe, lange Nadeln, welche in Wasser, Aethyl- und Amylalkohol besonders in der Wärme, nicht in Aether löslich sind, ist optisch inaktiv, wird bei 90—100° dunkel, bei 150° schwarz, bei 200° unter Schäumen zerlegt. Es ist neutral, zersetzt sich beim Kochen seiner Lösung, aber nicht wenn Säuren zugegen sind, ist löslich in Ammoniak mit hellgelber Farbe, zersetzt sich unter Schwarzfärbung mit Kali. Die Substanz ist stickstofffrei und enthielt an Kohlenstoff 58.15 respective 58.36 pCt., an Wasserstoff 5.87 respective 5.48 pCt. Gabriel.

Thalictrin von Doassans (*Bull. soc. chim. XXXIV, 85*). Aus einem noch unreinen, daher giftig wirkenden Makrocarpin liess sich durch Ausziehen mit Aether eine in strahligen Krystallen auftretende, in Wasser und Alkohol unlösliche Base gewinnen, welche Verfasser Thalictrin nennt. In seiner Wirkung nähert es sich dem Aconitin. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber die alkoholische Gährung von Cochin (*Ann. chim. phys. 1880, XX, 95*). Bierhefenwasser, nach Pasteur hergestellt, wurde mit Hülfe eines Vacuums durch gebrannten Thon filtrirt und das Filtrat bei 25—30°, mit reiner Zuckerlösung gemischt, stehen

gelassen. Es fand durchaus keine Bildung von Alkohol und Kohlensäure statt, während die abfiltrirte Bierhefe, zu Zuckerlösung gebracht, reichliche Gährung hervorrief. Daraus folgt, dass die Bierhefe kein lösliches Ferment der alkoholischen Gährung erzeugt. Man darf nicht annehmen, dass das Ferment deshalb nicht entstanden ist, weil ihm kein Wirkungsfeld gegeben war; denn das Ferment, welches den Zucker invertirt, ist unter denselben Bedingungen entstanden.

Schotten.

Bemerkungen zu der Notiz des Hrn. Cochin über die alkoholische Gährung von Berthelot (*Ann. chim. phys. 1880, XX, 287*). Den Versuch des Hrn. Cochin hat Verfasser bereits früher angestellt (*Chim. org. fondée sur la synthèse II, p. 620*); er hält aber dieses Ergebniss nicht für massgebend, will vielmehr das Ferment unter Bedingungen gesucht haben, analog denen, unter welchen sich die Verdauungsfermente bilden, welche vorzugsweise unter dem Einflusse der Nahrung ausgeschieden werden, welche sie zu verdauen bestimmt sind. Verfasser zweifelt nicht, dass jedes lösliche Ferment, welches jetzt nur dem Einfluss lebender Zellen zugeschrieben wird, einst durch rein chemische Agentien hergestellt werden wird. Das Ziel der physiologischen Chemie soll bleiben, die materiellen Veränderungen in den lebenden Wesen auf eine regelmässige Folge bestimmter chemischer Vorgänge zurückzuführen, welche von dem Leben selbst unabhängig sind.

Schotten.

Ueber das Nuclein der Hefe von Albrecht Kossel (*Zeitschr. phys. Chem. IV, 290—295*). Kocht man frisch gefälltes Nuclein mit Wasser, so löst sich dasselbe, wie bereits früher gezeigt wurde, vollständig auf (*diese Berichte XII, 2167*). In der Lösung ist ein Eiweisskörper vorhanden, welcher, wie das Acidalbumin aus schwach saurer Lösung durch Eintragen von Steinsalz gefällt wird und welcher beim Kochen mit Salzsäure Tyrosin liefert. Der eiweissähnliche Körper zeigt etwas andere Eigenschaften, wenn das Nuclein vor der Spaltung mit Alkohol behandelt war. Unter den löslichen Spaltungsprodukten wurden neben Phosphorsäure, Xanthin und Sarkin noch peptonähnliche Körper gefunden, die in der Kälte mit Natron und Kupfersulfat Violetfärbung zeigten. Das Nuclein ist demnach als Quelle der Xanthinkörper anzusehen, die nach den Untersuchungen von Schützenberger (*diese Berichte VII, 192 u. 362*) bei der Selbstgährung der Hefe auftreten. Die Bestimmung der Phosphorsäure im unzersetzten Nuclein lieferte Zahlen, die zwischen 3 und 4 pCt. Phosphor ergaben.

Preusse.

Ueber das Verhalten von Phenyläthern im Thierkörper von Albrecht Kossel (*Zeitschr. phys. Chem. IV, 296—301*). Das Phenetol ruft in Dosen von 8—10 cm bei kleineren Hunden Krämpfe und zuweilen Durchfälle hervor. Der Harn der Thiere färbt sich an

der Luft bald dunkel und enthält die Schwefelsäure in gebundener Form. Das Hauptprodukt der Umwandlung des Phenetols ist eine stickstofffreie Säure, Chinäthonsäure, $C_{14}H_{18}O_9$, die dem eingedampften und mit Schwefelsäure versetzten Harn durch Aether entzogen wird und nach dem Verdunsten des Aethers in warzenförmigen Krystallen sich abscheidet. Die Chinäthonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Ihre Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links und hält auf Zusatz von Natronlauge Kupferoxyd in Lösung, das auch beim Kochen nicht reducirt wird. Die Chinäthonsäure giebt mit Barium und Kalium krystallisirende Salze. Durch Silbernitrat entsteht in der Lösung des Kaliumsalzes ein Niederschlag des Silbersalzes von der Zusammensetzung $C_{14}H_{17}O_9Ag$. Beim Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure wird die Säure zerlegt. Dabei entsteht ein in Aether löslicher Körper, der bei der Oxydation mit Eisenchlorid Chinon liefert. Bei der Zersetzung der Säure durch Jodwasserstoff bei 140° C. wird Hydrochinon gebildet.

Preusse.

Ueber eine neue Gährung des Traubenzuckers von L. Boutroux (*Compt. rend. XCI, 236*). Das in einer früheren Arbeit des Verfassers (*diese Berichte XII, 293*) beschriebene Milchsäureferment ist identisch mit Mycoderma aceti und bewirkt in Zuckerlösungen nicht Milchsäuregährung, sondern verwandelt den Zucker in eine Säure, die mit der Gluconsäure von Hlasiwetz und Habermann, $C_6H_{12}O_7$, identisch zu sein scheint. Die Gluconsäure, von welcher krystallisirte Salze mit Ammonium, Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium, Zink, Cadmium und Blei dargestellt wurden, entsteht aus dem Traubenzucker durch Oxydation, wie die Essigsäure aus dem Alkohol.

Baumann.

Ueber ein verdauendes Ferment im Milchsafte des Feigenbaums v. Bouchut (*Compt. rend. XCI, 67*). 5 g des im April gesammelten Saftes vom Feigenbaum, welcher zum Theil coagulirt war, lösten im Laufe eines Tages 10 g Fibrin; an den folgenden Tagen wurden neue Quantitäten von je 10—15 g Fibrin zugesetzt, die gleichfalls gelöst wurden, ohne dass Fäulniss eintrat. Baumann.

Ueber Milchsäuregährung v. Cazeneuve (*Chem. soc. 1880, II, 513 aus Journ. pharm. chim. (5) I, 212*). Saccharose, Glucose und Laktose erfahren bei Gegenwart von Harn, dessen Harnstoff in Ammoniumcarbonat übergegangen ist, Milchsäuregährung, bis alles Ammoniak gesättigt ist. Bei der Bestimmung des Harnzuckers ist daher Bedacht darauf zu nehmen, dass nur frischer Harn zur Untersuchung gelangt.

Mylius.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers von E. Baumann (*Zeitschr. phys. Chem. IV, 304—322*). Die aus dem Tyrosin durch die Fäulniss gebildete Hydroparacumarsäure ist identisch mit der aus Paracumarsäure aus Aloë von Hlasiwetz gewonnenen Säure. Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Säure reducirt alkalische Kupferlösung nicht. — Neben der Paroxyphenylessigsäure (*diese Berichte XIII, 279*) kommt im normalen menschlichen Harn in geringer Menge Hydroparacumarsäure vor. Paroxybenzoësäure wurde weder im Harn vom Pferd noch vom Menschen aufgefunden. Die aromatischen Oxysäuren werden dem eingedampften Harn nach Ansäuern mit Essigsäure durch Schütteln mit Aether zum grössten Theil entzogen; ein weiterer kleinerer Theil derselben wird nach Erwärmen des Harns mit Salzsäure durch erneute Extraktion mit Aether gewonnen. Die aromatischen Oxysäuren treten im Harn in allen den Fällen reichlicher auf, in welchen die Aetherschwefelsäuren flüchtiger Phenole vermehrt erscheinen. Reine Hydroparacumarsäure wurde auch aus frischem Eiter einer jauchigen Peritonitis dargestellt. Die Hydroparacumarsäure liefert bei der Fäulniss Paroxyphenylessigsäure, Parakresol und Phenol; Paräthylphenol und Paroxybenzoësäure werden nicht gebildet. — Die Zersetzung des Tyrosins durch Fäulnissfermente kann in der Weise geleitet werden, dass entweder nur Hydroparacumarsäure gebildet wird, oder dass direkt die weiteren Zersetzungsprodukte der Hydroparacumarsäure erhalten werden. Diese letztere Art der Zersetzung erfährt das Tyrosin in Berührung mit stark gefaulten Eiweisslösungen oder mit Kloakenschlamm. Die hierbei gebildeten Produkte werden bei Luftzutritt sehr schnell oxydirt. Die Menge des gebildeten Parakresols ist um so bedeutender, je geringer der Luftzutritt bei der Fäulniss war. Preusse.

Die Diffusion und das physiologische Vorkommen des Kupfers im thierischen Organismus, zuerst aufgeklärt durch Bartolomäus Bizio, aus der Vergessenheit gezogen durch Giovanni Bizio (*Gazz. chim. X, 149*). Ist eine Prioritätsreklamation für B. Bizio, welcher zuerst das normale Vorkommen von Kupfer in Thieren und zwar in Conchylien entdeckt hat. Gleichzeitig wird eine Zusammenstellung der Literatur über den betreffenden Gegenstand gegeben. Mylius.

Modificirtes Chlorophyll im Laub von Eucalyptus globulus v. Edw. Schunck (*Chem. News XLII, 31, aus Manchest. Lit. u. Philos. soc.*). Junge Blätter von Eucalyptus globulus geben an Alkohol Chlorophyll von den gewöhnlichen optischen Eigenschaften ab. Wird die grüne Lösung einige Tage wohl verkorkt im Dunkeln sich selbst

überlassen, so wird sie gelb, indem sie die optischen Eigenschaften des durch Säure veränderten Chlorophylls annimmt. Setzt man den alkoholischen Auszug der Blätter dem Sonnenlicht aus, so wird er wie alle Chlorophyllösungen gebleicht, aber die Absorptionsbänder des Chlorophylls I, II und IVa waren auch nach der Belichtung noch vorhanden, indem noch das breite Band IVb zwischen den Linien E und F hinzukam, welches dem sauren Chlorophyll angehört, während Graschlorophyllösung, dem Licht ausgesetzt, ganz gelb wird und nur noch das Chlorophyllband I behält. Mylius.

Ueber das Vorhandensein von Blausäure, eines ebenso giftigen Alkaloids wie Nicotin und verschiedener aromatischer Körper im Tabakrauch von G. Le Bon und G. Noël (*Compt. rend. XC, 1538*). Ausser Blausäure und noch nicht näher untersuchten aromatischen Verbindungen wurde im Tabakrauch Collidin nachgewiesen, welchem hauptsächlich die Wirkung des Tabakrauchs zugeschrieben wird und von welchem die Verfasser der Ansicht sind, dass seine giftigen Eigenschaften bisher unbekannt gewesen seien. Dies ist jedoch für Deutschland ebensowenig zutreffend, wie hier die Erkenntniss der Anwesenheit von Collidin und Cyan im Tabakrauch neu ist. Vielmehr ist die Anwesenheit des Cyans im Tabakrauch von A. Vogel und Reischauer (*Dingl. Journ. 148, 231*) entdeckt, von H. Vohl und H. Eulenberg (*Arch. Pharm. 1871, Bd. CXLVII, 130—167*) bestätigt worden. Vohl und Eulenberg fanden ferner (a. a. O.) aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter einen festen, $C_{19}H_{18}$, vom Schmelzp. 94—95° und stellten aus dem Tabakrauch Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Parvolin, Corindin und (wahrscheinlich) das Viridin von Thenius dar, stellten die Anwesenheit des Nicotins in Abrede und verglichen die physiologische Wirkung des Tabakrauchs resp. Tabaksaftes mit derjenigen, welche jene Basen auf den thierischen Organismus ausüben. Mylius.

Entwickelung des Zuckers in den Zuckerhirsen v. P. Collier (*Amer. chem. soc. II, 75*).

Analytische Chemie.

Ueber den Gefrierpunkt alkoholischer Flüssigkeiten von F. M. Raoult (*Ann. Chim. Phys. 1880, XX, 207*). Versuche führten zu folgender Tabelle für Mischungen von Wasser mit absolutem Alkohol:

Gefrierpunkt der Mischung	Gewicht des Alkohols auf 100 g Wasser	Volumenprocente des Alkohols
—0.5	1.32	1.6
—1.0	2.65	3.2
—1.5	3.97	4.8
—2.0	5.50	6.3
—2.5	6.62	7.8
—3.0	7.95	9.2
—3.5	9.27	10.6
—4.0	10.60	11.8
—4.5	11.90	13.1
—5.0	13.00	14.2
—6.0	15.30	16.4
—7.0	17.80	18.7
—8.0	19.80	20.4
—9.0	21.90	21.9
—10.0	23.60	23.3
—12.0	27.60	26.4
—14.0	31.30	29.1
—16.0	35.10	31.3
—18.0	39.00	33.8
—20.0	42.80	36.1
—22.0	46.60	38.3
—24.0	50.60	40.0
—26.0	54.80	41.6
—28.0	59.20	43.7
—30.0	64.60	46.2
—32.0	70.00	47.9

Für die Mischungen, welche bis zu 10 g Alkohol auf 100 g Wasser enthalten, fällt der Gefrierpunkt — beim Frieren erstarrt, wie bekannt, nur das Wasser — um 0.377° für je 1 g Alkohol. Diese Lösungen verhalten sich also zwischen 0° und —4° wie die Lösungen der wasserfreien Salze: der Alkohol ist einfach gelöst, nicht als Hydrat vorhanden. Für die Lösungen, die 10 — 24 g Alkohol auf 100 g Wasser enthalten, sinkt der Gefrierpunkt unregelmässig. Für die Lösungen von 24 — 51 g Alkohol auf 100 g Wasser sinkt er um 0.528° für jedes Gramm Alkohol; aber dieses Sinken ist nicht mehr

proportional der Gesammtmenge des Alkohols. Dieser Umstand deutet auf ein Hydrat des Alkohols, dessen Zusammensetzung nach der Rechnung, wie sie Rüdorff für Hydrate von Salzen anwendete, $C_2H_6O + H_2O$ ist. Bei den Lösungen, die mehr als 51 g Alkohol auf 100 g Wasser enthalten, ist keine Regelmässigkeit mehr zu erkennen; es deutet dieses auf eine Veränderung in der Beschaffenheit des gebildeten Eises.

Die folgende Tabelle zeigt die Gefrierpunkte einiger gegohrener Flüssigkeiten:

	Alkoholprocente	Gefrierpunkt	Gefrierpunkt des Gemisches von Wasser und Alkohol mit demselben Procentsatz
Aepfelwein	4.8	—2.0	—1.5
Bier	6.3	—2.8	—2.0
Gewöhnlicher Rothwein .	6.8	—2.7	—2.2
Gewöhnlicher Weisswein .	7.0	—3.0	—2.3
Beaujolais	10.3	—4.4	—3.4
Rother Bordeaux . . .	11.8	—5.2	—4.0
Rother Burgunder . . .	13.1	—5.7	—4.5
Rother Roussillon . . .	15.2	—6.9	—5.5
Marsala	20.7	—10.1	—8.1

Der Unterschied dieser Gefrierpunkte von denen der Mischungen von Wasser und Alkohol, bedingt durch die in Lösung befindlichen Säuren und Salze, wächst proportional mit der Menge des Alkohols und zwar für 1 pCt. Alkohol um 0.1°. Schotten.

Bestimmung von Glucose von Battandier (*Chem. societ. 1880, II, 512* aus *Journ. Pharm. Chim. [V] I, 221*). Um den Zucker im Harn zu bestimmen, wird ammoniakalische Fehling'sche Lösung (100 ccm Fehling'sche Lösung und 250 ccm Ammoniakflüssigkeit auf 1000 ccm aufgefüllt, wovon 200 ccm 0.1 Glucose entsprechen) empfohlen. Unter Luftabschluss soll der Harn aus einer Bürette zu 200 ccm der siedenden Flüssigkeit gefügt werden, bis dieselbe entfärbt ist. Mylius.

Volumetrische Zuckerbestimmung durch ammoniakalische Kupferlösung, welche Reduktion ohne Fällung erfährt, von F. W. Pavy (*Chem. societ. 1880, II, 512* aus *Royal soc. XXVIII, 260*). Mit

Ammoniak versetzte Fehling'sche Lösung wird durch Traubenzucker unter Entfärbung reducirt, indem auf 1 Molekül Zucker 6 Aequivalent Kupferoxyd verbraucht werden, statt, wie bei der Fehling'schen Lösung etwa 5. Setzt man jedoch der ammoniakalischen Fehling'schen Lösung (siehe das vorhergehende Referat) auf 20 ccm 5 g Kalihydrat zu, so wird das Reduktionsverhältniss auf den bekannten Werth der Fehling'schen Lösung gebracht. Mylius.

Einfluss der Glycose auf die Harnstoffbestimmung im Harn von Jay (*Bull. soc. chim. XXXIV, 80—81*). Da nach des Verfassers Versuchen durch steigenden Zusatz von Glycose (bei Zersetzung von Harnstoff mittels Hypobromits) der entwickelte Stickstoff sich schliesslich bis über die theoretische Menge erhebt, da ferner unter gleichen Verhältnissen bei Harnstoffbestimmungen im Urin zwar steigende aber nie die Theorie erreichende Werthe für Stickstoff erlangt werden, da endlich Rohrzucker- wie Glycoselösung die Wirksamkeit des Hypobromits irritirt, so ist der Zusatz dieser Zuckerarten bei Harnstoffbestimmungen im Harn zu vermeiden. Gabriel.

Studien über die Wirkungsweise der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation von H. Pellet (*Ann. chim. phys. 1880, XX, 89*). Die Wirkung der Knochenkohle ist je nach der Zusammensetzung der Zuckerlösung eine verschiedene. Soll die Kohle Kalksalze absorbiren, so muss die Lösung Kali- oder Natroncarbonat enthalten; denn die Gegenwart der letzteren erleichtert bedeutend die Absorption von Kalksalz. Gleichzeitig werden die Alkalicarbonate selbst in grösserer Menge absorbirt. Die Anwesenheit von Kalkhydrat, das vollständig aufgenommen wird, beeinflusst kaum die Wirkung der Alkalien. Die Alkalinität von neuer Kohle wurde für 100 g stets grösser als 0.15 g (als Oxyd berechnet) gefunden, während wieder brauchbar gemachte nur den dritten Theil dieser Alkalität besitzt. Schotten.

Scheidung des Cadmiums vom Zink von A. Yver (*Bull. soc. chim. XXXIV, 18—19*). Die warme Lösung von Cadmium- und Zinkacetat oder -sulfat wird mit Natriumacetat (2—3 g) und einigen Tropfen Essigsäure versetzt der Wirkung des von 2 Daniell-Elementen erzeugten elektrischen Stroms unterworfen: Cadmium scheidet sich als zusammenhängende, krystallinische Schicht am negativen Pol ab und wird nach dem Abwaschen mit Wasser und Alkohol getrocknet und gewogen; Zink bleibt in Lösung. Operationsdauer bei 0.18—0.21 g Cadmium und ebensoviel Zink 3—4 Stunden.

Eine ammoniakalische, mit Ammoniumsulfat versetzte Lösung der beiden Metallsulfate in ähnlicher Weise zu elektrolysiren, empfiehlt sich weniger, weil der Cadmiumniederschlag nicht compakt wird.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung kleiner Mengen von Kali mittels Platinchlorid von T. Morrell (*Amer. chem. soc., 1880, II, 145*). Statt das Kaliumplatinchlorid zu wägen oder das Platin durch Glühen zu bestimmen, löst der Verfasser das Salz in Wasser auf, setzt Jodkalium hinzu und vergleicht die Intensität der hierbei entstehenden Farbe mit einer Farbenscala von mit Jodkalium versetzten Platinlösungen von bekanntem Gehalt —, oder er titrirt mit Zinnchlorür unter Zusatz von Salzsäure, bis die rothe Lösung blassgelb ist.

Bestimmung von Kupfer als Oxyd von demselben. Das Kupfersulfid wird mit der Filterasche zuerst für sich, dann unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat mehrmals vorsichtig geglüht —, oder das Sulfid wird mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure erwärmt und das Gemisch von Oxyd und Sulfat mit etwas gepulvertem Ammoniumcarbonat 2—3 Mal geglüht.

Zusammensetzung des Gases in den Höhlungen einer Bessemer-Barre von demselben.

Kohlensäure . .	2.08 pCt.
Wasserstoff . .	56.42 -
Stickstoff . . .	39.36 -
Sauerstoff . . .	2.14 - .

Schotten.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd durch ihre Zersetzung mittels Eisenoxydulsalz und Salzsäure von R. Warington (*Chem. soc. 1880, 468*). Die schon von Schlösing vorgeschlagene Modifikation der gewöhnlichen Methode, in der Weise, dass die Luft und nachher das Stickoxyd statt durch blosses Kochen noch durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben werden, gewährt die Vortheile, dass man nur sehr wenig Flüssigkeit in den Apparat zu bringen nöthig hat, die mithin nicht viel Luft eingeschlossen enthalten kann, ferner dass durch Verdampfen der Flüssigkeit im Apparat bis zur Trockne die Zersetzung des Nitrats ebenso vollständig erreicht wird wie die Austreibung des Stickoxyds, endlich dass das Stickoxyd mit weniger Säure in Berührung ist und die Neigung zur Absorption noch durch die Verdünnung mit Kohlensäure vermindert wird. Das aufgesammelte Stickoxyd muss sofort gemessen werden, da es durch lange Berührung mit Alkali Zersetzung erleidet.

Schotten.

Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen von Ch. E. Groves (*Chem. soc. 1880, 500.* Siehe *diese Berichte XIII, 1341*).

Ueber die chemische Zusammensetzung von Tinten auf Briefen und Dokumenten als Beweismittel in gerichtlichen Fällen von William Thomson (*Chem. News XLII, 32,* aus *Manchest. lit.* und *Philos. soc.*). Um die Tinte von Schriftzügen zu vergleichen, wird vorgeschlagen, die Buchstaben mit verdünnter Schwefelsäure,

starker Salzsäure, verdünnter Salpetersäure, Schwefligsäurelösung, kaustischem Natron, gesättigter Oxalsäurelösung, Chlorkalklösung, Zinnchlorür- und Zinnchloridlösung zu prüfen. Mylius.

Beobachtungen und Untersuchungen über Blutflecken von Diosc. Vitali (*Gazz. chim. X, 213—225* u. *261—265*). Unter allen Reaktionen, welche der Blutfarbstoff zeigt, ist die empfindlichste die bekannte Blaufärbung des Guajakharzes durch ihn bei Gegenwart von Terpentinöl. Diese Reaktion darf jedoch in gerichtlichen Fällen nicht ohne grosse Vorsicht zum Nachweis von Blutflecken benutzt werden, weil viele andere oxydirende Einflüsse im Stande sind, die Blaufärbung des Guajakharzes hervorzurufen und daher zu Irrthümern Veranlassung geben können. So geben die Chloride vieler Schwermetalle an und für sich ohne Hinzukommen von Terpentinöl die blaue Farbe. Jene Reaktion gewinnt aber ausserordentlich an Bedeutung für die gerichtliche Chemie, wenn man folgendermassen bei der Untersuchung von Blutflecken verfährt: Der Flecken wird entweder mit Hülfe von Wasser oder, wenn er sehr alt ist oder die Anwesenheit von Eisensalzen nicht ausgeschlossen scheint, mit verdünntem Alkali, welches vollkommen frei von Stickstoffsäuren sein muss, ausgezogen, der Auszug im letzteren Falle mit Essigsäure schwach übersättigt und mit ein wenig alkoholischer Guajakharzlösung vermischt. Tritt nach Verlauf einiger Zeit keine Blaufärbung ein, so wird etwas Terpentinöl zugefügt, welches nach dem Schütteln entweder sogleich oder, bei grösserer Verdünnung, in kurzer Zeit die bekannte Blaufärbung bei Gegenwart von Blut bewirkt. Die Reaktion wird bedeutend durch Erwärmen unterstützt, so dass sie noch eintritt bei einer Verdünnung des Blutes auf $\frac{1}{100000000000}$. Sie ist auch noch bei ganz alten Blutflecken und bei gefaultem Blute anwendbar. Wenn man die Guajakharzlösung zur Blutlösung fügt, so wird übrigens aller Blutfarbstoff mit dem Harze niedergeschlagen und kann, soweit die sehr feine Vertheilung des Harzes dies zulässt, abfiltrirt werden. — Beiläufig wird bemerkt, dass die Anwesenheit von Stickstoffsäuren in kaustischem Alkali eine sehr häufige ist und dass die Nachweisung der Galle im Harn durch aufeinanderfolgende Anwendung von Kalilauge und Salzsäure nur auf Vorhandensein geringer Mengen Stickstoffsäuren im Alkali beruht. Mit reinem Alkali erhält man die bekannte Grünfärbung nicht. Mylius.

Ueber die qualitative und quantitative Bestimmung des Arsens in kleinsten Mengen durch Arsenwasserstoff als Ersatz der Probe von Marsh von E. Reichardt (*Arch. Pharm., XIV, 1*). Der Verfasser giebt der Methode des qualitativen Nachweises von Arsenwasserstoff mit Hülfe von Silberlösung weitaus den Vorzug vor dem Verfahren von Marsh. Unter den Einwänden, welche gegen

die Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Glühverfahren gemacht werden, ist hervorzuheben, dass bei den Versuchen von Marsh verhältnissmässig viel Reagentien verbraucht werden, deren Verunreinigungen (Arsen, Schwefel) sich in störender Weise häufen. Da stets eine schnelle Gasentwicklung unterhalten werden muss, so wird ein Theil des Arsens immer metallisch abgeschieden. Die Nachweisung durch Silbernitrat dagegen kann mit sehr geringen Mengen Zink und Säure ausgeführt werden, man gewinnt bei kleinen Mengen (0.001—0.05 g) das vorhandene Arsen bei Anwendung saurer Nitratlösung quantitativ wieder und kann mit demselben noch weitere Identitätsreaktionen vornehmen. Um durch Zersetzung des Arsenwasserstoffs Arsenik quantitativ zu bestimmen, wird eine 30 g haltende Entwicklungsflasche mit zwei etwa eben so grossen Waschfläschchen verbunden, deren jede 0.1—0.2 Silbernitrat, 2 g Salpetersäure und etwa 10 ccm Wasser enthält. Im Gasentwicklungsgefäss befinden sich einige kleine Stücke Zink und so viel verdünnte Schwefelsäure, dass eine mässige Gasentwicklung stattfindet. Nachdem dieselbe, ohne dass die Silberlösung getrübt wird, einige Minuten gedauert hat, wird die auf Arsen zu prüfende, nicht zu saure Lösung durch das Trichterrohr in die Entwicklungsflasche gegeben mit der Vorsicht, dass die Gasentwicklung nicht heftig wird, da sonst Arsen metallisch niedergeschlagen wird. Die sogleich beginnende Entwicklung des Arsenwasserstoffs ist als beendet anzusehen, wenn die vorgelegte saure Silberlösung nicht mehr schwarzbraun getrübt, sondern über dem Silberniederschlage klar erscheint. Nachdem dieser Zeitpunkt (nach 10—30 Minuten) eingetreten ist, wird Bromwasser im Ueberschuss zum Inhalt der ersten, falls nöthig auch zum Inhalt der zweiten Waschflasche gesetzt, die durch Brom gelb gefärbte Flüssigkeit vom Bromsilber abfiltrirt, nach Verdampfen des überschüssigen Broms durch gelindes Erwärmen mit Ammoniak übersättigt und mit ammoniakalischer Chlormagnesiumlösung versetzt. Nach 12—24 Stunden wird die gebildete arsensaure Ammoniakmagnesia abfiltrirt, gewaschen und entweder nach dem Glühen oder auf einem tarirten Filter gewogen. Auf diese Weise ist 0.0000014 As_2O_3 noch nachweisbar, 0.001—0.05 g As_2O_3 bestimmbar. — Zur Auflösung des Schwefelarsenniederschlags, sowie anderer Schwefelniederschläge wird übrigens das Bromwasser angelegentlich empfohlen, da es vor der Salpetersäure den Vorzug hat, dass auch der Schwefel oxydirt wird, Wärme nicht angewendet werden braucht und das lästige Verdampfen der Salpetersäure nicht nöthig ist. Um das Bromwasser ohne Belästigung handhaben zu können, wird eine besondere, ganz aus Glas bestehende, mit Hähnen versehene Bromwasserspritzflasche empfohlen. Mylius.

Löslichkeit von Benzoësäure und Salicylsäure von E. Bourgoin *(Chem. soc. 1880, II, 471,* aus *Journ. pharm. chem.*

XXX, 488—490). Nach Ost (*Journ. pr. Chem. N. F. XVII, 288*) löst sich 1 Theil Benzoësäure in 640, 1 Theil Salicylsäure in 1050 bis 1100 Th. Wasser. Dem gegenüber hält Bourgoin seine früheren Angaben (*Journ. pharm. chim. XXVII, 528* und *XXIX, 10*) aufrecht, dass bei 0° Benzoësäure 580, Salicylsäure 666 Theile Wasser zur Lösung bedarf. Die Löslichkeit der Salicylsäure kann für die Temperaturen 0° bis 35° ausgedrückt werden durch die Formel $x\,t = 0.002\,(t^2 + 10\,t + 750)$. Mylius.

Analyse der Asche verschiedener Unkräuter von F. P. Dunnington (*Amer. chem. soc. II,* 24). Es wird die Zusammensetzung der Asche von Andropogon scoparius, Eleusine indica, Echium vulgare, Solanum carolinense, Portulacca oleracea, Rhus glabra, Sassafras officinale, Ambrosia artemisiaefolia, Verbascum Thapsus und Rumex obtusifolius mitgetheilt.

Ueber die Zusammensetzung der Asche, des Stammes, der Blätter und der Früchte der Pomeranze (Citrus Aurantium) der Citrus deliciosa und Citrus Bigaradia von Leonardo Ricciardi (*Gazz. chim. X, 265*). Es muss auf das Original verwiesen werden.

Beiträge zur Untersuchung von amerikanischen Getreidearten von Goessmann (*Amer. chem. soc. II, 7*).

Entdeckung von Baumwollsamenöl in Olivenöl von Benjamin Nickels (*Chem. News XLII, 27*). Der Verfasser hält es für möglich, da chemische Unterschiede zwischen beiden Oelen nicht aufzufinden sind, dass zu dem oben genannten Zwecke die Thatsache benutzt werden kann, dass Olivenöl im Spectrum die blauen und violetten Strahlen auslöscht und ein feines Band im Grün, ein breites im Roth giebt, während beide Bänder bei Baumwollöl nicht beobachtet werden. Bei Vergleichung eines reinen Musters Olivenöl mit dem beargwohnten Muster soll die Energie der Auslöschung im Roth und Grün einen Massstab für den Grad der etwa vorhandenen Verdünnung abgeben können. (Es verdient bemerkt zu werden, dass jene dem Chlorophyll zukommende Absorption durch das Olivenöl keineswegs bei allen reinen Oelmustern gleich ist, sondern variirt je nach der Art der Pressung nach dem Alter und der Behandlung des Oeles). Mylius.

Ueber die Wirkung der Luft auf durch Pflanzenreste verunreinigtes Wasser von Miss Lucy Halcrow und E. Frankland (*Chem. soc. 1880, 506.*) Zahlreiche Versuche, in denen solches Wasser entweder länger als ein Jahr mit Luft in Berührung war oder in dem Zeitraum einiger Tage häufig mit Luft geschüttelt wurde, beweisen, dass wenn vegetabilische Substanz im Wasser gelöst, überhaupt direkt oxydirt wird, dieser Process nur ungemein langsam verläuft und dass die organische Substanz eines Flusses während seines

Laufs nicht entfernt vollkommen oxydirt wird; denn vegetabilische Substanz ist unter denselben Bedingungen schwieriger oxydirbar, als animalische. Schotten.

Ueber die freiwillige Oxydation organischer Substanz in Wasser von E. Frankland (*Chem. soc. 1880, 517*). Verfasser führt aus, dass die Ansicht Dr. Tidy's (s. *diese Berichte XIII, 1484*), wonach ein Fluss sich durch Oxydation an der Luft von pflanzlichen und animalischen Verunreinigungen in kurzer Zeit reinigen kann, theils auf falsch angestellten Versuchen, theils auf falschen, durch willkürliche Voraussetzungen herbeigeführten, Deutungen der Versuche beruht. Nach Frankland ist Flusswasser, welches einmal durch Cloakenschlamm verunreinigt wurde, als Trinkwasser dauernd unbrauchbar. Schotten.

Notiz über einen verbesserten Digestionsofen von W. Smith (*Chem. soc. 1880, 490.*) Der auf seinem Gestell etwas nach hinten geneigt liegende Ofen wird mit einem, auch auf dem Gestell aufsitzenden Deckel bedeckt, welcher die Form des Ofens hat, zwischen diesem und sich aber einen schmalen Zwischenraum lässt. Der Deckel verhindert einen zu grossen Verlust an Hitze, die hier mit einem Bunsen'schen Sechsbrenner leicht über 400° gebracht werden kann. Ausser der für das Thermometer bestimmten Oeffnung enthält der Deckel oben eine Klappe, die man nach dem Auslöschen der Flammen öffnet, damit der Ofen durch den um ihn streichenden Luftstrom schneller erkaltet. Schotten.

Notiz über eine passende Form eines Bleibades für Victor Meyer's Dampfdichtebestimmungen hochsiedender Körper, nebst einigen kleinen Modifikationen des Verfahrens von W. Smith (*Chem. soc. 1880, 491.*) Das Bleibad ist ein cylindrisches, 10 Zoll hohes Eisengefäss mit einem innern Durchmesser von 2 Zoll und einer Wandstärke von $\frac{1}{8}$ Zoll. An seinem obern Rande befinden sich vier Zapfen, an welchen es in einem Dreifuss hängt. Das Bad sowohl, wie die Hälfte des Glasrohrs sind von conisch geformten eisernen Schirmen umgeben. Das 6 Zoll lange, weitere Ende des Glasrohrs wird mit Lampenruss geschwärzt und überdies von einem eisernen Drahtnetz vollständig umschlossen. Das seitliche enge Gasableitungsrohr wird, $\frac{1}{2}$ Zoll vom Hauptrohr entfernt, durch ein Stückchen Gummischlauch unterbrochen. Die Substanz wird nach der von Lothar Meyer (*diese Berichte XIII, 991*) vorgeschlagenen Methode eingeführt. Schotten.

Ueber die Anwendung von Pettenkofer's Methode der Bestimmung der Kohlensäure in ausgeathmeter Luft von W. Marcet (*Chem. soc. 1880, 493*). Die Mittheilung besteht in der ausführlichen Beschreibung eines geeigneten Apparates. Schotten.

458. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

J. Townsend in Stassfurt. Neuerungen in dem Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von kohlensauren Alkalien, Chlor und Salzsäure. (D. P. 10641 v. 18. October 1879.) Magnesiumsulfat und Chlorkalium (Chlornatrium) werden mit Kieselsäure oder Thon in einem Muffelofen auf 500 bis 700° unter Luftzutritt erhitzt. Unter Chlorentwicklung bleibt Kaliumsulfat und Magnesia. Ebenso wird Kainit zusammen mit Kieselerde oder Silicaten unter Zutritt von Luft oder von Dampf geglüht. Im erstern Fall entwickelt sich Chlor, im andern Salzsäure; im Rückstand ist Natrium- und Kaliumsulfat und Magnesia.

G. Borsche und J. Brünjes in Leopoldshall. Verfahren zur Trennung von Natriummagnesiumchlorid und Kaliummagnesiumsulfat im Kainit. (D. P. 10701 v. 20. December 1879.) Kainit wird mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt. Die erhaltene gesättigte Lösung von 32° B (1.28 Volumen Gewicht), dient zum Lösen einer zweiten Portion Kainit bei einer unter 80° liegenden Temperatur. Die jetzt erhaltene Lauge von 37° B (1.34 Volumen Gewicht) scheidet beim Erhalten reines Kaliummagnesiumsulfat aus, während Natrium- und Magnesiumchlorid gelöst bleiben. Dies ist die Folge eigenthümlicher Löslichkeitsverhältnisse. Beim Auslaugen mit Wasser allein ist das auskrystallisirende Kaliummagnesiumsulfat, wie Schwarz schon 1876 gezeigt hat, stets stark mit Chlornatrium verunreinigt.

R. Grüneberg in Alt-Damm. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Kaliumsulfat aus Stassfurter Salzen. (D. P. 10753 vom 13. Sept. 1879.) Das Verfahren geht von der Schönitbildung aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat und dessen Umwandlung in Kaliumsulfat aus. Die dabei resultirenden an Chlorkalium und Chlormagnesium reichen Laugen werden nicht, wie bisher zur Gewinnung der ersteren direkt eingedampft, sondern erst in einer Concentration von 32° B. zum Lösen von rohem oder künstlichem Carnallit, in einer Concentration von 36° B. zum Lösen von Kainit benutzt. (Vgl. D. P. 10701.) Dabei wird im erstern Falle Chlorkalium, im andern Chlorkalium und Schönit als Nebenprodukt gewonnen, während die resultirenden Chlormagnesiumlaugen ziemlich clorkaliumfrei sind.

H. Precht in Neu-Stassfurt bei Stassfurt. Verfahren zur Trennung des Chlornatriums und Chlormagnesiums vom Kaliummagnesiumsulfat im Kainit. (D. P. 10637 v. 5. Aug. 1879.) Der Kainit wird mit Wasser oder Salzlösungen, mit Ausschluss von Bittersalzlösung die schon früher von Anderen zu dem Zweck an-

gewendet ist, bei 120 bis 150° unter Dampfdruck von 2 bis 5 Atmosphären in einer zur Lösung des Chlornatriums ungenügenden Menge behandelt. Dieses bleibt ziemlich rein in grösseren Stücken zurück und kann durch Sieben von dem als feines Krystallmehl ausgeschiedenen Kaliummagnesiumsulfat getrennt werden. Von dem Waschwasser des letzteren genügt 1 Theil um 3 bis 4 Theile Kainit zu zersetzen.

M. Nahnsen in Leopoldshall. Verfahren zur Verarbeitung des Kainits. (D. P. 10772 vom 26. Februar 1880.) Der Kainit wird geglüht. Wasser und Salzsäure entweichen. Letztere lässt sich leicht condensiren. Die zurückbleibende zerreibliche Masse besteht aus Magnesia, sowie aus Kalium- und Magnesiumsulfat. Das den Kainit begleitende Steinsalz ist durch das Glühen nicht verändert worden. Durch Sieben oder Schlämmen mit einer gesättigten Salzlauge lassen sich die grossen Steinsalzstücke von dem zersetzten Kainit leicht trennen. Beim Auslaugen des letztern mit Wasser bleibt die Magnesia ungelöst zurück.

Bruno Bernhardi in Stassfurt. Neuerungen in der Verarbeitung von Salzlaugen, welche Kaliumverbindungen enthalten. (D. P. 10821 vom 18. December 1879.) Die Mutterlaugen, welche bei der Verarbeitung von Carnallit, bei Gewinnung von Kaliummagnesiumsulfat, sowie von Kaliumsulfat aus Magnesiumsulfat, beziehungsweise aus Schönit und Chlorkalium sich ergeben, werden mit Magnesiumsulfat in fester Form oder in Lösung behandelt. Nach Auskrystallisiren der Doppelsulfate von Kalium und Magnesium werden die Laugen einfach weiter zur Krystallisation eingedampft, oder sie dienen zur Behandlung von Carnallit oder Chlormagnesium, wobei der in den Endlaugen enthaltene Restantheil Kali nutzbar gemacht wird.

Henry Glover in Silvertown. Verfahren und Apparat zur Darstellung und Concentration von Schwefelsäure. (D. P. 10834 vom 26. März 1880). Die Erfindung bezweckt, beim Verbrennen des Schwefels oder der Pyrite einen Verlust durch sich verflüchtigenden Schwefel zu vermeiden und die Verbrennungswärme völlig auszunutzen. Von dem Herd aus gelangen die Verbrennungsprodukte zunächst in eine Kammer, die wie ein Regenerator mit Steinen ausgesetzt ist. Hier setzt sich der verflüchtigte Schwefel ab. Wenn die Kammer genügend erhitzt ist, so wird durch Röhren in einem darunter befindlichen Kanal Luft — am besten durch abgehende Heizgase vorgewärmt — zugelassen, um den dort befindlichen Schwefel zu verbrennen. Auf der Kammer oder den Kammern sind Platingefässe zur Concentration der Schwefelsäure angebracht. Diese Pfannen haben einen äusseren Ring, in welchen die Schwefelsäure zunächst

fliesst um dann über die Wandung überfliessend, in den mittleren Theil der Pfanne zu gelangen. Wenn bei der Verbrennung des schwefelhaltigen Materials viel Wärme erzeugt wird, so werden auch über den Schwefelsäurekammern Concentrationspfannen angeordnet, die mit der vorhin erwähnten in Verbindung stehen.

J. V. Rickman in London und J. B. Thompson in New Cross. Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Ammoniak. (D. P. 10889 vom 11. März 1880). Kohlenstoffhaltige Materialien werden unter mässigem Zutritt von Luft und Wasserdampf einer langsamen Verbrennung unterzogen. Das dabei sich bildende Ammoniak wird den Verbrennungsgasen entzogen, indem diese mittelst eines Ventilators durch Säure enthaltende Gefässe geleitet werden. Die Brennmaterialien liegen auf einem Treppenrost, unterhalb dessen Wasser eingespritzt wird. Dieselben können auch, mit 4 bis 8 pCt. Kochsalz oder anderen Haloidsalzen gemischt, in einem Coksofen, in welchen mit der Luft auch Dampf eintritt, verbrannt werden. Die Chlorammonium enthaltenden Verbrennungsgase werden durch Wasser gesogen oder gepresst. (Die Verwerthung des atmosphärischen Stickstoffs in dieser oder ähnlicher Weise ist schon seit längerer Zeit von Rickman (E. P. 3348, 1878), sowie von anderen vor ihm, z. B. Swindells (E. P. vom 21. Juni 1876) versucht worden. Ref.)

G. J. J. Wells in Widnes. Darstellung der kaustischen Alkalien. (Engl. P. 3803 v. 22. September 1879.) Bei dem Kausticiren der Alkalicarbonate mittelst Kalk soll das Erwärmen vermieden werden. Ein Kessel nimmt den Kalk auf und es wird soviel Sodalösung eingepumpt, als der Druckwiderstand gestattet. Dann wird ein Rührapparat in Bewegung gesetzt.

Will. Jones Menzies in St. Helens. Darstellung der kaustischen Alkalien. (Engl. P. 3804 v. 22. September 1879.) Menzies beseitigt ebenfalls die Anwendung des Dampfes. Die Carbonatlösung kommt mit einem Ueberschuss von Aetzkalk in ein dicht schliessendes Gefäss, welches einen falschen Boden enthält. Auf letzterem liegt eine Filtrirschicht von Kalkstein. Eine Röhre führt die filtrirte Lauge wieder über das Kalksteinbett. Der Behälter wird vollständig gefüllt und mittelst einer Druckpumpe ein starker Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt. Schliesslich wird zur Auswaschung des kohlensauren Kalks Wasser durchgepumpt.

Pauli, Chemische Fabrik Rheinau, Mannheim. Neuerung im Feuern von Sodaöfen. (Engl. P. 3825 vom 23. September 1879.) Das Verfahren soll eine bedeutende Brennmaterialersparniss bei Anwendung der Drehöfen erzielen. Während bisher durch den Zwischenraum zwischen dem Revolver und dem Ring aus feuerfestem Material, der den Revolver mit dem Feuerherd verbindet, additionell zu der

durch die Roststäbe dringenden Luft ein sehr erheblicher Ueberschuss an Luft in den Sodaofen gelangt, welche die Temperatur unnöthig herabsetzt und viel Wärme in die Esse entführt, will Pauli die Verbrennung zu Kohlensäure mit gerade hinreichender Menge Luft erst in dem Revolver selbst hervorrufen. Dies wird dadurch erreicht, dass der Rostfeuerung nur soviel Luft zugeführt wird, dass Generatorgas entsteht, welches mit Hülfe der Luft, die bei dem feuerfesten Ring eintritt, in dem Drehofen vollständig verbrennt. Der Zwischenraum zwischen beiden Apparattheilen und die Feuerung muss nach Maassgabe des durch den Schornstein erzeugten Zuges verringert werden.

Gilb. Jean-Bapt. Lacombe in Lille. Behandlung von Soda und Potasche. (Engl. P. 3661 vom 13. September 1879.) Der Erfinder will im Leblanc-Process Cyanide und Ferrocyanide in grösserer Menge erzeugen und gewinnen. Eine Mischung von 275 Kaliumsulfat, 200 Kalk und 100 Kohle wird mit 6 Eisenoxyd und 10 Theilen Horn, Leder, Wolle oder dergl. in den Sodaofen gebracht. Die Lauge der Schmelze wird mit Kohlensäure behandelt. Beim Eindampfen der Lauge bildet sich alsbald ein schwarzer Niederschlag, aus welchem durch Wasser Ferrocyankalium ausgezogen werden kann.

Will. Chadwick, Thom. Chadwick und James Chadwick in Manchester. Fabrikation und Reinigung von Aluminiumsulfat. (Engl. P. 4078 v. 9. Oktober 1879.) Gepulverter Bauxit wird mit 3 bis 5 Procent seines Gewichtes an arseniger Säure gemischt und dann in Schwefelsäure gelöst. Zu der auf 1.20 Vol. Gew. verdünnten, neutralen Lösung wird Kalk zugesetzt, bis nahezu alles Eisen in Verbindung mit arseniger Säure als brauner Niederschlag gefällt ist. Die abgezogene Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um überschüssigen Arsenik auszufällen. Die dann bleibende Lösung giebt eingedampft reines Aluminiumsulfat. — Man kann auch aus der mit Kalk versetzten Lösung die letzten Spuren Eisen durch Zusatz von Ferrocyancalcium abscheiden und dann das Arsen entfernen und eindampfen. Aus dem abgeschiedenen Berliner Blau wird durch Kochen mit Kalkmilch wieder Ferrocyancalcium gewonnen.

Will man Arsenik nicht verwenden, so wird Bauxitpulver mit 4 bis 10 pCt. Oxalsäure und 5 bis 10 pCt. Salzsäure vermischt. Der auf diese Weise von Eisen und Kalk befreite Bauxit wird weiter verarbeitet. Aus der Lösung wird durch Kalkmilch Calciumoxalat gefällt. Dieses wird durch Kochen mit Schwefelsäure in Calciumsulfat und Oxalsäurelösung, die wieder benutzt wird, umgewandelt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Mannheim. Verfahren zur Darstellung der Nitrosulfosäuren des Alphanaphtols

und insbesondere zur Darstellung der Binitronaphtolsulfosäure. (D. P. 10785 v. 28. December 1879.) Wenn man Naphtolmonosulfosäure zu nitriren versucht, so entsteht Binitronaphtol. Höhere Naphtolsulfosäuren, besonders die Trisulfosäure, lassen sich dagegen nitriren. Man behandelt z. B. 10 kg α-Naphtol mit 20 kg rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt bei 40 bis 50°, bis sich beim Verdünnen mit Wasser kein Naphtol mehr abscheidet. Darauf werden 18 kg rauchende Schwefelsäure von 70 pCt. Anhydridgehalt zugesetzt, und es wird weiter erwärmt. Der Endpunkt der Sulfurirung wird durch Nitrirung einer Probe erkannt. Solange sich nach dem Verdünnen derselben mit Wasser ein Niederschlag von Binitronaphtol abscheidet, ist die Sulfurirung noch nicht vollständig. Bleibt dagegen die Probe nach dem Verdünnen mit Wasser klar und lässt auf Zusatz von Kalihydrat das schwerlösliche Kaliumsalz der Binitronaphtolsulfosäure fallen, so ist der Endpunkt erreicht. Alsdann wird das Sulfosäuregemisch mit Wasser auf 100 l verdünnt und mit 25 kg Salpetersäure von 1.38 Vol.-Gew. allmälig gemischt. Nach Vollendung der Reaktion scheidet sich eine reichliche Krystallisation der Binitronaphtolmonosulfosäure aus. Gelöst bleiben andere Nitrosulfosäuren des Naphtols. Man kann auch die Alkalisalze der Naphtolsulfosäuren nitriren und dieselben dann durch Krystallisation trennen und reinigen. Die Binitronaphtolsulfosäure wird als solche oder als schwerlösliches Kaliumsalz durch Umkrystallisiren gereinigt und für den Handel in die Form des Ammon- oder Natriumsalzes gebracht. Die in der Mutterlauge gelösten Nitrosulfosäuren werden an Kalk gebunden, aus der Lösung wird das Kaliumsalz gefällt und dieses durch Krystallisation gereinigt.

Hörder Bergwerks- und Hüttenverein in Hörde und Rheinische Stahlwerke in Ruhrort. Verfahren zur Entphosphorung des Eisens im Bessemerprocess ohne Anwendung des Nachblasens, jedoch unter Zusatz von Flusspath. (D. P. 10472 v. 10. September 1879.) Um beim Bessemern den Phosphor vor Ausscheidung des Kohlenstoffs vollständig in die Schlacke überzuführen, müssen Phosphate gebildet werden, welche durch Kohlenstoff oder Kohlenoxyd nicht reducirt werden. Solche Phosphate sind die dreibasischen Calcium- und Magnesiumphosphate, deren Unschmelzbarkeit aber ein Hinderniss ihrer Bildung ist. Durch Zusatz von Flusspath indessen werden dieselben in schmelzbare und nicht reducirbare Verbindungen übergeführt, und es ist nicht nöthig, das Blasen über die vollständige Entkohlung hinaus fortzusetzen.

Hörder Bergwerks- und Hüttenverein in Hörde und Rheinische Stahlwerke in Ruhrort. Anwendung von magnesiafreiem Kalkstein zur Herstellung basischer Ziegel nach dem Thomas-Gilchrist-Verfahren. (D. P. 10631 v. 8. Januar

1880, Zusatz zum D. P. 5869 v. 5. Oktober 1878.) Der Kalkstein erhält geringe Beimengungen frittender Substanzen, wie Kieselsäure, Thon, Eisenoxyd, Manganoxyd.

Bochumer Verein für Bergbau und Gussstahlfabrikation in Bochum. Neuerungen in dem unter D. P. 5869 patentirten Verfahren zur Herstellung basischer Steine. (D. P. 10683 v. 29. Oktober 1879.) Bei der Herstellung basischer Ziegel nach dem Verfahren von Gilchrist Thomas erhält der Kalk oder Dolomit einen Zusatz von Bleiglätte, Mennige, Braunstein oder Manganrückständen.

H. M. Aug. Berthaut in Paris. Fabrikation von Aluminium und Magnesium. (Engl. P. 4087 v. 9. Oktober 1879.) Geschmolzenes Aluminium-Natrium-Chlorid (Schmelzp. 180—200°), bzw. Magnesiumchlorid, wird durch den Strom einer elektrodynamischen Maschine zersetzt. Als lösliche positive Elektrode dient ein comprimirtes Gemisch von Kohle und Thonerde, bzw. Magnesia.

G. Will. Bremner in London. Klebgummi aus Aluminiumphosphat. (Engl. P. 3579 v. 6. September 1879.) Pulver von natürlichem Thonerdephosphat wird mit ungefähr 20 pCt. Gyps vermischt und damit zur Rothgluth erhitzt. Die geglühte Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und mit Dampf erhitzt. Die Flüssigkeit wird abgezogen und unter Erhitzen mit 15 bis 20 pCt. Gyps versetzt. Unter fortwährendem Erhitzen und Umrühren wird alsdann Wasserglas zugesetzt, bis die freie Säure neutralisirt ist.

Anton Girardoni in Wien. Bleichen von Jute und ähnlichen Pflanzenstoffen, sowie von Garn und Geweben daraus. (Engl. P. 3359 v. 20. August 1879.) Die Jute wird zunächst mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat behandelt; dann wird durch Chlorkalk oder Alkalihypochlorit ein grauer, durch eine Lösung von Kaliumperganganat ein gelber Farbstoff entfernt.

Rob. Chapmon Anderson in Woodgreen. Galvanische Batterie. (Engl. P. 3436 v. 26. August 1879.) Als positive und negative Elemente dienen wie gewöhnlich Zink und Kohle, von denen ersteres in Schwefelsäure oder in Salz taucht, letzteres aber in eine Lösung von Oxalsäure und Kaliumbichromat, so dass sich Chrom- und Kaliumoxalat bildet.

Arthur Hill Hassall und Otto Hehner in London. Bereitung von Extrakten von Thee, Kaffee und dergl. (Engl. P. 3437 v. 26. August 1879.) Ein Theeaufguss wird destillirt. Das Destillat wird wiederum destillirt, so dass die flüchtigen, aromatischen Stoffe in concentrirter Form erhalten werden. Dieselben werden schliesslich dem zum Extrakt eingedampften Aufguss zugesetzt.

C. M. Tessié du Motay in Paris und Auguste J. Rossi in New-York (V. S. A.). Neuerungen im Verfahren der Kälteerzeugung für Eisbereitungszwecke. (D. P. 11036 v. 8. Februar 1880.) Es werden zwei leichtflüchtige Flüssigkeiten, von denen die eine in der anderen löslich ist, unter Anwendung des Vacuums zu rascher Verdunstung gebracht. Dies geschieht in Eismaschinen gewöhnlicher Construction mit Saug- und Druckpumpen. Bei der Condensation der Dämpfe durch Druck wird wiederum die Lösung gebildet. Vornehmlich wird eine Lösung von schwefliger Säure in Aether oder von Ammoniak in Aether angewendet. Aether absorbirt 33 bis 70 pCt. seines Gewichtes an schwefliger Säure. Während Aether allein eine Temperaturerniedrigung von $8\frac{1}{3}^0$ hervorbringt, verursacht Schwefligsäureäther (33procentig) eine solche von $13\frac{1}{3}^0$, Ammoniakäther (6procentig) eine solche von $12\frac{1}{2}^0$.

An Stelle der genannten Lösungen führen die Erfinder noch an: Lösung von schwefliger Säure in Schwefelkohlenstoff (Absorption: 1.43 pCt.; Temperaturerniedrigung $8\frac{1}{3}^0$); von schwefliger Säure in Chloroform (Absorption: 5pCt.; Temperaturerniedrigung: $5\frac{1}{3}^0$); bei Lösung von weniger als 1pCt. Chlormethyl in Chloroform beträgt die Temperaturerniedrigung 10^0, während Chloroform allein die Temperatur um $2\frac{7}{9}^0$ herabdrückt.

Paul Albert Parlier in Paris. Elektroden für elektrisches Licht. (Engl. P. 3355 v. 20. August 1879.) Die Kohlenelektroden werden durch solche aus Metall (vornehmlich Stahl) ersetzt. Um die Verbrennung derselben zu verzögern, sind sie röhrenförmig gestaltet und mit Oxyden gefüllt, welche dem Metalloxyd gegenüber die Rolle einer Basis spielen und deren Verbindung mit jenem ein schlechter Leiter der Elektricität ist. Ein solches Oxyd ist Magnesia, welches, mit Wasser angemacht, durch starken Druck in die Röhre gepresst wird. Man kann statt dessen auch silicatfreien Dolomit, Kalk, Thonerde, auch die Carbonate von Strontium und Baryum anwenden.

Hermann Proschwitzky in Stettin. Verfahren zur Bereitung von schwefelsaurem Ammoniak durch Destillation von Lederabfällen mit Kalkstein (Calciumcarbonat). (D. P. 10957 v. 10. Februar 1880.) Retorten werden schichtenweise mit einem Gewichtstheil Leder und vier Gewichtstheilen rohem Kalk gefüllt und erhitzt. Die entwickelten Gase kommen erst in leere Gefässe zur Ablagerung von Theer, Gallwasser und Ammoncarbonat und werden dann in Schwefelsäure geleitet. Die Lederreste und der gebrannte Kalk können in der Landwirthschaft Verwendung finden.

Rob. Weare in Manchester. Herstellung von Kohle. (Engl. P. 3879 v. 26. September 1879.) Excremente, Abfallstoffe aller Art, Sewage, werden in Retorten verkohlt. Die dabei entwickelten Gase

werden in die Feuerung geleitet, während die Kohle zu Filtrirzwecken dienen soll.

William Gostwyck Gard in Dunstable. Verdampfen und Concentriren von Flüssigkeiten. (Engl. P. 3348 v. 19. August 1879.) Dies geschieht mittelst trockner, erwärmter Luft. Dieselbe wird durch einen Ventilator zunächst durch einen Thurm getrieben, welcher mit Schwefelsäure getränkten Bimstein oder Coks enthält, dann durch den Erwärmungsraum und wird von da auf die Oberfläche der zu verdampfenden Flüssigkeit geleitet.

Fred. Velham Warren in Southsea. Schmiermittel. (Engl. P. 4021 vom 6. October 1879.) Mischung von Ozokerit mit Fett und Oelen.

Nächste Sitzung: Montag, 25. October 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Berichtigungen.

Jahrgang XIII, No. 12, S. 1333, Z. 25 v. o. lies: „2mq“ statt „mq“.
- - - - - 1333, - 6 v. u. lies: „+24190“ statt „—24190“.
- - - - - 1391, - 19 v. o. lies: „6“ statt „7“.
- - - - - 1391, - 20 v. o. lies: „9“ statt „10“.
- - - - - 1391, - 21 v. o. lies: „neunte“ statt „zehnte“.
- - - 4 - 423, - 19 v. o. lies: „Zeitschrift“ und „Zeitschr.“ statt „Journal“ und „Journ.“
- - - 5 - 569, - 9 v. u. lies: „T. E. Thorpe und J. J. Watts“ statt „T.E.Torpe“.
- - - 14 - 1756, - 10 v. o. lies: „Krauch“ statt „Krunch“.
- - - 12 - 1267 u. 1268 sind die Anmerkungen verwechselt und gegen einander auszutauschen.
- - - - - 1268, Zeile 4 von unten ist hinter „Lösung von Citronensäure“ einzuschalten „oder Salpetersäure“.

Sitzung vom 25. October 1880.

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

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung, indem er die Herren H. von Fehling aus Stuttgart, A. Flückiger aus Strassburg, R. Otto aus Braunschweig, Th. Poleck aus Breslau und E. Schmidt aus Halle als in der Sitzung anwesende, auswärtige Mitglieder der Gesellschaft begrüsst.

Der Vorsitzende verliest alsdann ein Dankschreiben des Herrn Wöhler auf die ihm von der Gesellschaft übersendeten Glückwünsche, welches während der grossen Ferien eingelaufen ist.

Göttingen, den 1. August 1880.

Die Fülle von glückwünschenden Briefen und Telegrammen, durch die ich an meinem achtzigsten Geburtstag überrascht und erfreut worden bin, macht es mir fast unmöglich, eigenhändig einzeln dafür zu danken. Gestatten Sie mir daher, Ihnen für Ihre liebevolle Theilnahme hierdurch meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Wöhler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird hierauf genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Hercher, Offenbach a./M. (durch E. Hepp und Fr. Mann);

Karl Wallin, Assistent im Univers.-Labor. zu Lund (durch P. Claësson und F. Tiemann);

Mitsuru Kuhara, Baltimore, Johns Hopkins University (durch Ira Remsen und H. N. Morse);

Heinrich Boner, Chur, Chem. Laborat. der Kantonsschule (durch Victor Meyer und R. Meyer);

Dr. J. D. Boeke, Alkmaar [Holland] (durch M. van Bemmelen und N. Franchimont);

Carl Schmidt, München, Akademie der Wissenschaften (durch W. Weith und C. Liebermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

66. Polytechnisches Notizblatt 1880. No. 19, 20.
67. American chemical journal, edited by Ira Remsen. Vol. I 1879/1880. Vol. II No. 1, 2, 3.

Von Herrn Prof. J. Wislicenus:

74. IX. bis XII. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. Sommer-Semester 1878 bis Winter-Semester 1879/1880.
141. Wislicenus, Joh. Regnault-Streckers kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 9. Auflage. 3. Lieferung. Braunschweig 1879.
1058. Bischoff, Carl. Ueber zwei Homologe der Acetopropionsäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1879.
1059. Böcking, Eduard. Ueber Aethyl-Methyl-Oxyessigsäure und Aethyl-Methyl-Essigsäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1879.
1060. Frank, Eugen. Ueber Monochlormilchsäure und deren Ueberführung in Glycerinsäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1880.
1061. Friedrich, Arthur Richard. Ueber die Zersetzung der Brommethacrylsäure durch Kaliumhydratlösung. Inaug.-Diss. Würzburg 1878.
1062. Gantter, Friedr. Ueber Aethylidenhydratsuccinsäure. Ein Beitrag zur Kenntniss der höheren Homologen der Aepfelsäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1878.
1063. Guthzeit, Max. Ueber Cetyl- und Dicetylessigsäure, Cetyl- und Dicetylmalonsäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1880.
1064. Hantzsch, Arthur Rudolph. Ueber Paroxyphenetol und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole. Inaug.-Diss. Würzburg 1880.
1065. Harrow, George H. U. Ueber Carbopyrotritarsäure und Pyrotritarsäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1878,
1066. Hodgkinson, William R. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäure-Benzylester. Inaug.-Diss. Tübingen 1878.
1067. Hoffmann, Otto. Ueber die Einwirkung von Zink und Jodäthyl auf Acetessigester und Diäthylacetessigester. Inaug.-Diss. Würzburg 1878.
1068. Kissling, Richard. Untersuchungen über die Constitution der Camphoronsäure. Ein Beitrag zur Feststellung der Campherformel. Inaug.-Diss. Tübingen 1878.
1069. Munier, Joseph. Ueber die Spaltung des Acetessigesters und einiger seiner Derivate durch Schwefelsäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1880.
1070. von Rudzinski-Rudno, Eduard. Untersuchungen über die Constitution der Camphansäure. Ein Beitrag zur Feststellung der Campherformel. Inaug.-Diss. Würzburg 1879.
1071. Schlossmann, Theodor. Ueber die symmetrische Glycerylhydratdicarbonsäure. Inaug.-Diss. Dresden 1879.
1072. Schulz, Rudolf. Ueber die Oxydationsprodukte des Aethyl- und Diäthylacetessigesters. Inaug.-Diss. Würzburg 1879.
1073. Tate, George. Ueber die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure und die Propyl- und Isopropylmalonsäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1880.

1074. Cech, C. O. Heilversuche mit Salicylsäure und Benzoësäure bei der Schlafsucht der Seidenraupen. Sep.-Abdr. (Verf.)
1075. — Die Mineralquellen von Apatovac (Croatien). Sep.-Abdr. (Verf.)
1076. — Zusammensetzung und Eigenschaften des Guslitzer Hopfens. Sep.-Abdr. (Verf.)
1077. — Chemische Eigenschaften des wilden kroatischen Hopfens. (Verf.)
1078. Habel, Louis und Johann Fernholz. Neue Methode der quantitativen Analyse der Chloride im Harne. nebst Beiträgen zur Chemie des Quecksilbers. Bonn 1880. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

459. A. Hirsch: Ueber das Chinonchlorimid und ähnliche Substanzen.

(Eingegangen am 18. Oktober; vorgetragen in der Sitzung am 11. Oktober vom Verfasser.)

In der Absicht ein bis dahin unbekanntes Azophenol darzustellen untersuchten die HHrn. R. Schmitt und P. G. Bennewitz [1]) im Jahre 1875 die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Paraamidophenol; sie erhielten einen wohl charakterisirten Körper von der Zusammensetzung C_6H_4ONCl, dem sie das doppelte Molekulargewicht und die Formel eines gechlorten Azophenols

$$(C_6H_3Cl\langle^{N=N}_{OH\ OH}\rangle C_6H_3Cl)$$

beilegten. War nun das chemische Verhalten des Körpers, soweit es überhaupt untersucht war, dieser Formel wenig entsprechend, so standen dessen physikalische Eigenschaften mit derselben in vollständigem Widerspruch. Von Hrn. Professor Fittig aufgefordert, das „Bichlorazophenol“ einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, bin ich dazu gelangt, für dasselbe die Formel eines Chinonchlorimids, $C_6H_4\langle^{O}_{NCl}$, wahrscheinlich zu machen.

Zur Darstellung des Chinonchlorimids werden 50 g salzsauren Paramidophenols in 2 L Wasser gelöst und je 80 bis 100 g dieser

[1]) Journal für praktische Chemie, N. F. VII, 1.

Lösung unter beständigem Umschütteln mit einer concentrirten Chlorkalklösung versetzt. „Schon die ersten Tropfen bewirken die Ausscheidung von Bichlorazophenol in weissen, krystallinischen Flocken; beim Umschütteln verschwinden dieselben wieder, die Flüssigkeit nimmt eine tief violette Färbung an. Fährt man mit dem Zusatz von Chlorkalklösung fort, so tritt zunächst ein Punkt ein, wo das abgeschiedene sich nicht mehr auflöst, dasselbe vermehrt sich beim weiteren Eintröpfeln, dabei entfärbt sich die Flüssigkeit mehr und mehr, und plötzlich springt die Farbe vom schwach Violetten ins Gelbe über. Dies ist der Moment, wo die Einwirkung vollendet ist; jeder weitere Zusatz von Chlorkalklösung bewirkt eine secundäre Zersetzung und ist deshalb zu vermeiden [1])". Es ist nach meinen Erfahrungen indessen unzweckmässig die Auflösung des anfänglich Ausgeschiedenen abzuwarten, da bei zu langsamer Leitung der Operation eine Bildung von Zwischenprodukten eintritt, die durch Chlorkalklösung nicht in der gewünschten Weise zersetzt werden. In der Regel liess ich die Chlorkalklösung in ziemlich starkem Strome aus einer Bürette zur Lösung des Amidophenols fliessen, bis das ausgeschiedene Produkt und die Flüssigkeit eine deutlich gelbe Färbung angenommen hatten, vereinigte die so erhaltenen, dünnbreiigen Massen in einem Schüttelcylinder und schüttelte mit etwa einem Viertel des Volums Aether aus. Nach zweimaliger Behandlung mit Aether ist in der schwach gefärbten Flüssigkeit fast keine Spur organischer Substanz mehr enthalten. Die ätherische Lösung wurde auf $\frac{1}{10}$ des Volums eingedampft, und gab nach zwölfstündigem Stehen eine sehr reichliche Krystallisation des gebildeten Chinonchlorimids; durch weiteres Eindampfen konnten noch drei, fast reine Krystallanschüsse erhalten werden. Die Mutterlauge enthält neben nicht unbeträchtlichen Mengen der neuen Verbindung Chinon und schmierige, braune Körper. Die Krystalle werden kurze Zeit auf Filtrirpapier getrocknet, und sind dann analysenrein, wie eine Chlorbestimmung bewies:

0.1439 g gaben 0.1443 g AgCl.

Berechnet	Gefunden
25.1 pCt.	24.8 pCt.

Das so erhaltene Chinonchlorimid bildet goldgelbe, bis bernsteingelbe Krystalle mit gerundeten Flächen, die nach einer Richtung ausserordentlich spaltbar sind und wahrscheinlich dem triklinen System angehören. Es besitzt in ausgesprochener Weise den Geruch des Chinons und ist, wie dieses, leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser. Das Umkrystallisiren geschieht am besten aus Eisessig, indessen ist

[1]) l. c. S. 5.

dasselbe stets mit Verlusten verbunden. Die Krystalle schmelzen ohne Zersetzung bei 84.7—85° (Schmitt 86°), unter Wasser bei 83°. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, explodirt die Verbindung, beim vorsichtigen Erhitzen kann man sie theilweise sublimiren. Mit Chinon, Chinondichlordiimid, Naphtochinonchlorimid theilt das Chinonchlorimid die Eigenschaft die Haut und organische Substanzen dauernd braun zu färben. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, doch ist es unzweckmässig dies Verhalten zur Reinigung zu benutzen, da ein grosser Theil des Körpers durch das Kochen mit Wasser zersetzt wird.

In der hierbei zurückbleibenden Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit Salzsäure und Ammoniak nachgewiesen werden. Da die Zersetzung auch mit reinem, bereits einmal destillirten Chinonchlorimid eintritt, schien es interessant die Zersetzungsprodukte genauer zu studieren.

Eine abgewogene Menge Chinonchlorimid, etwa ein Gramm, wurde mit der 30fachen Menge Wasser in einem Stöpselcylinder eingeschlossen und im Wasserbad auf 100° erwärmt. Das Chinonchlorimid schmilzt dann bei 83°, und löst sich beim Umschütteln. Die klare, gelbe Lösung schlägt nach etwa 10 Minuten in ein helles Braun um, und die Zersetzung ist dann eine vollständige. Schüttelt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Aether aus, so erhält man neben braunen Schmieren (Oxydationsprodukten des Chinons), eine bedeutende Quantität Chinon. Besser ist es, die Flüssigkeit vor dem Ausschütteln mit Schwefligsäureanhydrid zu reduciren, die nach dem Abdampfen des Aethers erhaltene Masse zu trocknen und das Hydrochinon mit Benzol auszuziehen. So erhielt ich 35—40 pCt. des angewandten Chinonchlorimids an reinem weissen Hydrochinon, entsprechend 45—50 pCt. der aus folgender Gleichung erwarteten Menge:

$$C_6H_4\overset{NCl}{O} + 2H_2O = C_6H_4\overset{O}{O} + NH_4Cl + O.$$

Das Auftreten freien Sauerstoffs konnte freilich nicht beobachtet werden, da derselbe offenbar zur Oxydation bereits gebildeten Chinons verwandt wurde.

Dieser Versuch ist für die Auffassung des Chinonchlorimids entscheidend. Wäre dasselbe ein Bichlorazophenol, so würde es mit Wasser wahrscheinlich überhaupt nicht reagiren. Aber auch die von mir [1]) vorgeschlagene Formel $C_6H_3Cl\overset{O}{NH}$ kann nicht die richtige sein, da kein Grund abzusehen ist, weshalb das dann jedenfalls nach der Gleichung:

---

[1]) Diese Berichte XI, 1980.

$$C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\NH\end{matrix} + H_2O = C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + NH_3$$

gebildete Chlorchinon sein Chlor verlieren und in Chinon übergehen solle. Das entstehende Ammoniak kann nicht wohl die Ursache sein, da die Zersetzung des Chinonchlorimids mit Wasser genau ebenso verläuft, wenn man dem letzteren einige Tropfen Salzsäure, oder Schwefelsäure zufügt.

Um der Aehnlichkeit des Chinonchlorimids mit dem Chinon Rechnung zu tragen, muss man ihm die Formel $C_6H_4\begin{matrix}O\\NCl\end{matrix}$ beilegen, die, sowenig wahrscheinlich sie auch auf den ersten Blick sein mag, doch seinem ganzen chemischen Verhalten entspricht und namentlich die ausserordentliche Beweglichkeit des Chloratoms erklärt.

Alle reducirenden Substanzen nämlich, auch die schwächsten, sind im Stande, unter Eliminirung des Chlors das Chinonchlorimid vollständig in Amidophenol überzuführen. Es genügt den in Wasser suspendirten Körper kurze Zeit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff zu überlassen; es tritt intensiv violette Färbung der Flüssigkeit ein, bald entfärbt sich die Lösung, und wenn man von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, so ist in demselben nur salzsaures Paramidophenol nachzuweisen. Dieses Verhalten wurde bereits von Schmitt aufgefunden. — In gleicher Weise wirken Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure, Natriumamalgam. Auch Schwefligsäureanhydrid reducirt das Chinonchlorimid, indessen tritt hier die gebildete Schwefelsäure gleich mit dem Amidophenol zu Amidophenolsulfosäure zusammen.

Zur Darstellung dieses Körpers wird fein verriebenes Chinonchlorimid in Wasser vertheilt und ein Strom schwefliger Säure durch die Flüssigkeit geleitet. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung glänzender, weisser Nadeln, so dass das Ganze schliesslich zu einem dünnen Brei erstarrt. Auch diese Zersetzung ist bereits von Schmitt gefunden und beschrieben worden, die entstehende Amidophenolsulfosäure wurde von Bennewitz [1]) und von Post [2]) eingehender untersucht. Ich will hier nur bemerken, dass ich die Angabe über Zersetzlichkeit der Säure durch Kochen mit Wasser nicht bestätigen kann.

Die Bildung von Sulfosäuren bei der Reduktion von Chinonen mit schwefliger Säure scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein. Am bekanntesten ist wohl die von Hesse aufgefundene Bildung von Thiochronsäure aus Chloranil; aber auch das Thymochinon giebt bei

---

[1]) Journal für practische Chemie, N. F. VII.

[2]) Diese Berichte VII, 169.

der Behandlung mit Schwefligsäureanhydrid Thymohydrochinonsulfosäure, und Carstanjen [1]), dem wir die Entdeckung dieser Reaktion verdanken, giebt an bei Benzochinon, Toluchinon und Xylochinon das gleiche Resultat erhalten zu haben. Leider hat Carstanjen bis jetzt es unterlassen Ausführliches über diese interessante Reaktion zu publiciren.

So veränderlich das Chinonchlorimid reducirenden Agentien gegenüber sich verhält, so ist es doch in auffallender Weise beständig gegen oxydirende Substanzen und gewisse starke Säuren. So kann man dasselbe in kalte rauchende Salpetersäure oder concentrirte Schwefelsäure eintragen; in beiden Fällen schmilzt es zu einem gelben Oel, das sich beim Umschütteln in den Säuren löst. Noch nach Verlauf einer Stunde kann die Substanz durch Vermischen mit Wasser unverändert aus den Säuren abgeschieden werden. Erwärmt man aber, oder überlässt man die Lösung längere Zeit sich selbst, so findet vollständige Zerstörung der Verbindung statt. Die Lösung in Schwefelsäure entwickelt Chlor und färbt sich dunkel, die Salpetersäure verbrennt das Chinonchlorimid vollständig unter Bildung kleiner Mengen Chlorpikrin.

Die Einwirkung von Salzsäure auf das Chinonchlorimid führte zu krystallisirten und wohlcharakterisirten Körpern. Es ist nothwendig, dass jede Temperaturerhöhung vermieden wird, dass die zur Verwendung kommende Salzsäure recht concentrirt und das angewandte Chinonchlorimid möglichst fein vertheilt ist. Nach vielen Versuchen fand ich es am besten, dasselbe in Quantitäten von höchstens 5 g in möglichst wenig lauwarmem Eisessig zu lösen, und die Lösung aus einem Tropftrichter unter Umschütteln in die 16- bis 20-fache Menge stark abgekühlter concentrirter Salzsäure einfliessen zu lassen. (So vermeidet man durchaus die Bildung blauvioletter Schmieren, denen man beim Arbeiten mit Chinonchlorimid häufig begegnet, und die regelmässig entstehen, wenn starke Salzsäure auf einen Ueberschuss des genannten Körpers, namentlich im festen Zustande, einwirkt). Nach wenigen Secunden beginnt in der gelben Lösung die Ausscheidung eines krystallinischen, weissen Körpers, und in 5 bis 10 Minuten ist das Ganze zu einem schneeweissen, schimmernden Brei erstarrt. Die überschüssige Salzsäure wird durch Absaugen entfernt, und durch Eindampfen derselben gewinnt man noch kleine Quantitäten des Reaktionsproduktes.

Die Trennung der entstehenden Verbindungen, der salzsauren Salze des Mono-, Tri- und wahrscheinlich auch Bichloramidophenols, bot nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten; sie ist eingehender in meiner

---

[1]) Journal für practische Chemie, N. F. XV, 478.

Dissertation (Berlin 1880) beschrieben. Das Trichloramidophenol selbst habe ich rein dargestellt und aus demselben das schwefelsaure Salz, die Diazoverbindung und Trichlorphenol krystallisirt erhalten. Das letztere schmilzt bei 54.1 bis 54.5° und siedet ohne Zersetzung bei 248.5 bis 249.5° (uncorr.). Unlöslich in Wasser, löst es sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es besitzt in höchstem Grade den unangenehmen, sehr lange anhaftenden Geruch der gechlorten Phenole, und zeigt, seiner Zusammensetzung entsprechend, stark saure Eigenschaften; ich stellte unter anderem ein hübsch krystallisirendes Baryumsalz dar, habe dasselbe aber nicht untersucht. Das bereits bekannte Trichlorphenol ist von dem eben beschriebenen verschieden. Die in meiner ersten Notiz (diese Berichte XI, 1880) erwähnten Verbindungen sind nicht Bi-, sondern Trichlorsubstitutionsprodukte des Amidophenols.

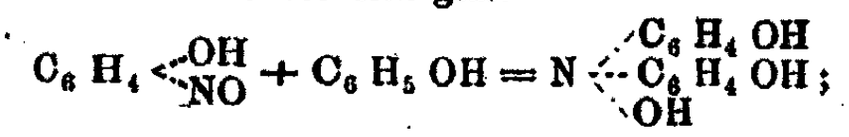
Es sei mir nun gestattet, auf die sehr interessanten Beziehungen zwischen Chinonchlorimid und Nitrosophenol hinzuweisen: Denkt man sich in letzterem das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt, und von dem entstehenden Körper $C_6H_4 <^{OH}_{NCl_2}$ ein Molekül Salzsäure abgespalten, so erhält man Chinonchlorimid; ein vorläufiger Versuch, diese Reaktion zu bewerkstelligen, blieb freilich ohne Resultat. Doch sind zum Mindesten die Zersetzungsprodukte beider Körper mit Salzsäure identisch. So erhielt ich durch Eintragen einer essigsauren Lösung von Nitrosophenol in concentrirte Salzsäure, Diazotirung und Kochen des Diazokörpers mit Alkohol eine sehr beträchtliche Quantität (20—25 pCt. von dem angewandten Nitrosophenol) an reinem Trichlorphenol vom Schmelzpunkt 55°. — Die Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosophenol ist von Baeyer [1]) und dessen Schülern ter Meer [2]) und Jäger [3]) bereits ausführlich studirt worden. Bei Einführung gasförmiger Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Nitrosophenol wurde Bichloramidophenol, bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenol Bichloramidoanisol und -phenetol erhalten. Indess bemerkt Jäger ausdrücklich, dass neben letzterem Körper sich mindestens noch zwei andere gebildet haben.

Eine weitere Analogie zeigt sich im Verhalten des Nitrosophenols und des Chinonchlorimids zu Phenol. „Löst man das Nitrosophenol in einem Ueberschuss von Phenol auf [4]), und bringt dann wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Masse schön

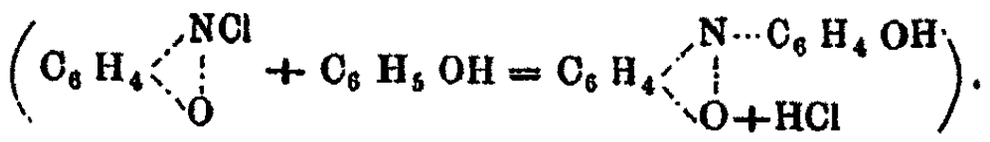
---

[1]) Diese Berichte VII, 811.
[2]) Ibidem VIII, 894.
[3]) Ibidem VIII, 622.
[4]) Ibidem VII, 966.

dunkelkirschroth und giebt dann, mit Wasser und Kalilauge versetzt, eine prachtvoll blaue Flüssigkeit: die Liebermann'sche Reaktion." Die Condensations- und Farbenerscheinungen bei der Behandlung einer Lösung des Chinonchlorimids in Phenol mit concentrirter Schwefelsäure sind genau dieselben. Aeusserst intensiv gefärbte Körper entstehen auch bei der Substitution des Phenols durch Orthokresol, Brenzkatechin, Resorcin, Anilin, Naphtylamin, während Paranitrophenol und Hydrochinon sich mit Chinonchlorimid nicht condensiren. „Es sei bemerkt", fährt Baeyer fort, „dass die Reaktion höchst wahrscheinlich so vor sich geht:

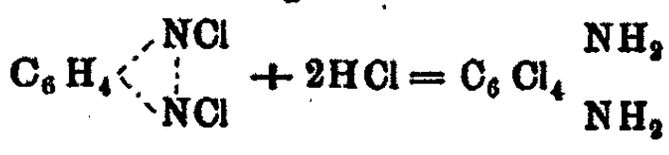


der so entstandene farblose Körper giebt dann vermuthlich durch Oxydation oder weitere Condensation den Farbstoff." Diese „Condensation" ist beim Chinonchlorimid bereits vorhanden, und die Farbstoffbildung tritt schon beim Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung desselben in Phenol ein.



Chinondichlordiimid.

Durch Einwirkung einer Chlorkalklösung auf Paraphenylendiamin erhielt Krause [1]) einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_4N_2Cl_2$, den man nach seinen Eigenschaften, die fast vollständig mit denen des Chinonchlorimids zusammenfallen, mit aller Entschiedenheit als Chinondichlordiimid ansprechen muss. Er verhält sich Lösungsmitteln gegenüber genau wie Chinonchlorimid, destillirt wie dieses mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung, besitzt „einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch", und verursacht, auf die Haut gebracht, gelindes Brennen. Seine Lösung färbt die Haut dauernd braun. Beim Erwärmen auf 124° zersetzt er sich unter Verpuffen; er löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt u. s. w." Sein chemisches Verhalten gegenüber concentrirter Salzsäure ist durchaus analog dem Verhalten des Chinonchlorimids. Krause erhielt, der Gleichung



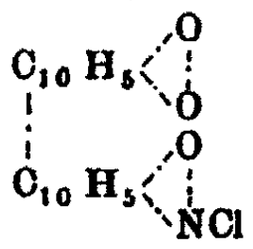
[1]) Diese Berichte XII, 47.

entsprechend, einen Körper von der Zusammensetzung $C_6 H_4 Cl_4 N_2$, der als Tetrachlorphenylendiamin aufzufassen ist.

Naphtochinonchlorimid.

Salzsaures Amidonaphtol wurde in der 150 fachen Menge Wasser gelöst, und die Lösung in Portionen von je 100 g, wie oben für Amidophenol angegeben ist, durch Chlorkalk oxydirt. Sobald die Lösung unter theilweiser Ausscheidung eines festen Körpers eine reine eigelbe Farbe angenommen hat, ist die Einwirkung beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether, in dem es ausserordentlich leicht löslich ist, ausgeschüttelt und krystallisirte nach dem theilweisen Verdampfen des Aethers in prachtvoll goldbraunen, sammtglänzenden Krystallgruppen. Da dasselbe noch durch gewisse braune Schmieren verunreinigt war, wurde es durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure gereinigt. Ich erhielt es so in Form hellbrauner Nadeln, die nach dreitägigem Stehen über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht verloren.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwerlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 85° und explodirt bei 130° unter Verbreitung eines sehr scharfen Geruchs und Zurücklassung von glänzender Kohle. Die Analyse weist darauf hin, dass es aus einer Molekularverbindung von Naphtochinon mit Naphtochinonchlorimid besteht, wofür sich 68.67 pCt. C, 3.43 pCt. H, 4.01 pCt. N und 10.16 pCt. Cl berechnen, während 68.21 pCt. C, 3.71 pCt. H, 4.71 pCt. N und 9.95—10.19 pCt. Cl gefunden wurden. Erinnert man sich indessen der interessanten, von Stenhouse und Groves [1]) aufgefundenen Verbindungen, die aus 3 Naphtochinon durch Zusammentritt zweier Naphtalinkerne entstehen, so wäre für den eben beschriebenen Körper auch die Constitution



möglich, die sich von der oben angenommenen Formel nur durch den Mindergehalt zweier Wasserstoffatome unterscheidet. Eine spätere Untersuchung wird die Constitution dieses eigenthümlichen Produktes ins Klare setzen.

---

[1]) Annalen d. Chemie 194, 205.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Professor Fittig ausgeführt. Ich gestatte mir, ihm für den Rath und Beistand, den er mir bei dieser Untersuchung zu Theil werden liess, meinen innigen Dank auszusprechen.

---

460. P. Latschinoff: Ueber die Cholsäure, welche feste Fettsäuren enthält.

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

Schon früher habe ich bemerkt[1]), dass sich die Cholsäure weder mit Hülfe von Aether, oder Alkohol von einer Beimengung der Palmitin- und Stearinsäure befreien liesse. Zu gleicher Zeit wies ich auf den, inzwischen von Kutscheroff[2]) experimentell bestätigten Umstand hin, dass reine Cholsäure bei der Oxydation keine festen fetten Säuren gebe und dass, wenn Tappeiner solche nachgewiesen hat, die Erklärung dieser Erscheinung lediglich in der Beimengung von fertig vorhandenen fetten Säuren zu suchen sei, welche in der von Tappeiner zur Oxydation verwandten, „reinen" Cholsäure enthalten waren.

Um jene Eigenschaften der Cholsäure, oben genannte fette Säuren festzuhalten, zu untersuchen, löste ich ein Gemenge von ungefähr 4 Theilen Cholsäure mit 1 Theil Stearinsäure[3]) in wässrigem Ammoniak auf. Die wenig getrübte Lösung ward filtrirt, concentrirt und mit verdünnter Salzsäure gefällt; der so erhaltene, ausgewaschene und bei 135° C. getrocknete, aus einem Gemenge von Cholsäure und Stearinsäure bestehende Niederschlag erwies sich fast vollkommen geschmacklos, während die reine Cholsäure einen deutlich bitteren Geschmack besitzt, ein Umstand, der es zum Theil erklärt, weshalb dieser Körper früher von einigen Chemikern bald als solcher ohne allen Geschmack, bald als einer mit bitterem Geschmack begabt beschrieben worden ist. Dieses Gemenge beider Säuren erleidet weder beim Erwärmen auf dem Wasserbade, noch bei 135—140° C. irgend eine Veränderung, oder selbst nur eine partielle Schmelzung; selbst in feingepulvertem Zustande backt, oder klebt es hierbei nicht zusammen, sondern bleibt in Pulverform.

Bei 140° C. erleidet die beigemengte Stearinsäure keine Verflüchtigung, während die freie Stearinsäure bei dieser Temperatur bedeutend

---

[1]) Russ. chem. Journ. 11, 311 und diese Berichte XII, 1518.
[2]) Russ. chem. Journ. 12, 80 und diese Berichte XII, 2325.
[3]) Anstatt der Stearinsäure wurde stets ein Gemenge derselben mit Palmitinsäure genommen, welches bei 58° C. schmolz.

flüchtig ist, wie folgender Versuch zeigt: auf drei Uhrgläschen wurden folgende, vorher auf dem Wasserbade getrocknete Säuren gebracht: auf das erste Cholsäure, auf das zweite Stearinsäure und auf das dritte ein aus vier Theilen Cholsäure und einem Theile Stearinsäure bestehendes Gemenge und alle drei zu gleicher Zeit 5 Stunden lang im Luftbade bei 140° C. erwärmt. Im ersten betrug der Gewichtsverlust 1.20 pCt., im zweiten 10.4 pCt., im dritten Uhrglas 1.22 pCt.; demnach verlor das Gemenge beider Säuren fast ebensoviel wie die reine Cholsäure für sich, während der Gewichtsverlust des Gemenges nach Maassgabe jenes der reinen Stearinsäure (10.4 pCt.) der Rechnung nach 3.04 pCt. hätte betragen müssen.

Aus einer heissen alkoholischen Lösung scheidet sich obiges Gemenge beider Säuren beim Erkalten in gut ausgebildeten, fast homogenen Krystallen aus, und nur unter dem Mikroskop lassen sich hier und da neben den prismatischen Krystallen Blättchen entdecken, welche wahrscheinlich Stearinsäure sind. Wäscht man die Krystalle mehrere Mal mit Aether, so erscheinen sie selbst unter dem Mikroskop vollkommen homogen und dennoch enthalten dieselben, wie es ein besonderer Versuch bewies, eine beträchtliche Menge von Stearinsäure.

Nicht minder eigenthümlich verhält sich ein Gemenge von Baryumsalzen beider Säuren zu kohlensaurem Ammoniak. Cholsaures Baryum erleidet in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak leicht und vollständig Zersetzung, indem kohlensaures Baryum und cholsaures Ammoniak entstehen; umgekehrt erfährt stearinsaures Baryum selbst nach andauerndem Digeriren mit genanntem Reagens fast keinerlei Veränderung; das Filtrat davon bleibt auf Zusatz von Salzsäure entweder vollkommen klar, oder scheidet nur Spuren von Stearinsäure in Flockenform ab. Ganz anders aber verhält sich ein nach obigem Verhältniss (4 : 1) zusammengesetztes Gemenge beider Säuren in Form ihrer Barytsalze. Behandelt man ein solches 12 Stunden lang in der Wärme mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so geht fast alle Stearinsäure, genauer 95 pCt. derselben, in Lösung über und nur 5 pCt. bleiben als stearinsaures Baryum zurück.

Man sieht also, dass sowohl Geschmack, als Schmelzpunkt, Flüchtigkeit, Krystallform, endlich das Verhalten eines Gemenges von Baryumsalzen beider Säuren zu kohlensaurem Ammoniak gewissermassen als auf eine Art chemischer Verbindung zwischen der Chol- und Stearinsäure hindeuten, eine Verbindung, welche aber, wie aus Folgendem zu ersehen ist, wenig bestimmt und beständig ist.

Aehnlich verhalten sich auch andere Gemenge mit noch weniger Stearinsäure, insofern darin die Eigenschaften derselben verdeckt sind. Bei höherem Gehalt von Stearinsäure aber treten ihre Eigenschaften schon mehr hervor, so dass das Gemenge im obigen Verhältniss (4 : 1),

welches also 20 pCt. Stearinsäure enthält, gewissermassen die Grenze der Sättigungscapacität der Cholsäure für Stearinsäure bezeichnet.

Ich halte es hier für statthaft abzuschweifen und einer interessanten Erscheinung Erwähnung zu thun, welche ich bei der Verarbeitung der Galle bemerkt und bisher aber noch nicht vollständig untersucht habe. Die Galle, welche hauptsächlich eine Lösung von glycochol- und taurocholsaurem Natrium darstellt, giebt bei fraktionirter Fällung mit Bleizucker einen Niederschlag von glycocholsaurem Blei, dann auf Zusatz von basischessigsaurem Blei einen solchen von taurocholsaurem Blei. Die ganze Fällung, besonders aber die letztere, geht bei weitem nicht vollständig vor sich. Man sollte erwarten, dass die in der normalen Galle enthaltenen festen Fettsäuren sich in Folge der Unlöslichkeit ihrer Bleisalze in den ersten Fällungsantheilen sich befinden; thatsächlich aber werden sie nicht nur nicht im Anfang gefällt, sondern gehen im Gegentheil zusammen mit der Taurocholsäure in die letzte Mutterlauge über, welche keinen Niederschlag mehr mit basischessigsaurem Blei giebt. Ausserdem scheint die Taurocholsäure mit den festen Fettsäuren eine besondere, in Wasser leicht lösliche Verbindung einzugehen. Die dadurch hervorgebrachte Modifikation der Eigenschaften ist noch bedeutender, als wie es bei der Cholsäure der Fall ist.

Behandelt man ein Gemisch von Cholsäure und Stearinsäure mit Aether, so wird demselben, wenn auch langsam, wie es scheint unvollständig die fette Säure entzogen. Um mich zu überzeugen, ob eine gewisse Grenze für besagte Wirkungsweise des Aethers existirt, habe ich Gemenge mit verschiedenem Gehalt an Stearinsäure im constant wirkenden Extraktionsapparat von Tollens mit Aether behandelt. Ausser Aether benutzte ich zu demselben Zwecke auch Schwefelkohlenstoff, welcher den Vorzug besitzt, dass er im Vergleich zum Aether weit weniger Cholsäure mit auflöst. In der That löst sich nach Strecker 1 Theil Cholsäure in 27 Theilen Aether; für die Löslichkeit der Cholsäure in Schwefelkohlenstoff (ich konnte dafür in der Literatur keine Angaben finden) erhielt ich nach meinen Versuchen folgende Grössen in runden Zahlen:

1 Theil Cholsäure verlangt zur Lösung 15.000 Theile CS_2 kalt.
1 - - - - - 5.000 - - kochend.

1. Versuch. 2.194 g eines ungefähr 20 pCt. Stearinsäure enthaltenden Gemenges wurden 3 Stunden lang im Tollens'schen Apparat mit kochendem Aether extrahirt:

Es lösten sich: 1.03 g; diese enthielten 0.320 g fette Säuren
= 31.06 pCt.
Ungelöst blieben: 1.164 g; diese enthielten 0.1184 g fette Säuren
= 9.30 pCt.

2. Versuch. 2.64 g desselben Gemenges wurden im selben Apparat 24 Stunden lang mit kochendem Schwefelkohlenstoff behandelt:

Es lösten sich: 0.99 g; diese enthielten 0.46 g fette Säuren = 46.5 pCt.

Ungelöst blieben: 1.65 g; diese enthielten 0.0708 g fette Säuren = 4.3 pCt.

3. Versuch. 3.99 g eines ungefähr 12 pCt. Stearinsäure enthaltenden Gemenges wurden mit Aether 10 Stunden lang extrahirt:

Es lösten sich: 1.287 g; diese enthielten 0.376 g fette Säuren = 29.21 pCt.

Ungelöst blieben: 2.703 g; diese enthielten 0.0824 g fette Säuren = 3.05 pCt.

4. Versuch. 1.9486 g mit 4 pCt. Stearinsäure wurden 5 Stunden lang mit Aether extrahirt:

Es lösten sich: 0.578 g; diese enthielten 0.0314 g fette Säuren = 5.43 pCt.

Ungelöst blieben: 1.3706 g; diese enthielten 0.029 g fette Säuren = 2.2 pCt.

5. Versuch. 4.026 g mit 25 pCt. Stearinsäure wurden mit Aether 10 Stunden lang extrahirt:

Es lösten sich: 1.74 g; diese enthielten 0.110 g fette Säuren = 6.3 pCt.

Ungelöst blieben: 2.286 g; diese enthielten 0.003 g fette Säuren = 0.13 pCt.

Die hierbei gewonnenen fetten Säuren zeigten sämmtlich nach dem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol den unveränderten Schmelzpunkt von 58° C. Zur Trennung der fetten Säuren von der Cholsäure wandte ich die schon früher von mir benutzte Methode an; die Säuren wurden nämlich in die Baryumsalze übergeführt, und diese mit schwachem Weingeist behandelt, welcher unter Hinterlassung der Barytseifen nur den cholsauren Baryt auflöst. Dieser Weg eignet sich sehr gut zur Reinigung der Cholsäure, namentlich wenn man schwachen, nicht höher als 40procentigen Alkohol anwendet, ferner die Lösung kalt filtrirt und zur Sicherheit dieselbe Procedur zweimal wiederholt.

Wie es meine Arbeiten und namentlich auch die von Kutscheroff (*loc. cit.*) beweisen, giebt eine auf die angegebene Weise gereinigte Cholsäure bei der Oxydation auch nicht eine Spur von fetten Säuren. Analytisch aber giebt jene Methode keine ganz sicheren Resultate, einerseits weil den fetten Säuren stets etwas Cholsäure beigemengt bleibt, andererseits weil mit der Cholsäure auch kleine Mengen fetter Säuren mitgelöst werden. Letzteres findet namentlich statt, wenn die Cholsäure stark überwiegt, wenn z. B. die Menge der Stearinsäure nur 1 pCt. und weniger beträgt; in diesem Falle ist ein quantitatives

Resultat bei Anwendung jener Trennungsmethode nicht mehr zu erwarten, weshalb auch sicher die im letzten Versuch angegebene Zahl für die in der ungelösten Menge enthaltene fette Säure als zu gering zu betrachten ist.

Sollten aber auch die von mir angeführten Zahlenresultate nicht auf vollständige Genauigkeit Anspruch machen können, so beweisen sie doch, dass die fetten Säuren aus einem Gemenge derselben mit Cholsäure sowohl durch Aether, als durch Schwefelkohlenstoff, wenn auch langsam, so doch unaufhörlich extrahirt werden, dass die Lösung immer ungleich reicher an Fettsäuren als der Rückstand ist, dass folglich eine Grenze für die Löslichkeit nicht existirt, oder dass sie mindestens sehr weit liegt. Desshalb war ich zu dem Ausspruch berechtigt, dass, falls eine Verbindung zwischen der Cholsäure und Stearinsäure besteht, diese nur wenig charakterisirt und beständig sei.

Schliesslich habe ich noch einen Versuch angestellt, allein mit negativem Resultat. Eine 10 procentige Lösung von Stearinsäure in Schwefelkohlenstoff wurde lange Zeit mit einem grossen Ueberschuss von pulverförmiger Cholsäure in der Absicht geschüttelt, ob sich auf solche Weise eventuell eine Art Aufnahme der Stearinsäure durch die Cholsäure constatiren liesse; es zeigte sich jedoch hernach, dass die Concentration der Lösung bezüglich der in ihr gelösten Stearinsäure, wie es auch nach den vorigen Versuchen zu erwarten stand, dieselbe geblieben war.

Forstcorps bei St. Petersburg, im September 1880.

---

461. M. Schmoeger: Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers.

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich gelegentlich versuchte, die Concentration einiger Milchzuckerlösungen, welche zu Polarisationsversuchen gedient hatten, durch Eindampfen derselben, Trocknen und Wiegen des zurückgebliebenen Milchzuckers festzustellen, fand ich bedeutend weniger Milchzucker als die betreffende Lösung nach ihrer Darstellungsweise enthalten musste, z. B. statt $p = 16.41$, $p = 15.73$. Ich konnte mir dies nicht anders erklären, als dass in den heissen Lösungen der Milchzucker als wasserfreier Milchzucker vorhanden ist, wie dies Hesse gelegentlich seiner Versuche über Birotation schon ausgesprochen hat, und dass, wenn man die Lösung bei 100° zur Trockne verdampft, der Milchzucker vollständig, oder zum Theile wasserfrei zurückbleibt.

Lufttrockner, resp. über Schwefelsäure getrockneter, krystallisirter Milchzucker ($C_{12} H_{22} O_{11} + H_2O$) ändert, wie dies auch von allen

Autoren angegeben wird, während mehrere Stunden langen Trocknens bei 100° sein Gewicht nicht. Dampft man jedoch eine Milchzuckerlösung bei 100° bis zur vollständigen Trockne ein, so bleibt in der That, wie ich mich nun durch besonders angestellte Versuche überzeugte, wasserfreier Milchzucker zurück [1]). Die dies beweisenden analytischen Zahlen sind weiter unten bei der Beschreibung der Polarisationsversuche mitgetheilt, hier soll zunächst nur das zur Herstellung des bei 100° entwässerten Milchzuckers innegehaltene Verfahren beschrieben werden.

Eine abgewogene Menge Milchzucker (2 — 3 g) wurde in einem Platinschälchen auf einem lebhaft kochenden Wasserbade in 10 ccm Wasser gelöst und unter zeitweisem Umrühren vollständig zur Trockne verdampft. Nachdem der Zucker anscheinend trocken war, wurde er sofort, ohne ihn erkalten zu lassen, in einen Trockenschrank gebracht und bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der benutzte Trockenschrank war mit einem Wassermantel versehen und herrschte in ihm eine Temperatur von 98°. Ist das Gewicht constant geworden, was zuweilen erst nach geraumer Zeit eintritt [2]), so entspricht der Gewichtsverlust zum mindesten sehr annähernd dem Wassergehalte des krystallisirten Milchzuckers, nämlich 5.00 pCt. Der zurückbleibende Zucker zeigt meist in einzelnen Stellen gelbliche Flecke, seine Lösungen sind farblos.

Erhitzt man den bei 100° entwässerten Zucker noch auf 130°, so färbt er sich durchgehend etwas gelb und sein Gewicht nimmt noch etwa soviel ab, als er der Formel nach noch Wasser enthalten muss. So verloren 2.1470 Milchzucker bei 100° 0.1052 = 4.85 pCt. Wasser. Hierauf noch 2 Stunden lang bei 30° getrocknet wog der Zucker 2.0400, er hatte also noch 0.13 pCt. verloren.

Nimmt man an, dass der krystallisirte wasserhaltige Milchzucker derjenige Zucker ist, der die starke Rotation zeigt, ein wasserfreier amorpher Milchzucker dagegen derjenige, dem die constante Drehung

---

[1]) Dies Verhalten des Milchzuckers ist auch von Interesse für die Trockensubstanzbestimmung in der Milch. Bei allen analytischen Bestimmungen des Milchzuckers wird derselbe als wasserhaltiger Zucker gedacht und als solcher in Rechnung gebracht. Nach dem oben Mitgetheilten aber ist es wahrscheinlich, dass auch beim Eindampfen der Milch der Milchzucker ein Molekül Wasser verliert und in Folge dessen die Trockensubstanzbestimmung um etwa 0.2 pCt. zu niedrig ausfällt.

[2]) Man sollte meinen, dass der getrocknete Zucker wenn er erst einmal erkaltet ist und einige Zeit gestanden hat, bei erneutem Trocknen kein Wasser mehr abgeben könne, da ja noch etwa vorhanden gewesenes Wasser unterdessen als Krystallwasser gebunden worden sein müsse. Dies ist aber nicht Fall, man muss meist mehrmals trocknen und wiegen bevor das Gewicht constant wird. So hatten 2.1448 Milchzucker nach dem erstmaligen Trocknen 0.074 = 3.45 pCt. Wasser verloren. Nach mehrmaligem zweistündigen Trocknen betrug der Verlust 0.103 = 4.79 pCt., und nun blieb das Gewicht constant. Zwischen dem ersten und zweiten Trocknen lag eine Nacht, während welcher der Zucker im Exsiccator stand.

eigen ist [1]), so war zu vermuthen, dass bei dem nach der oben beschriebenen Weise erhaltenen wasserfreien Milchzucker keine Birotation auftritt.

Bei einem angestellten Versuche zeigte aber zu meiner Verwunderung dieser Zucker nicht nur keine Birotation, der Drehungswinkel α der Lösung nahm also nicht nur nicht allmälig ab, sondern er nahm zu. Und zwar war das Verhältniss der „Halbrotation", wie ich die zuerst auftretende, schwache Drehung bezeichnen will, zu der nach mehreren Stunden erreichten stärkeren, constanten Drehung, wie dasjenige der constanten Drehung zur Birotation, nämlich annähernd wie 5 : 8. Der constant gewordene Drehungswinkel war derjenige, der gefunden werden musste, wenn man das Gewicht des angewendeten wasserfreien Zuckers auf wasserhaltigen Milchzucker umrechnete und $[\alpha]_D = 52.5$ setzte.

Als Belege für diese bis jetzt nicht nur nicht am Milchzucker, sondern überhaupt noch nicht beobachtete Erscheinung führe ich die hier folgenden Versuche an.

Der angegebene Drehungswinkel α ist in am Jellet Corny ausgelesenen Ventzke'schen Skalentheilen ausgedrückt.

Versuch I.

2.3818 g gepulverter Milchzucker wogen nach mehrstündigem Trocknen bei 98° 2.3815 g, das Gewicht war also so gut wie constant geblieben. Darauf in der oben beschriebenen Weise gelöst, eingedampft und getrocknet, wog der Zucker 2.2655 g, er hatte also 4.87 pCt. Wasser verloren.

Dieser entwässerte Zucker wurde nun fein gepulvert, mit circa 25 ccm Wasser geschüttelt, filtrirt und im Jellet Corny untersucht. Im Anfang war $\alpha = 17.1$, nach 10 Minuten $\alpha = 18.0$, nach 1 Stunde $\alpha = 22.5$, nach 4 Stunden $\alpha = 25.5$, nach 24 Stunden ebenfalls $\alpha = 25.5$. Das Verhältniss der Halbrotation zur constanten Drehung war also wie 5 : 7.5.

$d\,\frac{20}{4}$ war für diese Lösung = 1.0297. Diesem specifischen Gewichte entspricht ein Milchzuckergehalt von 8.2 pCt. und diesem Procentgehalte 25.6 Ventzke'sche Grade, 25.5 sind aber thatsächlich gefunden worden.

---

[1]) Dass vom Milchzucker sowohl eine krystallisirte, als eine amorphe Modification existirt und dass dies die Ursache ist, dass seine frisch bereiteten Lösungen Birotation zeigen, ist bereits von Erdmann, Jahresber. f. Chemie 1855, 67., ausgesprochen worden.

Versuch II.

1.9505 g Milchzucker wogen nach dem Lösen, Eindampfen und Trocknen 1.8545 g; es waren also 4.92 pCt. Wasser verloren gegangen. Da sich der entwässerte Milchzucker im fein gepulverten Zustande sehr leicht in Wasser löst, so wurde bei diesem und dem nächsten Versuche der Zucker nicht mehr mit Wasser geschüttelt und filtrirt, sondern in einer bekannten Menge Wasser vollständig aufgelöst. Hierbei verflossen zwischen der ersten Berührung des Zuckers mit Wasser und der Polarisation noch nicht 5 Minuten.

1.4035 g entwässerter Zucker wurden in 20 ccm Wasser gelöst und polarisirt.

α war im Anfang 14.0, nach 24 Stunden $\alpha = 21{,}4$, also ein Verhältniss wie 5 : 7.7.

p war bei dieser Lösung = 6.8982 (auf wasserhaltigen Zucker bezogen), $d\frac{20}{4} = 1.0248$, und $\alpha = 21.4$ Ventzke $= 7.42^{\circ}$. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = 52.48^{\circ}$.

Versuch III.

2.2700 Milchzucker verloren 4.91 pCt. Wasser. 1.440 von diesem entwässerten Zucker wurden in 20 ccm Wasser gelöst. α ist im Anfang = 14.5, nach 24 Stunden ist $\alpha = 22.0$. Die beiden Winkel verhalten sich also wie 5 : 7.6.

p war bei diesem Versuch = 0.0753, $d\frac{20}{4} = 1.0254$, $\alpha = 22.0$ Ventzke = 7.60°, folglich $[\alpha]_D = 52.38^{\circ}$.

Obschon also das gefundene Verhältniss der Halbrotation zur constanten Drehung ein wenig niedriger ist, als dasjenige zwischen der constanten und doppelten Drehung, so glaube ich doch beide für gleich — 5 : 8 — annehmen zu können, da ich bei der Bestimmung der Halbrotation immer nur mit kleinen Mengen Zucker arbeiten konnte und derselbe wohl immer noch etwas wasserhaltigen Zucker enthielt, der ja nicht nur keine Halbrotation, sondern Birotation zeigt.

Dass der Milchzucker durch die Entwässerung bei 100° keine bleibende chemische Veränderung erfährt, und dass in den Lösungen, die Halbrotation gezeigt haben, nachdem die Drehung constant geworden ist, derselbe Milchzucker enthalten ist, wie in den auf gewöhnlichem Wege hergestellten Lösungen, geht zunächst schon aus den mitgetheilten Polarisationsversuchen hervor, wo die constant gewordene specifische Drehung dieselbe ist, wie ich sie für den Milchzucker gefunden habe. Weitere Beweise sind, dass beim Verdampfen eines Tropfens einer Lösung, welche Halbrotation gezeigt hatte, auf dem Objektträger des Mikroskops dieselben Krystallformen anschiessen, Säulen mit schiefen Endflächen, wie aus einer gewöhnlichen Milch-

zuckerlösung, und dass das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung mit dem des Milchzuckers übereinstimmt.

Zu dem dies letztere beweisenden Versuche diente die Lösung aus Versuch III. 14.283 g derselben wurden zu 200 ccm gebracht, hiervon 50 ccm mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit einem sehr geringen Ueberschuss von Fehling'scher Lösung, nämlich mit 40.5 ccm 6 Minuten lang gekocht. Erhalten wurden 0.3323 g metallisches Kupfer. Den angewendeten 50 ccm Lösung entsprechen 0.2522 g wasserhaltiger Milchzucker, es hatte also 1 ($C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$) 7.5 Kupfer reducirt.

Bei einem zweiten Versuche reducirte ein Molekül Milchzucker 7.50 Atome Kupfer. Tollens und Rodwald fanden unter ähnlichen Verhältnissen 7.47 Atome Kupfer auf 1 Molekül Milchzucker [1]).

Dass, wenn der entwässerte Milchzucker in der Wärme gelöst wird, keine Halbrotation auftritt, sondern gleich die constante, normale Drehung des Milchzuckers, beweist folgender Versuch: 2.4585 g Milchzucker verloren 4.80 pCt. Wasser. 2.241 g Anhydrid wurden in 29.884 g Wasser bei 100° gelöst. Im Anfang war $\alpha = 23.0$, nach 24 Stunden $\alpha = 22.8$, also gleich gross. p war hier = 7.3201, $d\frac{20}{4} = 1.0264$, $\alpha = 7.88°$, also $[\alpha]_D = 52.44°$.

Der Umstand, dass das Grössenverhältniss zwischen der Halbrotation und der constanten Drehung dasselbe ist, wie zwischen dieser und der Birotation, macht es wahrscheinlich, dass irgend welcher ursächliche Zusammenhang zwischen Halbrotation und Birotation besteht, und gelingt es vielleicht an allen Birotation zeigenden Körpern auch Halbrotation nachzuweisen. Ausser am Milchzucker ist die Erscheinung der Birotation bis jetzt nur noch am Traubenzucker, bei einer Verbindung desselben mit Chlornatrium und an der Laktose beobachtet worden. Sobald ich das nöthige Material habe, werde ich versuchen auch bei diesen Substanzen die Halbrotation nachzuweisen.

Nach dem bisher Angeführten liegt die Annahme nahe, dass der Krystallwassergehalt des Milchzuckers die Ursache der Halb- und Birotation ist, dass dem wasserhaltigen, krystallisirten Milchzucker ($C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$) die doppelte Drehung, dem wasserfreien Zucker die Halbrotation zukommt, und dass in den längere Zeit gestandenen, oder heiss bereiteten Lösungen ein zweites Hydrat sich befindet, vielleicht ($[C_{12} H_{22} O_{11}]_2 + H_2 O$), welches die constante Drehung zeigt.

Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht nun aber gerade nicht, dass auch die Laktose Birotation zeigt, die nach Sochlet [2])

---

[1]) Diese Berichte XI, 2076.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1880, 271.

kein Krystallwasser enthält und weiter lässt sich auch das Verhalten des bei 133° entwässerten Milchzuckers nicht ohne Weiteres mit jener Annahme in Einklang bringen. Dieser Zucker nämlich, rasch in Wasser gelöst und polarisirt, zeigt keine Halbrotation, sondern Birotation.

Unter 130° getrocknet, verliert der Milchzucker nur sehr langsam und unvollständig sein Krystallwasser, erst in der Nähe jener Temperatur geht dasselbe vollständig weg. Ein vollständig constantes Gewicht konnte ich bei 130° jedoch nicht erhalten, da der Milchzucker bei dieser Temperatur bereits beginnt tiefer greifende Veränderungen zu erleiden [1]). Dieselben machen sich dadurch bemerklich, dass die Farbe des Zuckers einen Stich ins Graue annimmt und seine wässrigen Lösungen stark gelb gefärbt sind. Bei Herstellung dieser letzteren verhält er sich übrigens ganz anders, als der bei 100° entwässerte Zucker. Dieser löst sich sehr leicht, jener dagegen backt bei der Berührung mit Wasser zusammen und löst sich nur langsam.

Folgende beide Versuche beweisen, dass der bei 130° entwässerte Zucker keine Halbrotation [2]) sondern Birotation zeigt [3]).

Versuch I.

2.139 g aufs Feinste gepulverter Milchzucker wurden bei 130° getrocknet, bis der Verlust 5.14 pCt. betrug. Die durch Schütteln mit Wasser und Filtriren hergestellte Lösung war so gelb gefärbt, dass sie sich im 200 mm Rohr nicht gut polarisiren liess und im 100 mm Rohr untersucht wurde. α war im Anfang 10.9, nach 24 Stunden 7.3, also ein Verhältniss wie 7.5 : 5.

Versuch II.

2.264 g Milchzucker verloren bei 130° 5.03 pCt. Wasser. Beim Schütteln des Zuckers mit Wasser wurde etwas Thierkohle zugesetzt, so dass hier das 200 mm Rohr angewendet werden konnte. α war im Anfang 20.5, nach 24 Stunden 13.4, also ein Verhältniss wie 7.7 : 5.

---

[1]) Vor strahlender Wärme war der Zucker während des Vorkommens möglichst geschützt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 176, 98 beschreibt Hesse auch schon kurz einen Versuch, bei welchem er in einer Lösung von bei 180° entwässerten Milchzucker Birotation beobachtete.

[3]) Milchzucker der zum grösseren Theil bei 100°, zum kleineren Theil bei 180° sein Wasser verloren hat, zeigt noch Halbrotation, aber im schwächeren Maasse. 2.2082 g Milchzucker konnten trotz längeren Trocknens bei 100° nur 4.18 pCt. Wasser entzogen werden. Bei 130° verloren sie noch 0.79 pCt. Die Lösung dieses Zuckers zeigte noch Halbrotation, der anfänglich abgelesene Winkel α stand aber zu dem nach 24 Stunden abgelesenen nur noch im Verhältniss von 5 ; 6.5. Man vergleiche hier auch den am Schluss dieser Mittheilung angeführten Versuch.

$d\frac{20}{4}$ war für diese Lösung = 1.0155, daraus berechnet sich annähernd p = 4.5 und α = 14.0 Ventzke, also ein wenig höher, als gefunden worden ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen dem bei 130° und dem bei 100° entwässerten Zucker ist der, dass ersterer höchst hygroskopisch ist, während letzterer diese Eigenschaft gar nicht zeigt. Es hängt hiermit wahrscheinlich auch ihr verschiedenes optisches Verhalten zusammen.

2.661 g Milchzucker wogen nach mehrstündigem Trocknen bei 130° 2.534 (also 4.77 pCt. Verlust). Nach 12 Stunden langem Stehen an freier Luft, nur lose mit Papier bedeckt, wog der Zucker 2.673. Er hatte also sogar mehr Wasser angezogen, als dem ursprünglichen Hydrat entsprach. Nach weiterem 6 stündigen Stehen wog er 2.674. Hierauf wieder mehrere Stunden lang bei 98° getrocknet 2.645, also 0.60 pCt. weniger als dem Hydrat entsprach, noch längeres Trocknen änderte am Gewicht Nichts mehr. Von Neuem bei 130° getrocknet wog er 2.517, also auf den ursprünglichen Zucker bezogen 5.41 pCt. Verlust. Ein zweiter Versuch gab ganz ähnliche Resultate. Die kalt bereitete Lösung eines solchen entwässerten Milchzuckers, der sich an der Luft wieder mit Wasser gesättigt hatte, zeigte, wie zu erwarten war, Birotation.

Bei 100° entwässerter Milchzucker ändert sein Gewicht beim Stehen an der Luft nicht und wird auch durch nachheriges Trocknen bei 130° nicht hygroskopisch. So wogen 2.1470 g Milchzucker nach dem Lösen, Eindampfen und Trocknen bei 100° 2.0428 g, der Zucker hatte also 4.85 pCt. Wasser verloren. Nach 24-stündigem Stehen an der Luft wog er 2.0435, sein Gewicht war also so gut wie constant geblieben. Als dieser Zucker hierauf noch 2 Stunden lang bei 130° getrocknet worden war, wog er 2.0400, er hatte also nun im Ganzen 4.98 pCt. Wasser verloren. Nachdem er von Neuem 6 Stunden lang an der Luft gestanden hatte, war sein Gewicht nur wenig verändert, er wog nun 2.0415.

Gelöst zeigte dieser Zucker Halbrotation und zwar im Verhältniss zur constanten Drehung wie 5 : 7.4, für die constante Drehung von $[\alpha]_D$ = 52.74°. Das nachträgliche Trocknen bei 130° und das längere Stehen an der Luft, hatte also an dem optischen Verhalten des bei 100° entwässerten Zuckers Nichts geändert.

Vielleicht giebt die Untersuchung der anderen die Erscheinung der Birotation zeigenden Körper weitere Aufschlüsse.

Proskau, Milchwirthschaftliches Institut, im Oktober 1880.

462. M. Schmoeger: Das specifische Drehungsvermögen des Milchzuckers.

(Eingegangen am 28. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Zweck der in Folgendem mitgetheilten Arbeit war die genaue Ermittelung des optischen Drehungsvermögens des Milchzuckers in wässeriger Lösung und der Abhängigkeit des dafür erhaltenen Werthes von der Concentration. Ausserdem wurden noch einige Versuche über den Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Milchzuckers und über die bei demselben auftretende Birotation angestellt.

Der von mir benutzte, aus Giessmannsdorf in Schlesien stammende Milchzucker bildete Trauben, die aus grossen, vollständig weissen, durchscheinenden Krystallen bestanden. Er wurde noch dreimal umkrystallisirt und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Die Produkte der zweiten und dritten Krystallisation zeigten in ihrem optischen Verhalten keinen Unterschied.

Bei 98° änderte der Zucker sein Gewicht nicht mehr, bei 130° verlor er sein Krystallwasser, jedoch konnte ich ein vollständig constantes Gewicht nicht erhalten, da bei dieser Temperatur der Milchzucker bereits anfängt sich weiter zu zersetzen. Beim Verbrennen hinterliess er noch 0.03 pCt. Asche.

Zur raschen Beseitigung der Birotation standen beim Auflösen des Zuckers die Lösungskölbchen in kochendem Wasser. Das specifische Gewicht wurde mittels eines gewöhnlichen, etwa 17 ccm fassenden Pyknometers bei 20° C. bestimmt. Bei doppelter Ausführung erhielt ich höchstens Differenzen von 2 Einheiten in der vierten Decimale. Die in unten folgender Tabelle enthaltenen Zahlen für die specifischen Gewichte geben diese an für 20°, bezogen auf Wasser von 4° C. und reducirt auf den luftleeren Raum ($d\frac{20}{4}$ nach Landolt).

Auch bei den Wägungen zur Feststellung der procentischen Zusammensetzung machte ich mir die geringe Mühe, die Gewichte auf den luftleeren Raum zu reduciren. Ich benutzte dabei die von Landolt „das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“ angegebenen Werthe.

Was die benutzten Polarisationsinstrumente anbelangt, so kamen folgende Apparate zur Verwendung:

Ein Wild'sches Polaristrobometer von Meyerstein in Göttingen (W. M.).

Ein desgleichen von Hermann u. Pfister in Bern (W. H. u. Pf.).

Ein desgleichen von Schmidt und Haensch in Berlin (W.Sch.u.H.).

Ersterer Apparat, den ich vornehmlich benutzte, besass eine alle Quadranten durchlaufende Kreistheilung. Die Ablesungen wurden bei

ihm stets in allen 4 Quadranten vorgenommen und zwar in jedem Quadrant mindestens 5 Ablesungen. Der in unten folgender Tabelle enthaltene Winkel α ist also das Mittel aus mindestens 20 Ablesungen. Meist wurden jedoch 2 solcher Ablesungsserien, und zwar auf 2 Tage vertheilt, ausgeführt. Die Bestimmung des Nullpunktes, die ich auch an jedem Beobachtungstage von Neuem vornahm, geschah bei eingelegtem, mit Wasser gefüllten Rohre. Der Nullpunkt zeigte nur geringe Schwankungen. Die Differenzen beim Ablesen betrugen selten mehr als 0.1^0, bis nahe an 0.1^0, streiften jedoch auch zuweilen die Differenzen der Mittel aus 2 Ablesungsserien.

Bei diesem Apparate und dem von Schmidt und Haensch verschwanden die Streifen bei der empfindlichen Stellung nur aus der Mitte des Gesichtsfeldes, wie dies ja nach Wild auch der Fall sein soll; bei dem Polaristrobometer von Hermann und Pfister wurde das Gesichtsfeld vollständig streifenfrei und wurde bei der Einstellung, wie dies Landolt für diesen Fall empfiehlt, eine bestimmte Seite des Gesichtsfeldes fest ins Auge gefasst und der Punkt gewählt, wo eben die letzten Spuren der Streifen am Rande verschwanden. Der Polarisator wurde dabei natürlich stets nach derselben Seite gedreht. Dieser Apparat trug nur in zwei gegenüberliegenden Quadranten eine Theilung und zwar in dem einen Quadranten eine Theilung in Kreisgrade und in dem anderen eine empirische Skala, bei welcher jeder Theilstrich 1 g Rohrzucker in 1 L Lösung bedeutete. Zum Umrechnen dieser Skala in Kreisgrade multiplicirte ich die abgelesenen Grade mit 0.133, welche Zahl sich aus dem von Wild angegebenen Drehungsvermögen des Rohrzuckers $[\alpha]_D = 66.42^0$ ergiebt.

Der Wild'sche von Schmidt und Haensch trug nur in einem Quadranten eine Theilung in Kreisgrade in dem gegenüberliegenden Quadranten, den ich nicht benutzte, nur eine einige Grade umfassende für Fernuntersuchungen bestimmte empirische Skala.

Ausser diesen Wild'schen Apparaten benutzte ich noch einen Halbschattenapparat nach Jellet Corny (J. C.) und ein Saccharimeter nach Soleil Scheibler (Schbl.). Beide von Schmidt und Haensch construirten Apparate waren mit Quarzkeilcompensation und der Ventzke'schen Skala versehen. Die Grade dieser Skala wurden durch Multiplikation mit 0.3455 in auf gelbes Licht bezogene Kreisgrade umgerechnet.

Bei den Wild'schen Apparaten benutzte ich die Kochsalzflamme, bei den beiden anderen Apparaten weisses Licht, erzeugt durch eine mit Rüböl gespeiste Oellampe. Bei dem für weisses Licht bestimmten Halbschattenapparat wendete ich auch zuweilen vergleichsweise gelbes Licht an. Es verändert sich dann der Nullpunkt, das Gesichtsfeld wird dunkler; die Anzahl der abgelesenen Skalentheile ist ebendieselbe, wie bei Anwendung von weissem Licht. — Dieser Apparat strengt

von allen von mir benutzten Instrumenten das Auge am wenigsten an. Den einen Nachtheil hat er nach meiner Erfahrung, dass man je nach Beschaffenheit der Flamme (ob dieselbe hoch oder weniger hoch brennt) verschiedene Nullpunkte abliest, man also darauf zu achten kat, dass sich zwischen der Nullpunktsbestimmung und der eigentlichen Polarisation an der Flamme und der Stellung des Apparates zur Flamme nichts ändert.

Bei der Nullpunktsbestimmung wurde bei allen diesen Apparaten ebenso verfahren wie beim Wild'schen von Meyerstein, auch wurden bei ihnen meist 2 Serien von Ablesungen angestellt.

Mit dem Scheibler'schen Apparate las ich etwas unsicher und meist etwas niedriger, als mit den anderen Apparaten ab, was seinen Grund darin haben könnte, dass die Rotationsdispension des Milchzuckers mit der des Quarzes, resp. des Rohrzuckers nicht übereinstimmt, wahrscheinlich aber wohl nur am Apparat, oder an meinem Auge lag. Im Uebrigen geht aus unten folgender Tabelle hervor, dass die verschiedenen, von mir benutzten Instrumente recht gut übereinstimmende Resultate geben.[1])

Die benutzten Rohre waren 200 mm lange Glasrohre (in zwei Fällen 100 mm, siehe die Tabelle), und die Polarisationen wurden bei einer Zimmertemperatur von 20° C. (nie war sie niedriger als 18° und nie höher als 22°) ausgeführt.

Die folgende Tabelle enthält das Ergebniss der Polarisationen. In der ersten Columne stehen die Nummern der Versuche. Diese sind nach der Concentration geordnet, die Reihenfolge bei ihrer Anstellung war eine andere. p bezeichnet die Gewichtstheile Zucker in 100 Gewichstheilen Lösung, $d\frac{20}{4}$ das specifische Gewicht, die 3. Columne enthält die Bezeichnung für die angewendeten Instrumente, α ist der abgelesene Polarisationswinkel, resp. in Kreisgrade und für gelbes Licht umgerechnet, die 5. Columne enthält den Durchschnittswerth für α und endlich bezeichnet $[\alpha]_D$ das aus der Formel

$$\frac{100 \times \alpha}{2 \times p \times d} = [\alpha]_D$$

sich ergebende, specifische Drehungsvermögen.

---

[1]) Um die Richtigkeit der Apparate und meiner Ablesungen zu controliren, führte ich einige Polarisationen mit aus Alkohol umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Rohrzucker aus.

1. $p = 20.2798$, $d\frac{20}{4} = 1.0822$, α mit J. C. = 29.29°, mit Schbl. = 29.26°, mit W. Sch. u. H. = 29.22°, mit W. M. = 29.21°. im Durchschnitt $\alpha = 29.24°$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = 66.62°$.

2. $p = 21.7108$, $d\frac{20}{4} = 1.0890$, α mit J. C. = 31.47° (im 100 mm Rohr = 15.71°), Schbl. = 31.45° (im 100 mm Rohr = 15.71°), W. M. = 31.42°, α im Durchschnitt = 31.44°, also $[\alpha]_D = 66.47°$.

Nach Tollens und Schmidt ist für diese Concentration $[\alpha]_D = 66.5°$.

Nummer des Versuches	p	$d\frac{20}{4}$	Polarisations-Instrument	α	α im Durchschnitt	$[\alpha]_D$
1.	2.3554	1.0071	W. M.	2.50°	2.50°	52.69°
			J. C.	7.21 = 2.49°		
			Schbl.	7.24 = 2.50°		
2.	2.3554	1.0073	W. M.	2.51°	2.51°	52.90°
			J. C.	7.23 = 2.50°		
3.	2.3652	1.0071	J. C.	7.26 = 2.51°	2.48°	51.94°
			Schbl.	7.10 = 2.45°		
4.	2.6242	1.0082	W. M.	2.78°	2.77°	52.38°
			J. C.	8.04 = 2.78°		
			Schbl.	7.98 = 2.76°		
5.	4.5820	1.0157	W. M.	4.99°	4.95°	53.18°
			W. Sch. u. H.	5.00°		
			J. C.	14.23 = 4.92°		
			Schbl.	14.15 = 4.89°		
6.	4.6688	1.0162	W. M.	4.97°	4.99°	52.59°
			J. C.	14.50 = 5.01°		
			Schbl.	14.40 = 4.98°		
7.	4.9346	1.0170	W. M.	5.25°	5.24°	52.21°
			J. C.	15.17 = 5.24°		
			Schbl.	15.16 = 5.24°		
8.	5.0949	1.0173	W. M.	5.45°	5.44°	52.48°
			J. C.	15.73 = 5.43°		
9.	5.2109	1.0181	W. M.	5.56°	5.56°	52.40°
			J. C.	16.15 = 5.58°		
			Schbl.	15.93 = 5.53°		
10.	8.3068	1.0301	W. M.	8.99°	8.98°	52.47°
			J. C.	25.92 = 8.96°		
11.	10.1650	1.0376	W. M.	11.13°	11.10°	52.62°
			J. C.	32.04 = 11.07°		
12.	10.6006	1.0393	W. M.	11.59°	11.60°	52.66°
			J. C.	33.60 = 11.61°		

Nummer des Versuches	p	$d\frac{20}{4}$	Polarisations-Instrument	α	α im Durchschnitt	$[\alpha]_D$
13.	11.2220	1.0418	W. M.	12.26°	12.23°	52.30°
			J. C.	35.32 = 12.20°		
14.	11.3794	1.0424	W. M.	12.50°	12.48°	52.60°
			W. Sch. u. H.	12.49°		
			J. C.	36.18 = 12.50°		
			Schbl.	35.98 = 12.43°		
15.	11.4324	1.0424	W. M.	12.56°	12.58°	52.77°
			W. H u. Pf.	94.61 = 12.54° / 12.58° } 12.56°		
			J. C.	36.56 = 12.63°		
			Schbl.	36.38 = 12.57°		
16.	14.8548	1.0566	W. M.	16.53°	16.50°	52.56°
			W. Sch. u. H.	16.50°		
			J. C.	47.65 = 16.46°		
17.	15.9500	1.0611	J. C.	51.48 = 17.79°	17.79°	52.56°
18.	16.4120	1.0631	J. C.	53.10 = 18.34°	18.32°	52.50°
			Schbl.	52.90 = 18.28°		
19.	16.6639	1.0642	W. M.	18.58°	18.60°	52.45°
			J. C.	53.85 = 18.61°		
20.	17.2680	1.0666	W. M.	19.27°	19.24°	52.28°
			J. C.	55.80 = 19.28°		
			Schbl.	55.50 = 19.18°		
21.	17.9170	1.0694	W. M.	20.07°	20.08°	52.40°
			J. C.	58.15 = 20.09°		
22.	20.0506	1.0783	W. M.	22.74°	22.77°	52.63°
			J. C.	65.98 = 22.80°		
23.	20.3871	1.0799	W. M.	23.20°	23.16°	52.60°
			W. H. u. Pf.	173.2 = 23.11° / 23.04° } 23.08°		
			J. C.	67.22 = 23.22°		

Nummer des Versuches	p	$d\frac{20}{4}$	Polarisations-Instrument	α	α im Durchschnitt	$[\alpha]_D$
24.	23.6354	1.0939	W. M.	27.06°	27.07°	52.35°
			J. C.	78.40 = 27.09°		
25.	24.3528	1.0972	W. M.	28.00°	28.02°	52.43°
			J. C.	81.14 = 28.03°		
26.	24.7852	1.0992	W. M.	28.56°	28.60°	52.49°
			J. C.	82.90 = 28.64°		
27.	25.6825	1.1038	W. M.	29.91°	29.88°	52.64°
			W. Sch. u. H.	29.81°		
			J. C.	86.34 = 29.83°		
			Schbl.	86.17 = 29.77°		
28.	26.0811	1.1049	W. M.	30.37°	30.36°	52.68°
			W. Sch. u. H.	30.35°		
			J. C.	87.85 = 30.35°		
29.	30.1814	1.1233	W. M.	35.60°	35.61°	52.52°
			J. C.	51.54 (100 mm) = 35.61°		
30.	32.4619	1.1341	W. M.	38.72°	38.72°	52.59°
31.	35.7690	1.1492	W. M.	43.27°	43.28°	52.65°
			J. C.	62.65 (100 mm) = 43.29°		
32.	36.0776	1.1513	W. M.	43.54°	43.54°	52.41°

Aus den Zahlen der Tabelle folgt, dass das Drehungsvermögen des Milchzuckers bis zu p = 36 aufwärts ein constantes ist oder doch wenigstens die Differenzen innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Als Mittel aus allen Polarisationen ergiebt sich für Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) $[\alpha]_D$ bei 20° C. = 52.53°.

Durch die neueren Arbeiten von Landolt, Hesse, Tollens und Schmitz ist es bekanntlich wahrscheinlich gemacht, dass bei allen optisch aktiven Substanzen die Grösse des Drehungsvermögens von der Concentration der Lösung abhängt. Für den Milchzucker konnte ich also eine solche Abhängigkeit nicht nachweisen, freilich macht die Schwerlöslichkeit des Milchzuckers es unmöglich, sein optisches Verhalten in stark concentrirten Lösungen zu untersuchen.

Die grösste Concentration, die ich anwenden konnte, war 1 Theil Zucker auf 1.8 Theile Wasser (p = 36). Bei dieser Lösung hatte ich gerade nur soviel Zeit, um das specifische Gewicht zu bestimmen und eine Ablesungsserie ausführen zu können, bevor der Zucker auskrystallisirte.

Die einzige neuere, veröffentlichte Arbeit zur Ermittlung des Drehungsvermögens des Milchzuckers stammt von Hesse[1]). Derselbe hat jedoch nur einige verdünnte Lösungen polarisirt. Der für seine concentrirteste Lösung c = 12[2]) gefundene Werth $[\alpha]_D = 52.67^0$ bei 15° C., welcher sich für 20° C. (siehe unten) in 52.40° umrechnet, stimmt mit dem meinigen gut überein. Für seine sehr verdünnten Lösungen fand Hesse höhere Werthe und folgert er daraus, dass das Drehungsvermögen des Milchzuckers mit steigender Concentration abnimmt.

Die von mir mit concentrirteren Lösungen ausgeführten Polarisationen zeigen keinen nachweisbaren Einfluss der Concentration, und bei solch verdünnten Lösungen, wie sie Hesse angewendet hat, macht ein kleiner Fehler bei der Ablesung von α — bei c = 2, wo er $[\alpha]_D = 53.60^0$ fand, multiplicirt sich der Fehler mit 26 — soviel aus, dass sich mit Sicherheit innerhalb eines Grades wohl schwer etwas sagen lässt. Nur durch Anwendung sehr langer Röhren wird sich hier vielleicht eine sichere Entscheidung herbeiführen lassen.

Bei meinen Versuchen mit sehr verdünnten Lösungen ergaben sich bald höhere, bald niedrigere Werthe (siehe die Tabelle), so dass ich hieraus folgern muss, dass auch für sehr verdünnte Lösungen $[\alpha]_D$ sich nicht wesentlich ändert.

Aeltere Angaben über das Drehungsvermögen des Milchzuckers liegen vor von Poggiale[3]) und Erdmann[4]). Jener fand das Verhältniss des Drehungsvermögens des Milchzuckers zu dem des Rohrzuckers wie 164.7 : 201.9, dieser wie 0.775 : 1. Setzt man für Rohrzucker $[\alpha]_D = 66.5^0$, so berechnet sich bei Poggiale $[\alpha]_D$ für Milchzucker = 54.2° und für Erdmann = 51.5°. Biot[5]) fand $[\alpha]_j = 60.23^0$ und Berthelot[6]) $[\alpha]_j = 59.3^0$. Diese Werthe sind es auch, die meist ohne oder auch mit falscher Angabe der Lichtstrahlen und der Temperaturen, auf welche sie sich beziehen, in die chemischen Hand- und Lehrbücher übergegangen sind. In Hoppe-Seiler „Handbuch der physiologisch chemischen Analyse“ findet sich ein noch anderer

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 176, 98.
[2]) c = Gramm Zucker in 100 C.C. Lösung.
[3]) Liebig's Handwörterbuch der Chemie.
[4]) Jahresberichte für Chemie 1855, 671.
[5]) Compt. rend. XLII, 849.
[6]) Dictionnaire de Chimie par Ad. Wurtz.

Werth, nämlich $[\alpha]_D = 58.2^0$. Vorausgesetzt, dass das Verhältniss des Drehungswinkels der Lichtstrahlen D und j beim Milchzucker dasselbe wie beim Quarz ist, und dass man dafür das von Broch angegebene Verhältniss 1 : 1.1306 annimmt, berechnet sich bei Berthelot $[\alpha]_D = 52.47^0$.

Ueber die Abhängigkeit der circularen Drehung des Milchzuckers von der Temperatur liegen keine Angaben vor. Bei den Versuchen, die ich in dieser Richtung anstellte, benutzte ich ein mit Mantel versehenes Messingrohr, um welches während des Ablesens Wasser von der gewünschten Temperatur spülte. Während des Polarisirens bei 9° und 10° beschlugen die Deckgläser der Röhre, so dass ich sie an der Aussenseite vorher mit glycerinhaltigem Wasser benetzen musste, was die Sicherheit beim Ablesen etwas beeinträchtigte. Die benutzten Lösungen sind die unter No. 10, 17, 19 und 26 der Tabelle angeführten. α bezeichnet die an der Ventzke'schen Skale des Jellet Corny abgelesenen Theilstriche, und zwar ist die Zahl das Mittel aus zwei Ablesungsserien.

Lösung No. 10.

$p = 8.3068$, $d\frac{20}{4} = 1.0301$.

	14° C.	20° C.	28° C.	32° C.
α =	26.15	25.92	25.72	25.56
=	9.03°	8.96°	—	8.83°
$[\alpha]_D$ =	52.76°	52.36°	—	51.60°

1° C. verursacht eine Differenz von 0.067° — 0.063°.

Lösung No. 17.

$p = 15.9500$, $d\frac{20}{4} = 1.0611$.

	10° C.	20° C.	34° C.	37° C.
α =	52.43	51.48	50.42	50.37
=	18.11°	17.79°	—	17.40°
$[\alpha]_D$ =	53.50°	52.56°	—	51.40°

1° C. verursacht eine Differenz von 0.094° — 0.068°.

Lösung No. 19.

$p = 16.6639$, $d\frac{20}{4} = 1.0642$.

	9° C.	19° C.	21° C.	29° C.	35° C.
α =	54.90	53.95	53.74	53.27	52.86
=	18.96°	—	18.57°	—	18.26°
$[\alpha]_D$ =	53.46°	—	52.36°	—	51.48°

1° C. verursacht eine Differenz von 0.092° — 0.063°.

Lösung No. 26.

$p = 24.7852$, $d\frac{20}{4} = 1.0992$.

	20° C.	33° C.
α =	82.90	81.37
=	28.64°	28.11°
$[\alpha]_D$ =	52.56°	51.59°

1° C. verursacht eine Differenz von 0.075°.

$[\alpha]_D$ sinkt also mit steigender Temperatur. Die Versuche sind nicht umfangreich genug, um aus ihnen Formeln ableiten zu können, wohl aber geht daraus hervor, dass der Einfluss der Temperatur unter 20° C. ein grösserer ist, als bei höherer Temperatur, und dass in der Nähe von 20° $[\alpha]_D$ für 1° C. sich um etwa 0.075° ändert.

Allerdings ändern sich mit der Temperatur auch das specifische Gewicht der Lösung und die Länge der Beobachtungsröhre. Die 200 mm lange Röhre aus Messing wird durch die Temperaturzunahme von 1° um 0.004 mm länger, was den Werth von $[\alpha]_D$ um 0.001° zu hoch finden lässt. Dieser Einfluss kommt also gar nicht in Betracht. Bei Lösung No. 26 war $d\frac{20}{4} = 1.0992$. Unter Beibehaltung dieser Zahl für das specifische Gewicht wurde $[\alpha]_D$ für 33° C. = 51.59° berechnet. $d\frac{33}{4}$ war aber für diese Lösung = 1.0937. Unter Benutzung dieses richtigen Werthes berechnet sich $[\alpha]_D$ für 33° C. = 51.85°. Hieraus ergiebt sich, dass der oben angegebene Werth 0.075 etwas zu hoch ist und $[\alpha]_D$ für 1° C. sich thatsächlich nur um 0.055° ändert.

Endlich bestimmte ich noch die Grösse der Birotation beim Milchzucker. Dubrunfaut fand das Verhältniss der Birotation zur constanten Drehung wie 8 : 5[1]), Hesse wie 3 : 2, oder, um dieses Verhältniss mit dem ersteren vergleichen zu können, wie 7.5 : 5. Er benutzte dabei eine möglichst rasch hergestellte Lösung von c = 2[2]).

Das doppelte Drehungsvermögen geht äusserst rasch in das constante über und ich verfuhr bei den 3 Versuchen, die ich anstellte, so, dass ich eine überschüssige Menge sehr fein gepulverten Milchzuckers mit Wasser schüttelte, filtrirte und sofort polarisirte. Zwischen Zusammentreffen des Zuckers mit Wasser und der angestellten Polarisation verflossen nicht mehr als 4 Minuten.

Eine so hergestellte Lösung zeigte im Jellet Corny 38.5 Ventzkesche Grade, schon nach 5 Minuten zeigte sie nur noch 37.5. Nach

---

[1]) Compt. rend. XLII, 228. Wie gross er die constante Drehung gefunden hat, giebt er nicht an.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 176, 99.

6 Stunden polarisirte die Lösung gerade soviel als nach 24 Stunden, nämlich 24.04. Verhältniss 7.8 : 5.

Eine zweite Lösung, die genau ebenso concentrirt ausfiel, polarisirte im Anfang 38.9, nach 24 Stunden 24.6, Verhältniss 7.9 : 5.

Eine dritte Lösung endlich polarisirte im Anfang 37.0, nach 24 Stunden 23.15; die beiden Werthe stehen im Verhältniss von 8.0 : 5.

Die von mir gefundenen Werthe nähern sich also sehr dem von Dubrunfaut angegebenen Verhältniss 8 : 5, resp. stimmen mit ihm überein.

Bei der letzten Lösung war $d\frac{20}{4} = 1.0269$; diesem specifischen Gewichte entspricht nach der Tabelle $p = 7.5$, für diesen Procentgehalt berechnet sich, wenn $[\alpha]_D = 52.5$ ist, $\alpha = 23.3$ Ventzkesche Grade und 23.15 sind gefunden worden. Das constant gewordene Drehungsvermögen bei den in der Kälte bereiteten Lösungen ist also in der That dasselbe, wie ich es an den in der Wärme hergestellten Lösungen beobachtet habe.

Eine an die Ermittlung des specifischen Drehungsvermögens des Milchzuckers sich anknüpfende Arbeit über die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch mittels des Polarisationsapparates wird in den „Landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ veröffentlicht werden.

Proskau, Milchwirthschaftliches Institut, im October 1880.

---

463. C. Böttinger: Verhalten der Glyoxylsäure gegen Kalihydrat.

(Eingegangen am 5. Oktober; verlesen in der Sitzung am 11. Oktober von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit meiner Studien über die Entstehungsweise der Uvitinsäure aus Brenztraubensäure[1]) habe ich eine ziemlich plausible Theorie des Vorgangs zu geben vermocht, die nur eine schwache Seite hat, insofern sie auf der Annahme fusst, dass in alkalischem Medium die Bruchstücke des Moleküls der Mesoxalsäure, d. h. die Gruppen COOH und CO—COOH, ein anderes Verhalten zeigen, als das geschlossene Molekül. Die Gruppen COOH und CO.COOH können beispielsweise als Kohlensäure und Glyoxylsäure aufgefasst werden. Habe ich nun auch zu zeigen vermocht, dass das Molekül der Mesoxalsäure[2]) schon bei verhältnissmässig schwachen Erschütterungen in die Moleküle der Kohlensäure und Glyoxylsäure zerfällt und es darnach fast gewiss ist, dass sich Mesoxalsäure in stark alka-

---

[1]) Diese Berichte IX, 856. Ann. Chem. Pharm. 172 und 188.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 208.

lischen, heissen Flüssigkeiten gar nicht zu bilden vermag, so musste doch noch der Nachweis erbracht werden, was unter obiger Voraussetzung aus der Glyoxylsäure wird, welche durch Barytwasser höchstens in die Formen der Glycolsäure und Oxalsäure umgewandelt werden kann, während doch Essigsäure und Oxalsäure neben Uvitinsäure als Zersetzungsprodukte der Brenztraubensäure gefunden worden sind. Wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, lässt sich aus der Glyoxylsäure keine Essigsäure gewinnen, selbst wenn sie mit überschüssigem Kalihydrat in den verschiedensten Verhältnissen gekocht wird. Oxalsäure und Glycolsäure sind die Produkte des Processes; dieser verläuft also in derselben Weise, aber, wie ich bemerken will, nicht ganz so sauber und glatt, als bei Anwendung von Kalkhydrat [1]), da namentlich die Isolirung der Glycolsäure einige Schwierigkeiten bereitet. Es kann hiernach nicht angenommen werden, dass bei der Zersetzung der Brenztraubensäure durch Barytwasser, wenn auch nur vorübergehend, fertige Glyoxylsäure erzeugt wird. Eine derartige Annahme braucht aber auch gar nicht gemacht zu werden, die Bruchstücke der Glyoxylsäure H und CO.COOH können sehr wohl zur Bildung anderer Produkte Veranlassung geben, als die geschlossenen Moleküle dieser Säure. Dass dieses zweifellos der Fall ist, ergiebt sich aus Untersuchungen von Claus und Emde [2]), sowie von Medicus [3]) über das Allantoïn; diese Forscher fanden, dass das Diureïd der Glyoxylsäure beim Erhitzen mit starken Basen (Kalihydrat), abgesehen von den Spaltungsprodukten des Harnstoffs, in Essigsäure und Oxalsäure zerlegt wird. Was nun für das Allantoïn, in welchem ja nur ein Bruchstück der Glyoxylsäure enthalten ist, Geltung besitzt, wird auch für die oben erwähnten Gruppen H und CO.COOH gelten. Meine Vorstellung über den Bildungsprocess der Uvitinsäure [4]) gewinnt somit an innerem Werth.

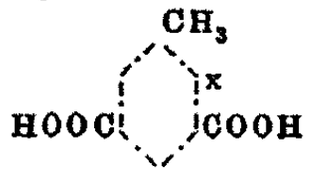
Darmstadt, 25. September 1880.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198.
[2]) Diese Berichte VII, 229.
[3]) Diese Berichte X, 545.
[4]) Ein Vergleich des Verhaltens der Dichloressigsäure und der Glyoxylsäure gegen einerlei Reagentien, z. B. Anilin, Blausäure, kann nur dieser Ansicht zur Stütze dienen. — Nach dem Lehrbuch von Richter soll die Uvitinsäure aus hypothetisch angenommener Trimesinsäure durch Reduktion erzeugt werden. Mehr Werth könnte vielleicht einer wenigstens den Thatsachen angepassten Vorstellung zugeschrieben werden, wonach die Uvitinsäure durch Condensation zweier Molekülle Brenztraubensäure mit einem Molekül Aceton entsteht.

464. C. Böttinger: Darstellungsmethode der α-Oxyuvitinsäure.

(Eingegangen am 13. Oktober; verlesen in der Sitzung am 11. Oktober von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Oxyuvitinsäuren, deren die Kekulé'sche Theorie der Benzolderivate [1]) zwei voraussieht, liegen Angaben von mir [2]) und von Jacobsen [3]) vor, welche nicht mit einander übereinstimmen. Aus zwei verschiedenen Mononitrouvitinsäuren [2]) habe ich nach der Griess'schen Methode zwei Oxyuvitinsäuren dargestellt. Die α-Oxyuvitinsäure beginnt sich bei 275° zu zersetzen und schmilzt unter totalem Zerfall bei 285°, die β-Oxyuvitinsäure schmilzt schon unter lebhafter Zersetzung bei 220°. Zur Erklärung der gebrauchten Bezeichnung sei bemerkt, dass ich die beim Nitriren der Uvitinsäure als Hauptprodukt entstehende Säure α-Nitrouvitinsäure und deren Abkömmlinge dem entsprechend α-Derivate genannt hatte, während als β-Derivate die in nur untergeordneter Menge auftretende Nitrouvitinsäure und deren Abkömmlinge beschrieben wurden; aus Wahrscheinlichkeitsgründen wurde die Constitution der α-Derivate durch das Symbol  veranschaulicht.

Durch Schmelzen von mesitylenschwefelsaurem Kali [3]) mit Kalihydrat hat nun Jacobsen eine Oxyuvitinsäure gewonnen, welche dem Schmelzpunkte nach (die Säure soll, längere Zeit auf 225—235° erhitzt, schmelzen; grössere Mengen derselben sollen bei schnellerem Erhitzen erst bei 275° plötzlich in Fluss kommen) verschieden ist von meinen Säuren. Jacobsen hatte seine Säure aus einem in kaltem Wasser schwer löslichen und darum als gleichartig betrachteten Cadmiumsalz abgeschieden, war also ziemlich sicher mit reinem Material gearbeitet zu haben. Dies als richtig zugegeben, blieb nur die Annahme übrig, eine von meinen Säuren müsse eine unreine Substanz gewesen sein. Jacobsen vermuthete in der That, seine Säure möchte identisch sein mit der von mir in nur geringer Menge erhaltenen β-Oxyuvitinsäure. Dies kann nicht der Fall sein. Gerade

---

[1]) Die Uvitinsäure, in welcher sich die Seitenketten ziemlich gewiss in der Stellung 1, 3, 5 vorfinden, könnte benutzt werden als Ausgangsmaterial für eine Untersuchung, welche die Frage experimentell zu erledigen sucht, ob die Reihenfolge der doppelten und einfachen Bindungen im Kohlenstoffskelett des Benzols einen Einfluss übt auf die Eigenschaften der von diesem Skelett abgeleiteten Körper. Die Annahme einer solchen Beeinflussung müsste offenbar zugelassen werden, wenn der Nachweis der Existenz zweier Reihen saurer Aether oder Salze der Uvitinsäure erbracht würde.

[2]) Diese Berichte IX, 804. Ann. Chem. Pharm. 189, 171.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 195, 287.

die β-Oxyuvitinsäure hatte ich ohne Schwierigkeit in ganz reinem Zustande gewonnen. Wie ich beiläufig bemerken will, löst sich diese Säure fast nicht in siedendem Benzol, Petroleumäther, im Verhältniss hierzu ziemlich leicht in siedendem Chloroform. Aus der Lösung in Chloroform wird sie durch Petroleumäther in Flocken gefällt. Das β-oxyuvitinsaure Cadmium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. In heissem Wasser löst sich dieses Salz ziemlich leicht auf.

Nicht eben solche Sicherheit wie in Betreff der Nichtidentität von Jacobsen's Säure und meiner β-Oxyuvitinsäure hatte ich bezüglich jener und meiner α-Säure, denn die Gewinnung dieser Substanz war nach meiner früheren Vorschrift [1]) mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und als Kriterium ihrer Reinheit kam nur der Umstand, dass sie farblose Salze [1]) bildete, in Betracht. Eine in neuerer Zeit ausgeführte Untersuchung hat mir jeglichen Zweifel in dieser Hinsicht genommen, meine früheren Angaben über α-Oxyuvitinsäure darf ich als durchaus richtige bezeichnen.

Man kann nach folgender Vorschrift α-Nitrouvitinsäure, welche einen in zolllangen Nadeln krystallisirenden Methyläther bildet und sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Kohlensäureentbindung zersetzt, leicht in Oxyuvitinsäure verwandeln.

Die α-Nitrouvitinsäure (2—3 g) wird in Sprit aufgelöst, die Lösung mit Zinn und concentrirter Salzsäure versetzt und etwa zehn Minuten erwärmt. Die vom Zinn abgegossene Lösung wird hierauf zur Trockne verdampft, der Rückstand in Sprit aufgenommen und aus der gewonnenen Lösung mittelst Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Das Schwefelzinn wird abfiltrirt, die Lösung der salzsauren Amidouvitinsäure auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in Sodalösung aufgenommen, die Salzlösung mit Schwefelsäure angesäuert und, ohne die ausgefallene Amidouvitinsäure weiter zu berücksichtigen, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers gewinnt man die α-Amidouvitinsäure in Form einer fast farblosen, in Wasser schwer löslichen Masse [1]), deren farblose alkoholische, oder ätherische Lösung fast keine Fluorescenz mehr besitzt. Die Amidosäure wird in einem noch warmen Gemisch von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure und 4 Volumina Wasser aufgelöst, in die erkaltete Flüssigkeit nach und nach eine etwas kleinere Menge salpetrigsauren Natrons, als zur Umwandlung aller Amidosäure in Oxysäure erforderlich ist, eingetragen, hierauf längere Zeit auf 60° und dann auf 100° bis zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Noch bevor die ganze Menge entwickelbaren Stickstoffs entwichen ist, scheidet sich schon α-Oxyuvitinsäure in Form feiner, verästelter Nadeln aus, deren Menge sich während des Erkaltens der Flüssigkeit beträchtlich ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 171.

mehrt. Die α-Oxyuvitinsäure [1]) wird auf einem Filter gesammelt und behufs völliger Reinigung einmal aus siedendem, mit etwas Thierkohle versetzten Wasser umkrystallisirt. Die in feinen Nadeln krystallisirende α-Oxyuvitinsäure schmilzt unter Zersetzung gegen 278°. Sie löst sich fast nicht in siedendem Benzol, Petroleumäther und Chloroform. Das α-oxyuvitinsaure Cadmium löst sich schwer in kaltem Wasser. In heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht auf. Das Kupfersalz löst sich in Ammoniak zur rein grün gefärbten Flüssigkeit. Der Methyläther der α-Oxyuvitinsäure krystallisirt aus heissem, wasserhaltigem Alkohol in langen, feinen Nadeln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Darmstadt, Anfangs Oktober 1880.

---

465. L. Claisen und P. J. Antweiler: Ueber einige Derivate des Trichloracetylcyanids (Synthese der Isotrichlorglycerinsäure).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer „zur Synthese der Ketonsäuren“ betitelten Abhandlung bespricht V. v. Richter [2]) das auf seine Veranlassung von Hofferichter studirte Verhalten des Trichloracetylcyanids gegen Salzsäure. Seinen Angaben gemäss verläuft diese Reaktion, wenigstens in ihrem ersten Theile, nicht so glatt und einfach, wie bei den andern bisher untersuchten Säurecyaniden; statt des normalen Ketonsäureamids bildet sich zunächst ein complicirt zusammengesetzter, „amid- und wahrscheinlich auch cyanhaltiger“ Körper. $C_9Cl_6O_5H_8N_2$, dessen Entstehung aus dem Cyanid schwer verständlich und kaum durch eine Gleichung auszudrücken ist. Bei fortgesetzter Einwirkung der Salzsäure verwandelt sich das Cyanid in ein Gemisch von Trichloressigsäure und „Trichloracetylcarbonsäure“, $CCl_3.CO.COOH$, das sich durch fraktionirtes Krystallisiren der Natriumsalze in seine Bestandtheile zerlegen lässt. So gereinigt bildet die Ketonsäure kleine, bei 89—90° schmelzende Prismen, die in Wasser leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind.

Durch anderweitige Untersuchungen, die einen direkten Vergleich der dort erhaltenen Produkte mit der eben erwähnten Säure wünschenswerth machten, sahen wir uns zu einer Wiederholung der Hofferichter'schen Versuche veranlasst. Die Resultate, zu denen

---

[1]) In der abfiltrirten, verdünnten Schwefelsäure finden sich neben etwas Oxyuvitinsäure Substanzen, deren Alkalisalze gelb gefärbt sind.

[2]) Journal f. pr. Chem. 20, S. 195.

wir gelangten, weichen in jeder Hinsicht von denen Hofferichter's ab. Die Säure, die sich als Endprodukt bei der Einwirkung von Salzsäure auf Trichloracetylcyanid bildet, hat keineswegs die Zusammensetzung, $C_3Cl_3O_3H$, der „Trichloracetylcarbonsäuren", sondern stimmt in ihrer Formel, wie in ihren Eigenschaften auf das Genaueste mit der schon seit längerer Zeit bekannten, von Schreder[1]) entdeckten und von ihm sehr eingehend beschriebenen Isotrichlorglycerinsäure, $CCl_3 . C(OH)_2 . COOH$ überein. Das Amid dieser Säure bildet sich als Zwischenprodukt bei sehr vorsichtiger Behandlung des Cyanids mit Salzsäure, so dass sich die schrittweise verlaufende Gesammtzersetzung durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt:

1) $CCl_3 . CO . CN + 2H_2O = CCl_3 . C(OH)_2 . CO . NH_2$;

2) $CCl_3 . C(OH)_2 . CO . NH_2 + H_2O = HCl + NH_4Cl + CCl_3 . C(OH)_2 . COOH$.

Die hier angedeutete Synthese der Isotrichlorglycerinsäure ist insofern nicht ohne Interesse, als diese Säure bisher nur als Produkt complicirter Zersetzungen, durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf verschiedene aromatische Substanzen (Phenol, Salicylsäure, Gallussäure, Brasilin u. s. w.) erhalten worden war. Da sich die Säure auf dem von uns eingeschlagenen Wege leicht und bequem darstellen lässt, dürfte eine kurze Beschreibung des hierzu dienlichen Verfahrens wohl am Platze sein.

Trichloracetylcyanid, $CCl_3 . CO . CN$ — Hofferichter erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Cyansilber auf Trichloracetylbromid; bequemer und billiger lässt sie sich durch längeres Erhitzen des Bromids mit Cyanquecksilber bereiten. In einem mit Rückflusskühler und eintauchendem Thermometer versehenen Kolben erhitzt man äquivalente Mengen beider Substanzen längere Zeit, je nach der Menge ein bis zwei Stunden, zum gelinden Sieden; wenn die Umsetzung beendigt, d. h. die Temperatur der siedenden Flüssigkeit von anfänglich 140° bis auf etwa 123° (den Siedepunkt des Cyanids) gefallen ist, destillirt man ab und reinigt das Destillat, unter möglichstem Abschluss der Luftfeuchtigkeit, durch mehrmaliges Fraktioniren, wobei das bei 119—123° Uebergehende für sich aufgefangen wird. Diese Fraktion, in ihrer Menge etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute entsprechend, enthält noch kleine Beimengungen von Bromid, die sich nur durch oft wiederholtes Destilliren mit dem Linnemann-schen Dephlegmator ganz entfernen lassen; nöthig ist dies nicht, da die im weiteren Verlaufe der Reaktion aus dem Bromid entstehende Trichloressigsäure sich leicht von den Umwandlungsprodukten des Cyanids trennen lässt. Der Siedepunkt des ganz reinen Cyanids liegt

[1]) Liebig's Ann. 177, 282.

nach unseren Beobachtungen bei 121—122°, also etwas höher wie der des Hofferichter'schen Produktes (117—119°) [1]).

Amid der Isotrichlorglycerinsäure, $CCl_3 . C(OH)_2 . CO . NH_2$ —. Dieser Körper bildet sich, wie erwähnt, als Zwischenprodukt bei der Behandlung des Cyanids mit Salzsäure und kann leicht in folgender Weise erhalten werden. Zu je 5 g des auf 0° abgekühlten Cyanids fügt man so viel rauchende (bei 0° gesättigte) Salzsäure, dass auf ein Molekül des ersteren zwei Moleküle Wasser vorhanden sind; nach einiger Zeit beginnt das Gemisch, unter lebhafter Entwickelung von Salzsäuredämpfen, zu erstarren und nach etwa 12 Stunden ist es in eine compakte, weisse Krystallmasse, ein Gemenge des Amids mit etwas Trichloressigsäure, umgewandelt. Um letztere zu entfernen, wäscht man das Produkt so lange mit Chloroform, bis dieses nicht mehr sauer reagirt und die Krystalle den Schmelzpunkt 126—127° zeigen; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether und längerem Trocknen über Schwefelsäure ist die Verbindung vollkommen rein. Die Analysen verschiedener Präparate gaben folgende, untereinander und mit der Formel, $C_3Cl_3O_2H_4N$, übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C_3	17.27	17.08	17.22	17.22	pCt.
H_4	1.92	2.12	2.22	2.02	-
Cl_3	51.08	50.95	50.65	50.67	-
N	6.71	6.65	—	—	.

Das Isotrichlorglycerinsäureamid bildet eine weisse, krystallinische Masse, schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol, mässig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Aceton. Aus der langsam verdunstenden ätherischen Lösung krystallisirt es in prachtvollen, wasserhellen, dicken Tafeln, die an der Luft sofort weiss und undurchsichtig werden. Von dem Hofferichter'schen Produkte unterscheidet es sich ferner noch dadurch, dass seine wässrige Lösung neutral reagirt und, mit Alkalicarbonaten zusammengebracht, keine Kohlensäure entwickelt.

Charakteristisch ist namentlich sein Verhalten in der Wärme. Rasch erhitzt schmilzt es bei 126.5—127° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich unmittelbar darauf zersetzt und sich unter Aufschäumen in einen festen, weissen, erst bei 218° schmelzenden Körper verwandelt;

---

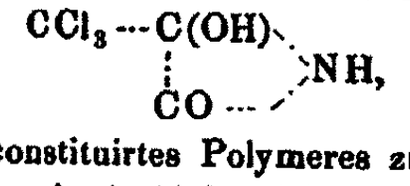
[1]) Nach Hofferichter verwandelt sich das Cyanid an feuchter Luft in eine weisse, krystallinische Masse, die allmälig zerfliesst und dann selbst bei monatelangem Stehen im Exsiccator nicht wieder fest werden soll. Das Letztere ist unrichtig; bei unseren Versuchen erstarrte die Flüssigkeit nach wenigen Tagen stets wieder zu einer Krystallmasse, die sich durch ihren Schmelzpunkt (52°) und ihren Chlorgehalt als Trichloressigsäure erwies.

bei sehr langsamer Steigerung der Temperatur von 100° ab erfolgt diese Umwandlung schon unterhalb des erst angegebenen Schmelzpunktes; der Körper zeigt dann keine vorübergehende Schmelzung, sondern bleibt bis 218° vollständig fest. Es beruht dieses Verhalten darauf, dass das Amid sich in der Wärme unter Abgabe eines Moleküls Wasser in eine Verbindung, $C_3Cl_3O_2H_2N$, umwandelt, die am leichtesten so zu erhalten ist, dass man das Amid längere Zeit (bis zur Gewichtsconstanz) in einem Luftbade auf 90—100° erhitzt. Dasselbe Produkt bildet sich auch beim Erhitzen des Amids mit concentrirter Salzsäure, wobei sich jenes zuerst auflöst, dann aber in Form seines Anhydrids bald wieder abscheidet. Nach einer dieser Methoden dargestellt, bildet der Körper ein weisses, bei 218° schmelzendes Pulver, das sich ziemlich leicht in Aether, schwieriger in Wasser, namentlich salzsäurehaltigem, löst; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, ohne vorher zu schmelzen, in kleinen, glänzenden Blättchen und Prismen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ergiebt sich sowohl aus dem Gewichtsverluste, den das Amid beim Erwärmen erleidet (gef. 8.59 pCt., berechnet für Abgabe eines Moleküls Wasser 8.63 pCt.), wie auch aus folgenden Analysen:

	Berechnet	Gefunden	
C_3	18.90	18.96	19.05 pCt.
H_2	1.05	1.34	1.33 -
Cl_3	55.90	55.90	— -
N	7.35	7.24	— - .

Die Eigenschaften des Körpers, sein hoher Schmelzpunkt und seine Schwerlöslichkeit in Wasser lassen es fraglich erscheinen, ob er das normale Amid der Trichloracetylameisensäure, $CCl_3.CO.CONH_2$, darstellt; eher dürfte er wohl als ein inneres Condensationsprodukt



oder als ein ähnlich constituirtes Polymeres zu betrachten sein. Er entspricht offenbar dem als Amid bezeichneten Derivat des Benzoylcyanids, während das Isotrichlorglycerinsäureamid selbst mit dem früher beschriebenen Amidhydrat, $C_6H_5.C(OH)_2.CONH_2$, correspondirt.

Isotrichlorglycerinsäure [1]), $CCl_3.C(OH)_2.COOH$. — Zur Umwandlung des Amids in die Säure verfuhren wir anfänglich

[1]) Wir behalten die einmal von Schreder eingeführte Bezeichnung bei, obgleich uns der Name nicht ganz glücklich gewählt scheint; sofern man die Säure, $CCl_3.CO.COOH$, als Trichloracetylameisensäure betrachtet, könnte deren Hydrat, $CCl_3.C(OH)_2.COOH$, wohl am zweckmässigsten als Trichloracetylhydratameisensäure bezeichnet werden.

so, dass wir jenes längere Zeit mit Salzsäure von 1.10 specifisches Gewicht auf dem Wasserbade digerirten. Unter diesen Umständen erfolgt indess die Umsetzung sehr langsam, da sich das Amid, nachdem es sich anfangs gelöst hat, bald wieder als Anhydrid abscheidet, welch' letzteres gegen Salzsäure sehr beständig und nur durch tagelang fortgesetztes Digeriren mit immer neuen Mengen Säure allmälig in Lösung zu bringen ist. Selbst dann noch zeigte sich die mit Aether extrahirte Säure durch kleine, aber schwer zu entfernende Beimengungen des Amids verunreinigt (verschiedene Stickstoffbestimmungen ergaben 0.3—0.5 pCt. Stickstoff). Leichter und reiner erhält man die Säure in der Weise, dass man das Amid mit dem 6—8fachen Gewichte Salzsäure von 1.16 specifischem Gewicht in Röhren einschliesst und so lange auf 100° erwärmt, bis sich das anfänglich abgeschiedene Amidanhydrid grösstentheils wieder gelöst hat; man lässt erkalten, saugt von dem auskrystallisirten Salmiak ab und schüttelt die Säure mit Aether aus. Durch nochmaliges Erhitzen mit etwas Salzsäure und schliessliches Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform lassen sich die letzten Spuren beigemengten Amids leicht entfernen; aus der erhaltenen Chloroformlösung scheidet sich die Säure vollkommen rein in kleinen, weissen Prismen ab. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende, mit der Formel, $C_3Cl_3H_3O_4$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C_3	17.18	17.28	17.27 pCt.
H_3	1.43	1.44	1.52 -
Cl_3	50.84	50.68	50.70 - .

Die Säure bildet kurze, farblose, an der Luft nicht zerfliessende Prismen, die nach längerem Verweilen über Schwefelsäure scharf bei 102°, lufttrocken meist etwas niedriger schmelzen. In Wasser ist sie in jedem Verhältniss löslich; auch von Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aceton wird sie leicht aufgenommen, während Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sie nur in der Siedehitze lösen; in Petroläther ist sie fast unlöslich. Beim Kochen reducirt sie Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat.

Von ihren Salzen haben wir genauer nur die Baryumverbindung untersucht; die Alkalisalze lassen sich schwer in reinem Zustande erhalten, da selbst bei vorsichtigem Neutralisiren mit Alkalicarbonaten in der Kälte ein Theil der Säure sich in Chloroform und oxalsaures Salz spaltet. Das Baryumsalz erhielten wir durch Sättigen der kalten wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat und Verdunsten des Filtrats im Vacuum als eine in Wasser mässig lösliche, aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse, deren Zusammensetzung (nach längerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure) der Formel $[CCl_3 . C(OH)_2 . CO_2]_2 Ba$ entsprach:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.73	24.59 pCt.

Mit Kali- oder Natronlauge erwärmt, spaltet sich die Säure, genau wie Schreder's Isotrichlorglycerinsäure, in Chloroform und oxalsaures Salz. Durch Bestimmung der gebildeten Oxalsäure konnten wir uns leicht überzeugen, dass diese Spaltung quantitativ nach der Gleichung: $CCl_3 . C(OH)_2 . COOH = CCl_3H + C_2O_4H_2$, verläuft; ein Versuch, bei dem die Oxalsäure als Kalksalz abgeschieden wurde, ergab 43.13 pCt. während sich aus obiger Gleichung 42.95 pCt. berechnen.

Nach alledem scheint uns die Identität unserer Säure mit der von Schreder beschriebenen nicht zweifelhaft; auch die von Hofferichter erhaltene, vermeintliche „Trichloracetylcarbonsäure" war offenbar nichts Anderes wie eine noch unreine Isotrichlorglycerinsäure.

Schliesslich haben wir noch versucht diese Säure durch Oxydation der Trichlormilchsäure zu erhalten, analog der von Zincke[1]) entdeckten Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure aus Mandelsäure. Es gelang uns aber nicht hier mit Bestimmtheit die Bildung des Ketonsäurehydrats nachzuweisen; bei allen unseren Versuchen, mochten wir mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte, oder mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme oxydiren, beobachteten wir das Auftreten reichlicher Mengen Kohlensäure; im ersteren Falle zeigte das mit Aether extrahirte Produkt deutlichen Geruch nach Chloral, wonach es scheint, als ob die Trichlormilchsäure durch Oxydationsmittel zunächst in folgender Weise gespalten wird:

$$CCl_3 . CH(OH) . COOH + O = CCl_3 . CH(OH)_2 + CO_2$$ [2]).

---

466. R. H. C. Nevile u. A. Winther: Ueber aromatische Amidosulfosäuren.

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

Die Erhitzung der Amidokörper mit gewöhnlicher concentrirter, englischer Schwefelsäure ist die einfachste und ausgiebigste Methode zur Darstellung der Klasse der Amidosulfosäuren, die als Hauptmenge bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Amidokörper

---

[1]) Diese Berichte X, 1489.

[2]) Gelegentlich dieser Versuche beobachteten wir ein eigenthümliches Verhalten des Trichlormilchsäureäthers, das wir nicht unerwähnt lassen wollen, da darüber noch keine Angabe vorzuliegen scheint. Der in Wasser bekanntlich unlösliche Aether löst sich nämlich mit grösster Leichtigkeit in verdünnter, kalter Kali- oder Natronlauge und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säuren, selbst durch Einleiten von Kohlensäure, unverändert wieder abgeschieden. Hiernach verhält sich der Aether wie eine schwache Säure, etwa wie ein Phenol, offenbar in Folge des Einflusses, den die benachbarten negativen Atomgruppen CCl_3 und $COOC_2H_5$ auf die Hydroxylgruppe ausüben. Bei längerem Stehen zersetzt sich die alkalische Lösung und giebt dann auf Säurezusatz keine Fällung mehr.

und beim Erhitzen von phenolsulfosauren [1]), oder von äthylschwefelsauren Amidoverbindungen [2]) erhalten werden. Man erhält sie meist unter Bildung nur geringer Mengen von Nebenprodukten. Beim Erhitzen von neutralem schwefelsauren Orthotoluidin auf 180—230° (Temperatur des Bades) erfolgt die Umwandlung nahezu quantitativ nach der Gleichung $(C_7 H_7 NH_2)_2 SO_4 H_2 = C_7 H_6 NH_2 SO_3 H + C_7 H_7 NH_2 + H_2 O$, vorausgesetzt, dass man das gebildete Orthotoluidin möglichst schnell abdestilliren lässt. Befolgt man diese Maassregel nicht, so wird durch die Einwirkung des Toluidins auf die gebildete Amidosäure zugleich ein rother Farbstoff erzeugt. Wendet man statt gleicher Aequivalente auf 1 Molekül Orthotoluidin 1 Molekül gewöhnlicher Schwefelsäure an und erhitzt unter starkem Umrühren auf 200—230°, so wird die Bildung des Farbstoffes nahezu völlig vermieden, nur Wasser verdampft und die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $7 H_7 NH_2 + SO_4 H_2 = C_7 H_6 NH_2 SO_3 H + H_2 O$. Die Operation ist beendet, wenn die anfangs in der Hitze flüssige Masse völlig hart geworden ist. Durch Krystallisation aus Wasser mit Hülfe von wenig Thierkohle wird die Säure leicht rein und in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

Auch secundäre und tertiäre Basen bilden in gleicher Weise Sulfosäuren, doch geht die Umwandlung wenigstens bei Methyl- und Dimethylanilin weit langsamer von Statten und ist eine niedrigere Temperatur (160—190°) dabei einzuhalten.

Saures schwefelsaures Anilin liefert Paraamidobenzolsulfosäure, Sulfanilsäure (das entsprechende Brombenzilsulfochlorid schmolz bei 73—73.5°, das Amid bei 162.4—163.4°).

Wir haben ferner die Anwendbarkeit der Methode bestätigt gefunden bei Paratoluidin, Xylidin und Naphtylamin. Während indess das Anilin in derselben Weise wie das Orthotoluidin sowohl beim Gebrauch von schwefelsaurem Salz, als bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure mit Leichtigkeit in Sulfosäure übergeführt wird, ist es fast unmöglich, ein Resultat mit dem neutralen Salz von Paratoluidin und Naphtylamin zu erhalten, da diese entweder sich nicht umsetzen oder völlig verkohlt werden. Der Gebrauch von 1 Molekül Schwefelsäure auf 1 Molekül Base ergab dagegen mit wenig Mühe eine gute Ausbeute an den Sulfosäuren des Paratoluidins und Naphtylamins.

Orthoamidotoluolsulfosäure.

Die auf obige Weise dargestellte Säure bildet farblose, feine Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem

---

[1]) L. Pratesi und E. Kopp, diese Berichte IV, 970, 978.
[2]) H. Limpricht, diese Berichte VII, 1849.

weit leichter löslich sind. Sie bildet gut krystallisirende Salze, die meist in Wasser leichter löslich sind als die Säure selbst.

Das Kaliumsalz krystallisirt mit 1 Molekül Wasser in glänzenden Tafeln und Prismen.

Das Natriumsalz krystallisirt in glänzenden Tafeln mit 4 Molekülen Wasser.

Das Baryumsalz bildet Tafeln und Prismen und enthält 7 Moleküle Wasser.

Die farblosen Prismen des Silbersalzes sind ohne Krystallwasser.

Das Bleisalz krystallisirt in farblosen, flachen, langen Krystallen.

Limpricht und Pagel [1]) haben durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Orthotoluidin eine Amidosulfosäure dargestellt und sie als identisch erklärt mit der von Limpricht und Gerver [2]) aus Orthotoluidin und rauchender Schwefelsäure erhaltenen. Sie untersuchten sie auf ihre Constitution und glauben sie mit grosser Wahrscheinlichkeit als Orthoamidotoluolsulfosäure hinstellen zu können, in der die Sulfogruppe die Metastellung zur Amidogruppe hat. Die Identität mit der auf obige Weise von uns dargestellten war vorauszusetzen.

Limpricht und Gerver geben an, dass Brom in der wässrigen Lösung der Säure einen Niederschlag von Tribromtoluidin giebt, der nach Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf bei 112° schmilzt, während Dibromtoluidinsulfosäure in Lösung bleibt. In einer kalten, wässrigen Lösung unserer Amidosulfosäure ruft eine wässrige Lösung von Brom, wenn zu 1 Molekül der Säure nur 1 Molekül Brom zugesetzt wird, kaum eine Fällung hervor. Aus der klaren Lösung krystallisiren beim Verdampfen farblose Prismen von Monobromamidotoluolsulfosäure. Sie ist in Alkohol schwer löslich und bildet gut krystallisirende Salze. Bei weiterem Zusatz von Brom bis zu 2 Molekülen auf je ein Molekül der Amidosäure entsteht sofort ein flockiger Niederschlag und keine Monobrom- oder Dibromamidotoluolsulfosäure bleibt in der Flüssigkeit zurück. Nach 2 oder 3 Destillationen des Niederschlags mit Wasserdampf erhält man die mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz rein. Sie ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus Aether in langen, farblosen Nadeln, die aber Dibromtoluidin und nicht Tribromtoluidin sind und bei 45—46° schmelzen. Dieses ist identisch mit dem aus salzsaurem Orthotoluidin durch Einwirkung von Brom erhaltenen Dibromtoluidin. Nach unserer Abhandlung über die Stellung, die das Brom beim Eintritt in aromatische Amidokörper einnimmt (diese Berichte XIII, 962, Chem. Soc. J. 1880, 429), kann sich überhaupt kein Tribromorthotoluidin auf diese Weise bilden. In dem Kolben bleibt nur eine braune, pechartige

[1]) Diese Berichte VII, 1892; Jahrb. 1874, 701.
[2]) Diese Berichte VI, 1008; Jahrb. 1878, 672.

Masse zurück. Bei weiterer Einwirkung von Brom bis zu 3 Molekülen auf je ein 1 Molekül der Amidosäure wird als Produkt nur eine pechartige Masse erhalten. Eine Dibromamidosulfosäure war nicht aufzufinden.

Auch die Salze der Amidosulfosäure Limpricht's und Gerver's, sowie die einiger ihrer Abkömmlinge wichen theils in Krystallisationsform, theils im Wassergehalt von denen der unserigen ab. Doch legen wir auf diese Verschiedenheiten kein besonderes Gewicht, um so mehr, da wir wenigstens bei einem Salz bei Aenderung des Concentrationsgrades Krystallisationen von verschiedenem Habitus und verschiedenem Wassergehalt beobachteten. Wir mussten daher unsere Säure für eine von jener verschiedene, neue Orthoamidotoluolsulfosäure halten. — Wir suchten ihre Constitution durch Vergleichung des entsprechenden Orthobromtoluolsulfochlorids und Toluolsulfochlorids und ihrer Amide mit den schon bekannten zu ermitteln. Wir stellten zu diesem Zwecke die Diazoverbindung durch Einleiten von salpetriger Säure in die kalt gesättigte wässerige Lösung der Amidotoluolsulfosäure dar. Die Orthodiazotoluolsulfosäure fällt alsbald in weissen, verfilzten Nadeln aus. Wird die salpetrige Säure nur so lange eingeleitet, bis ein dicker Brei entstanden ist, so kann sie leicht in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden. Bei länger fortgesetzter Einwirkung von salpetriger Säure wird sie in der gebildeten Salpetersäure leicht gelöst. Die Diazoverbindung ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich, unlöslich in Alkohol. Aus der Diazotoluolsulfosäure erhielten wir die Bromtoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Sie bildet sehr leicht lösliche Blättchen. Das Baryumsalz krystallisirt aus concentrirter, wässeriger Lösung in Blättchen ohne Krystallwasser, aus verdünnterer in Warzen mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser. Es ist nicht leicht löslich in Wasser.

Das bromtoluolsulfosaure Kalium bildet beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid ein Orthobromtoluolsulfochlorid, das, aus Aether krystallisirt, bei 55.6—56.6° schmilzt und mit Ammoniak in ein Amid vom Schmelzpunkt 146.3—147.2° übergeht. Limpricht und Gerver erklären ihr Chlorid für syrupförmig, ihr Amid schmilzt bei 156—157°. Limpricht und Pagel finden für ihr Chlorid den Schmelzpunkt 53°, für das Amid 134—137°.

Die Toluolsulfosäure, erhalten aus Diazotoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck, oder durch Reduktion der Bromtoluolsulfosäure mit Natriumamalgam, liefert ein flüssiges Chlorid und dieses mit Ammoniak ein bei 106.5—107.5 schmelzendes Amid.

Limpricht und Gerver's Amid schmilzt bei 148°, Limpricht und Pagel's Amid bei 104°. Hübner, Müller, Retschy und

Post[1]) beschreiben ein Orthobrommetasulfochlorid mit dem Schmelzpunkt 52—53°, dessen Amid bei 133—134° schmilzt und das Toluolmetasulfoamid[2]) hat nach ihnen den Schmelzpunkt 91—92°, während ihr Chlorid flüssig ist. H. Beckurts[3]) findet aber später, dass das Toluolmetasulfamid den Schmelzpunkt 104° hat, während er für das Toluolorthosulfamid den Schmelzpunkt 153—154° und für das Toluolparasulfamid 137° findet.

C. Fahlberg bestreitet in diesen Berichten XII, 1048, dass Beckurts Toluolmetasulfosäure unter Händen gehabt habe, und R. Otto (diese Berichte XIII, 1292) zeigt dann, dass Beckurts' Metasulfosäure ein Gemisch von Ortho- und Parasulfosäure gewesen ist. Wenn nicht auch bei unserer Säure ein Gemenge vorlag, so war der Sulfogruppe derselben die Metastellung zur Methylgruppe zu geben und die Amidotoluolsulfosäure hat die Constitution $1.2(NH_2)\,3(SO_3H)$ oder $1.2(NH_2).5(SO_3H)$. Limpricht und Pagel halten für ihre Amidotoluolsulfosäure die Stellung 1.2.3 für die wahrscheinlichere.

Die Stellung 5, oder 3 wird bestätigt durch die leichte Umwandlung der Sulfoverbindung in ein Dibromorthotoluidin (Schmelzpunkt 45—46°), das nicht allein in seinem Schmelzpunkt, sondern auch in dem seiner Derivate, des Dibromtoluols (Schmelzpunkt 39°) und der Nitroverbindungen des Dibromtoluols, mit dem Dibromorthotoluidin übereinstimmt, für das wir in diesen Berichten XIII, 996 die Constitution $1.2.3.5$ ($CH_3 = 1$) bewiesen haben. Da dieses aus der Amidosulfosäure durch die Einwirkung von Brom secundär aus der zuerst gebildeten Bromamidotoluolsulfosäure entsteht, so hat diese das Brom ebenfalls in Metastellung zur Methylgruppe und ihre Constitution ist entweder $1.2.3(Br)\,5(SO_3H)$, oder $1.2.3(SO_3H)\,5.(Br)$.

Das Chlorid der aus ihrer Diazoverbindung durch Erhitzen mit Alkohol erhaltenen Metabromtoluolmetasulfosäure schmilzt bei 52°, das Amid bei 138—139°. Sie zeigt hierin völlige Uebereinstimmung mit der entsprechenden Säure aus der später zu beschreibenden Bromparadiazotoluolsulfosäure.

Beim Erhitzen von Anilin mit englischer Schwefelsäure entsteht nun nur Sulfanilsäure, welche von Limpricht[4]) durch Ueberführung in Terephtalsäure und von Nölting[5]) durch Umwandlung in Paradichlorbenzol (Schmelzpunkt 53°) als Paraverbindung erwiesen worden ist. Es ist daher als wahrscheinlich anzunehmen, dass in der analogen Reaktion mit Orthotoluidin, wo auch nur eine Amidosulfosäure

---

[1]) Jahrb. 1870, 747; 1871, 675; 1872, 594, 595; 1873, 658.
[2]) Jahrb. 1871, 669.
[3]) Jahrb. 1877, 948.
[4]) Diese Berichte VIII, 1065.
[5]) Diese Berichte VIII, 1098.

gebildet wird, die Sulfogruppe die analoge Stelle zur Amidogruppe einnimmt.

Wir haben nun auf verschiedene Weise versucht, die Stellung der Sulfogruppe endgiltig festzustellen, doch meist mit ungünstigem Erfolg.

1) Der Versuch die Sulfogruppe in Orthobromtoluolsulfosäure durch Brom beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid zu ersetzen scheiterte an der zu kräftigen Einwirkung des letzteren auf die Säure.

2) Beim Erhitzen der der Bromamidosulfosäure entsprechenden Monobromorthokresolsulfosäure mit Wasser bildeten sich stets verschiedene Kresole, welche die Identificirung des gebildeten Monobromkresols unsicher machten.

3) Beim Erwärmen von Orthodiazotoluolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht Dinitroorthokresol unter Elimination der Sulfogruppe. In der Hoffnung aus Metabromorthodiazotoluolsulfosäure in analoger Weise ein Metabrommetanitroorthokresol zu erhalten wurden wir ebenfalls getäuscht. Es bildet sich zunächst Dinitroorthokresol (Schmelzpunkt 85—86°) und dann ein bei etwa 200° schmelzendes, höher bromirtes Kresol.

4) In dem Metabromorthotoluidin (Schmelzpunkt 56°) aus Acetorthotoluid und Brom hat das Brom die Parastellung zur Amidogruppe. Beim Erhitzen von Metabromamidotoluolsulfosäure mit Wasser oder Salzsäure auf 160° wird die Sulfogruppe wohl abgespalten, aber das gebildete Monobromtoluidin wird theilweise in das Dibromorthotoluidin 1.2.3.5 (Schmelzpunkt 46°) verwandelt und es wird sowohl ein Monobromtoluidin vom Schmelzpunkt 56°, als auch ein flüssiges Monobromtoluidin erhalten. Gegenversuche mit Monobromorthotoluidin 1.2.5 (Schmelzpunkt 56°) ergaben aber, dass es bei derselben Temperatur durch Wasser oder Salzsäure nicht verändert wird.

Wir versuchten nun das Metabromorthotoluidin 1.2.3 darzustellen, um seine Stabilität beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zu prüfen. Metabrommetaacettoluid wurde nitrirt mittelst einer Mischung von 2 Volumina Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 und 1 Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45, und die Acetylgruppe durch Eintragen in eine heisse Mischung von 2 Volumina Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser entfernt. Das Metabromnitrometatoluidin schmolz nach Destillation mit Wasserdampf bei 87—88°. Das aus diesem erhaltene Bromnitrotoluol destillirte als Oel mit Wasserdämpfen. Es ergab bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein flüssiges Metabromtoluidin, das weder in Kältemischung, noch bei Berührung mit einem Krystall von Bromorthotoluidin 1.2.5 erstarrte und in warmem, salzsäurehaltigen Wasser leicht löslich war. Nach früher angegebenen Gesetzmässigkeiten hat das Bromnitrometatoluidin die Nitrogruppe und folglich das letzterwähnte Metabromtoluidin die Amidogruppe in der Orthostellung zur Methylgruppe. Zur völligen Sicherstellung der Con-

stitution wurde die salzsaure Lösung des Metabromtoluidins mit Brom behandelt. Bei Destillation des Niederschlags mit Wasser wurde ein Produkt erhalten, das bei 46—47° schmolz (Dibromorthotoluidin schmilzt bei 45—46°; Dibromparatoluidin bei 78°). Es ist daher Metabromorthotoluidin und zwar von der Constitution 1.2.3, da es verschieden von Metabromorthotoluidin 1.2.5 ist. — Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 160° während ungefähr 12 Stunden und Destillation des Produkts mit Wasserdampf wurden Krystalle im Destillat erhalten, welche bei 40—47° schmolzen (Dibromorthotoluidin Schmelzpunkt 45—46°). Die saure Flüssigkeit im Kolben gab nach Neutralisation beim Destilliren mit Wasser ein Oel, das beim Stehen theilweise zu farblosen Schuppen erstarrte, die bei 53—55° schmolzen. Metabromorthotoluidin 1.2.5 schmilzt bei 55—56°.

Diese Versuche unter 4) entscheiden die Frage über die Stellung der Sulfogruppe. Sie tritt in Para zur Amidogruppe.

Schmelzende Alkalien führen die Amidotoluolsulfosäure in Orthotoluidin und Schwefelsäure über. Dieselbe Umwandlung erfolgt glatt durch Wasser bei einer Temperatur von 180—200°. Orthotoluidin erzeugt mit der Säure bei 235° den oben erwähnten, rothen Farbstoff. Je 1 Molekül der beiden Substanzen scheint auf einander einzuwirken. Bei Steigerung der Temperatur wird er braun. Er ist in Wasser wenig, in Aether nicht, in Alkohol leicht löslich.

Die Orthodiazotoluolsulfosäure wird beim Kochen mit Wasser in eine Orthokresolsulfosäure verwandelt, welche im Vacuum zu leicht zerfliesslichen Nadeln erstarrt. Wasser entzieht dieser bei 130—145° die Sulfogruppe unter Bildung von Schwefelsäure und Orthokresol (Schmelzpunkt 29.8—30.4°). Erhitzt man Diazotoluolsulfosäure oder Kresolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure (1 Volumen Salpetersäure spec. Gew. 1.360 mit 2—3 Volumen Wasser), so werden diese neben Bildung von Schwefelsäure völlig in Dinitroorthokresol übergeführt. Es scheidet sich als Oel ab, das beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Von concentrirter Salpetersäure (1.360) wird es in der Wärme aufgelöst und beim Kochen zersetzt. Es ist etwas flüchtig mit den Wasserdämpfen und krystallisirt aus Alkohol in langen, starken, gelben Prismen, die bei 85.8° schmelzen. Es hat stark gelb färbende Kraft und bildet mit Basen in Wasser lösliche Salze, die durch ein schönes, tieferes Gelb ausgezeichnet sind. Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in orangerothen Nadeln.

Da bei dieser Reaktion die Sulfogruppe der Kresolsulfosäure durch die Nitrogruppe ersetzt wird, der entsprechenden Diazotoluolsulfosäure aber die Constitution 1.2.5 zukommt, so ist hiermit auch die Stellung wenigstens der einen Nitrogruppe als Meta zur Methyl- und Para zur Hydroxylgruppe bezeichnet. Da nun die Nitrogruppen, wie

Körner [1]) zeigt, zu einander vorzugsweise die Meta- und zu Hydroxyl die Para-, oder Orthostellung nehmen und ebenso die Nitrogruppe zu der Sulfogruppe [2]) die Metastellung einzunehmen geneigt zu sein scheint, so kann als mindestens wahrscheinlich die Stelle 3 für die andere Nitrogruppe aufgestellt werden. Die Constitution des Dinitroorthokresols wäre daher 1 (CH_3) . 2 (OH) . 3 (NO_2) . 5 (NO_2). Hierzu kommt die oben erwähnte Umwandlung von Metabromorthodiazotoluolmetasulfosäure durch Salpetersäure in dasselbe Dinitrokresol.

Paraamidotoluolsulfosäure.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist die Anwendung von 1 Molekül Schwefelsäure auf 1 Molekül Paratoluidin geboten, das Erhitzen von neutralem, schwefelsauren Salz giebt schlechte, oder keine Resultate. Das Gemisch wird auf ungefähr 210—230° erhitzt. Die Umwandlung erfolgt langsamer als beim Orthotoluidin.

Die reine Paraamidotoluolsulfosäure krystallisirt aus Wasser in Nadeln, oder Prismen ohne, oder mit Krystallwasser. Sie ist in Wasser weit weniger löslich als die Orthoamidotoluolsulfosäure. Befindet sich in dieser Säure die Sulfogruppe in der Metastellung zur Methylgruppe, so musste sie dasselbe Toluolsulfamid geben, wie die aus Orthotoluidin dargestellte. Sie wurde zu diesem Zwecke in die Diazo- und Bromtoluolsulfosäure übergeführt, von welch' letzterer das Kaliumsalz durch Natriumamalgam zu toluolsulfosaurem Kalium reducirt wurde. Die Diazoverbindung ist in Wasser leichter löslich als die Orthodiazotoluolsulfosäure; zu ihrer Darstellung muss daher die Amidosulfosäure in Alkohol dem Einflusse der salpetrigen Säure unterworfen werden.

Die Parabromtoluolsulfosäure lieferte ein Chlorid vom Schmelzpunkt 61—62° und ein Amid vom Schmelzpunkt 151.5—152.3°.

Das Toluolsulfochlorid (die Toluolsulfosäure wurde durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol sowohl, als durch Reduktion der aus dieser erhaltenen Bromtoluolsulfosäure erhalten) giebt ein Amid, das bei 106.5—107.5° schmilzt und völlig mit dem aus Orthotoluidin entstehenden übereinstimmt.

H. v. Pechmann [3]), der aus Paratoluidin mit rauchender Schwefelsäure eine Paramidotoluolsulfosäure darstellte, erhält aus dieser ein Toluolsulfosäureamid, das unter 100° schmilzt. Für Parabromtoluolsulfochlorid findet er den Schmelzpunkt 61° und für das Amid 147°. Die Beschreibung der Paratoluidinsulfosäure von Pechmann stimmt auch in anderen Punkten mit der unsrigen nicht überein. Hübner

---

[1]) Gazz. chim. ital. 1874, 305; Jahrb. 1875, 364.
[2]) Jahrb. 1875, 359.
[3]) Jahrb. 1874, 694; diese Berichte VII, 452.

und Retschy [1]) erhielten für Parabromtoluolmetasulfamid den Schmelzpunkt 151.5°.

Dass die Sulfogruppe in der Metastellung zur Methylgruppe sich befindet, wurde ferner dadurch erwiesen, dass bei Einwirkung von 1 Molekül Brom stets neben Monobromamidotoluolsulfosäure, die in Wasser leicht löslich ist, ein Dibromtoluidin vom Schmelzpunkt 73° gebildet wird, welches in ein Dibromtoluol (Schmelzpunkt 39°) übergeführt werden kann, für das wir die Constitution 1 . 3 . 5 ($CH_3 = 1$) gefunden haben [2]). Zwei Moleküle Brom verwandeln die Säure völlig in dieses Dibromparatoluidin. Zudem zeigt die Bromtoluolsulfosäure, aus Bromparadiazotoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck erhalten, vollkommene Uebereinstimmung mit der aus Orthotoluidin in dieser Weise entstehenden. Ihr Chlorid schmilzt bei 51—51.8°, ihr Amid bei 137.5—138.5°. Sie ist daher Metabromtoluolmetasulfosäure.

Wie die Sulfosäure aus Orthotoluidin zersetzt sich auch die Paraamidotoluolsulfosäure beim Erhitzen mit Wasser auf 175—180° in Schwefelsäure und Paratoluidin.

Aus der Diazotoluolsulfosäure wurde durch Kochen mit Wasser die Parakresolsulfosäure erhalten. Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sie sich in Schwefelsäure und Parakresol. Sie bildet wie die Diazosäure beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Dinitroparakresol vom Schmelzpunkt 79—80°. Für die eine Nitrogruppe wird die Stelle 3 durch die Verdrängung der Sulfogruppe festgestellt. Für die andere Nitrogruppe ist die Stellung 5 nach denselben Gründen, wie für Dinitroorthokresol erörtert ist, als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

Bei dem erwähnten Verfahren der Darstellung der Amidosulfosäuren aus den entsprechenden Basen nimmt die Sulfogruppe die Parastellung zur Amidogruppe; ist diese schon durch ein Radikal besetzt, so tritt sie in die Orthostellung.

Amidonaphtylsulfosäure.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt Naphtylamin leicht bei 180—200° in Amidonaphtylsulfosäure, wenn man gleiche Moleküle beider mischt. Anwendung von 2 Molekülen Base giebt sehr unbefriedigende Resultate. Da die Säure selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, so ist die Reinigung nicht in der für die erwähnten Säuren angegebenen Weise vorzunehmen. Sie wurde daher in das sehr leicht lösliche Natriumsalz übergeführt, und dieses entweder zur Trockne verdampft und zur Entfernung von Naphtylamin und einer

---

[1]) Jahrb. 1872, 592, 1873, 656, 659.
[2]) Diese Berichte XIII, 966.

färbenden Substanz mit Alkohol ausgezogen, oder durch Thierkohle, wiederholte Krystallisation und Waschen mit Wasser gereinigt. Die Säure selbst gewinnt man durch Fällung mit Salzsäure. Sie krystallisirt in sehr kleinen, weissen Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Das wasserhaltige Natriumsalz krystallisirt in grossen Tafeln, oder langen, platten Prismen.

Durch Wasser wird sie bei 150 — 160° in Schwefelsäure und Naphtylamin wieder aufgelöst.

Die Diazonaphtylsulfosäure erhält man als ein hellgelbes Pulver, wenn man salpetrige Säure in fein gepulverte Amidosäure, die in Wasser suspendirt ist, einleitet. Da sie in Wasser fast unlöslich ist, so ist die Ausbeute eine theoretische. Die Naphtolsulfosäure kann nicht gut durch Erhitzen der Diazoverbindung mit reinem Wasser erhalten werden, da hierbei zugleich eine schöne, dunkelrothe Farbe entsteht. Die Bildung der Farbe wird aber grossentheils durch Erhitzen mit starker Salzsäure, oder wenig verdünnter Schwefelsäure vermieden. Die rothe Lösung, die man beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhält, liefert beim Erhitzen auf 150—160° α-Naphtol. Wird die Diazoverbindung mit einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so bildet sich leicht α-Naphtol, Schmelzpunkt 94°, welches mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Bei Anwendung einer grossen Menge dieser Mischung und zeitweisem Zusatz des destillirten Wassers, so dass die Temperatur stets zwischen 110 und 120° erhalten wird, kann das α-Naphtol in grösserer Menge und sofort rein erhalten werden.

Wird die Diazoverbindung mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, so bildet sich leicht und in grosser Menge Dinitronaphtol (Schmp. 137 bis 138°). Zur Darstellung kann eine Säure verwendet werden, die aus 1 Volumen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.360 und 4—9 Volumina Wasser besteht.

467. Edvard Hjelt: Einwirkung von Wasser auf Malonsäureester bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 22. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Destillation von nicht vollständig entwässertem Malonsäureester bemerkte ich in dem zwischen 150—190° Uebergehenden den Geruch von Essigäther. Da unter 100° kein Essigäther überging, war zu vermuthen, dass Wasser bei höherer Temperatur auf Malonsäureester zersetzend einwirkt unter Bildung von Essigäther. Diese Reaktion hatte nichts Befremdendes, da ja die Malonsäure leicht Kohlensäure abgiebt, doch ist eine solche direkte Spaltung des Esters meines Wissens noch nicht beobachtet worden.

Auf dem Wasserbade am Rückflusskühler trat keine Zersetzung des Esters ein, aber wenn die Mischung von Wasser und Malonsäureester auf 150° in einem zugeschmolzenen Rohre während einiger Stunden erhitzt wurde, erhielt ich eine klare Lösung und das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Die Lösung roch stark nach Essigäther.

Um die Reaktion genauer zu studiren, wurden 5 g Malonsäureester mit 25 g Wasser auf ungefähr 150° erhitzt. Es entstand eine klare Lösung und beim Oeffnen des Rohres entwich viel Kohlensäure. Die Lösung, welche sauer reagirte, wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und destillirt. Das Destillat roch stark nach Essigäther. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, und das saure Destillat neutralisirt. Mit Silbernitrat schieden sich farblose, biegsame Nadeln ab. Eine Analyse gab für essigsaures Silber stimmende Zahlen.

0.1591 g von dem bei 100° getrocknetem Salze gab 0.1023 g Ag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	64.30 pCt.	64.67 pCt.

Aus dem Rückstand zog Aether etwas Malonsäure aus. Die Krystalle schmolzen bei 132°.

Das erste, nach Essigäther riechende Destillat wurde mit Kaliumhydrat verseift, der Alkohol abgedampft, mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das saure Destillat gab nach Neutralisation beim Versetzen mit Silbernitrat die charakteristischen Krystalle von essigsaurem Silber. (Silbergehalt wurde zu 64.10 pCt. gefunden.)

Dass der Essigäther sich direkt aus dem Malonsäureester bildet und die Essigsäure ein secundäres Produkt ist, ist selbstverständlich, denn Essigäther könnte sich schwerlich in dem grossen Ueberschusse von Wasser aus Essigsäure bilden. Essigäther, mit Wasser auf 150° erhitzt, giebt eine reichliche Menge Essigsäure.

Es ist zu erwarten, dass die substituirten Malonsäureester sich ähnlich verhalten, da die Säuren eben so leicht wie Malonsäure Kohlensäure abspalten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

---

468. Hugo Schiff: Ueber Acetylderivate des Aesculins und Aesculetins.

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (X, 2218) haben Tiemann und Lewy über die Synthese des Umbelliferons Mittheilung gemacht und Reimer und Tiemann (ebend. XII, 993) haben dann nachgewiesen, dass das synthetisch erhaltene Umbelliferon mit dem aus Galbanumharz dar-

gestellten identisch ist. Erstere haben in ihrer Abhandlung bereits darauf hingewiesen, dass die durch Synthese festgestellte Formel des Umbelliferons nöthig erscheinen lasse dessen Beziehungen zum Aesculetin in ganz anderer Weise auszudrücken, als ich dies vor etwa 10 Jahren in einer Abhandlung über die Constitution des Aesculins zu thun versucht hatte. — Seit mehreren Jahren war ich übrigens auch, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, zu der Ueberzeugung gelangt, dass die damals von mir für das Aesculetin entwickelte Constitutionsformel nicht mehr als zulässig betrachtet werden kann. Die Forschungen der letzten 10 Jahre haben gelehrt, das kohlenstoffreichere aromatische Körper beim Behandeln mit Kalihydrat Derivate liefern, worin die durch Kohlenstoff an den Benzolkern gebundenen Seitenketten in gleicher Anzahl vorhanden sind, wie in der der Kalibehandlung unterworfenen Verbindung. Im Aesculetin, welches in solcher Weise Protocatechusäure liefert, wäre also heute nur eine einzige Kohlenstoffseitenkette anzunehmen und die dabei als Oxalsäure austretende Dicarbongruppe wäre in anderer Weise im Aesculetin enthalten zu betrachten.

Von solchen Betrachtungen ausgehend, hatte ich zunächst in meinem früheren Präparat von Acetäsculetin wiederholt durch Magnesia die Acetylmenge direkt zu bestimmen gesucht und gelangte dabei zu Werthen zwischen 43 und 44 pCt. Acetyl, wie sie mich schon früher (Ann. Chem. Pharm. 161, 71) zu der 42.5 pCt. Acetyl verlangenden Formel eines Triacetäsculetins geleitet hatten.

Im Widerspruch hiermit steht nun die letzthin von Liebermann und Knietsch in diesen Berichten (XIII, 1590) gemachte Angabe, dass Acetäsculetin bei Zersetzung mit Schwefelsäure etwa 67 pCt. Aesculetin ergebe, was einem Diacetäsculetin entspricht. Daraufhin habe ich jetzt in demselben älteren Präparat ganz nach der Angabe der genannten Forscher die Aesculetinmenge bestimmt und in der That 66.9 pCt. (berechnet 67.9 pCt.) erhalten. Es kommt mir also zu diesen Widerspruch aufzuklären.

Die scheinbar sich widersprechenden Resultate der in beiden Weisen ausgeführten Bestimmungen würden nur dann eine genügende Erklärung zulassen, wenn das Aesculetin für sich eine in Wasser lösliche Magnesiaverbindung zu bilden vermöchte. Dahin gehende Versuche haben gelehrt, dass dies in der That der Fall ist.

Wird Aesculetin mit Magnesia und Wasser einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht, so entsteht eine tief orangefarbene, schwer filtrirbare Flüssigkeit. Auf dem Filter bleibt neben der überschüssigen Magnesia ein braunes Zersetzungsprodukt des Aesculetins. Das Filtrat auf dem Wasserbade rasch eingedampft, lässt eine gelbbraune Verbindung, welche beim Zersetzen mittelst Salzsäure wieder Aescu-

letin liefert. Bei 120—125° getrocknet, enthielt diese Verbindung in zwei Präparaten 20.8 und 22.6 pCt. MgO.

Diese Werthe entsprechen keiner einfachen Formel; für eine Verbindung $C_9H_6O_4$ MgO würde sich nur 18.4 pCt. MgO berechnen. Es scheint also ein magnesiareicheres Salz beigemengt zu sein, vielleicht Magnesiumglykolat, $Mg(C_2H_3O_3)_2$, welches 23 pCt. MgO enthält. — Hiernach hätten also bei der Zersetzung des Diacetäsculetins mittelst Magnesia nicht zwei, sondern vier Aeq. (2 At.) Magnesia gelöst werden sollen. Wenn in sieben mir vorliegenden Bestimmungen nur nahezu 3 Aeq. gelöst wurden, so liegt dies darin, dass etwa die Hälfte des Aesculetins in zersetzter Form von der überschüssigen Magnesia zurückgehalten wird.

Auch Aesculinlösungen lösen beim Kochen leicht Magnesia auf. Einige Stunden am Rückflusskühler mit überschüssiger Magnesia gekocht, liefert Aesculin eine röthliche Lösung von starker Fluorescenz, welche bei langsamem Abdunsten über Schwefelsäure eine krystallinische Verbindung zurücklässt. Rasch auf dem Wasserbade verdunstet, bleibt eine gelbe, leicht in Wasser lösliche Masse, welche, mit Essigsäure zersetzt, wieder Aesculin auskrystallisiren lässt. Zwei, bei 120° getrocknete Präparate ergaben 5.2 und 5.5 pCt. MgO, entsprechend der Formel MgH_2O_2, $2C_{15}H_{16}O_9$, welche 5.4 pCt. MgO verlangt. — Ist also das Acetäsculin nach Liebermann und Knietsch ein Pentacetylderivat, so sollte dasselbe 3 Atome MgO in Lösung bringen. Meine früheren Bestimmungen ergaben etwa $2\frac{1}{4}$ Atome; aber ich habe jetzt bereits nachgewiesen, dass beim Kochen von Aesculin mit überschüssiger Magnesia und wenig Wasser ein Theil der organischen Verbindung von der Magnesia zurückgehalten wird[1]).

1.134 g Aesculin (Schmelzpunkt 205°) ergaben 1.161 g löslicher, bei 120° getrockneter Magnesiaverbindung = 162.4 pCt., während nach obiger Formel 108.5 pCt. daraus erhalten werden sollte.

Wurde Acetäsculin in viel Wasser gelöst (in etwa 150 Th.) und die Magnesia allmälig in kleinen Portionen eingetragen, bis ein kleiner Ueberschuss davon vorhanden war, so lieferte nach zweistündigem Kochen das Filtrat viel genauere Zahlen, weil in diesem Falle alle oben erwähnten Fehlerquellen auf ein Minimum reducirt waren:

	Acetäsculin	Pyrosphosphat	Magnesia
I.	0.700	0.423	0.1525
II.	0.500	0.309	0.1113
III.	0.477	0.287	0.1034.

[1]) Was das Magnesiumacetat betrifft, so habe ich früher direkt nachgewiesen, dass es von der überschüssigen Magnesia nicht zurückgehalten wird. Andererseits ist Magnesia in der verdünnten Acetatlösung nicht löslicher als in reinem Wasser.

Auf Pentacetäsculin berechnet, entspricht das Mittel aus diesen Werthen ziemlich genau dem Verhältniss von $C_{15}H_{11}Ac_5O_9$ zu 3 MgO.

Das seiner Zeit als Hexabenzoylderivat angesprochene Produkt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Aesculin könnte recht wohl auch als Pentabenzoyläsculin gedeutet werden, da beide, bei gleichem Wasserstoffgehalt, nur 0.9 pCt. Differenz im Kohlenstoffgehalt zeigen.

Das Hauptprodukt der Einwirkung des kochenden Anilins auf Aesculetin wurde allerdings nur als braunes Pulver erhalten, aber die Analysen verschiedener Präparate lassen genügend ersehen, dass zwei Anilinresidua in das Aesculetin eintreten und die Verbindung der Formel $C_9H_6O_4 + 2\,C_6H_7N - 2\,H_2O$ entspricht.

Es wurde gefunden:

							Berechnet
C	75.6	76.4	76.5	76.9	76.7	77.2	76.9 pCt.
H	4.95	5.4	5.5	4.9	4.9	5.1	4.9 -

Vier verschiedene Chloroplatinate gaben Platingehalte, welche der Formel $H_2PtCl_6, 2\,C_{21}H_{16}N_2O_2$ gut entsprechen.

Es wurde erhalten:

					Berechnet
Platin	18.2	18.5	18.66	18.7	18.5 pCt.

Allerdings bin ich heute nicht mehr der Ansicht, dass die beiden Anilinresidua in zwei Gruppen (CHO) eintreten.

Es ist offenbar, dass ich früher, dem gefundenen Magnesiagehalt entsprechend, in den Acetylderivaten des Aesculins und des Aesculetins ein Acetyl zu viel angenommen hatte. Die Widersprüche zwischen den mit verschiedenen analytischen Methoden erhaltenen Resultate sind im Vorstehenden genügend erklärt. Es kommt mir nicht zu auf das einzugehen, was aus der Thatsache, dass Aesculin und Aesculetin Magnesiumsalze und Anilide zu bilden vermögen, heute bezüglich der Constitution jener Körper geschlossen werden kann, da diese Frage gänzlich in das von Liebermann und Knietsch bearbeitete Untersuchungsgebiet gehört.

Florenz, Oktober 1880.

---

469. G. Koelle: Ueber Naphtolderivate.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXXXVIII.]

Naphtoläther einwerthiger Alkoholradikale sind bekannt. Die folgenden Untersuchungen bezwecken die Herstellung von Naphtoläthern mit zweiwerthigen Alkoholradikalen.

An erster Stelle liess ich auf β-Naphtol (6 g), welches mit Natronlauge in geringem Ueberschuss gelöst war, etwa 11 g Methy-

lenjodid unter Zusatz von Alkohol im geschlossenen Rohr einige Stunden lang im Wasserbade einwirken. Nach dem Erkalten fanden sich im Rohr feine, lange Krystalle, die aus Alkohol in leicht zerbrechlichen, seidenglänzenden Nadeln anschiessen, bei 133—134° C. schmelzen, halogenfrei sind und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	I.	II.	Berechnet
C	83.49	83.90 pCt.	84.00 pCt.
H	5.80	5.77 -	5.33 - .

Den berechneten Zahlen liegt die Formel:

$$CH_2 \begin{cases} O\,C_{10}\,H_7 \\ O\,C_{10}\,H_7 \end{cases} = C_{21}\,H_{16}\,O_2$$

zu Grunde, so dass der Körper als Methylen(β)dinaphtyläther anzusprechen ist.

Bei analoger Behandlung von β-Naphtolnatrium mit Aethylenbromid resultirten Krystallisationen, die aus einem in Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Körper bestanden; der letztere ist ebensowenig in Wasser und Aether, etwas besser in Eisessig löslich. Aus 100 g Benzol vermag man circa $\frac{1}{2}$ g der Verbindung umzukrystallisiren. Sie bildet weisse, glänzende Blättchen und schmilzt constant bei 217° C. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Resultate:

	I.	II.	Berechnet
C	84.10	83.84 pCt.	84.08 pCt.
H	6.06	6.07 -	5.73 - ,

welche, wie ein Blick auf die berechneten Werthe zeigt, die vorliegende Verbindung als

$$C_2\,H_4 \begin{cases} O\,C_{10}\,H_7 \\ O\,C_{10}\,H_7 \end{cases} = C_{22}\,H_{18}\,O_2,$$

d. h. als Aethylen(β)dinaphtyläther charakterisiren.

Der gleichzeitig entstandene, in Alkohol lösliche Körper krystallisirt in schönen, zuweilen gefärbten Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren weiss erscheinen und bei 96° schmelzen. Die bei 60—70° und schliesslich über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	57.98 pCt.	57.37 pCt.
H	4.53 -	4.38 -
Br	31.65 -	31.88 - .

wonach eine Verbindung der Formel:

$$C_2\,H_4 \begin{cases} O\,C_{10}\,H_7 \\ Br \end{cases} = C_{12}\,H_{11}\,Br\,O,$$

d. h. Aethylen(β)naphtylbromäther vorliegt.

In der Absicht, das Bromatom der vorstehenden Verbindung durch einen Amidorest zu ersetzen, digerirte ich dieselbe mit überschüssigem,

alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Gefäss 5—6 Stunden bei 100°. Die Masse krystallisirte beim Erkalten und wurde durch Verdunsten auf dem Wasserbade von Alkohol und Ammoniak befreit. Der Rückstand enthielt neben Bromammonium einen in Wasser ziemlich leicht löslichen Körper, dessen wässerige Lösung mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wurde; nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine amorphe Masse zurück, die sich zum grössten Theil in warmer, verdünnter Salzsäure löste und daraus in sternförmig vereinten Nadeln krystallisirte; selbige zeigten über Schwefelsäure getrocknet, einen Chlorgehalt von:

I.	II.
14.30 pCt.	14.42 pCt.,

welcher einem Salze von folgender Constitution entsprechen würde,

$$C_2H_4\begin{cases}O\,C_{10}H_7\\NH_2\end{cases}.ClH + H_2O;$$

aus dieser Formel berechnet sich ein Gehalt von 14.70 pCt. Cl.

Die Substanz bei 100° zu trocknen, ist unstatthaft, da bei dieser Temperatur auch Salzsäure zu entweichen scheint. Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid lange, häufig zu radialfaserigen Massen vereinte Nadeln, deren Platingehalt sich ergab zu:

I.	II.
24.88 pCt.	24.84 pCt.,

berechnet für $\left[C_2H_4\begin{cases}O\,C_{10}H_7\\NH_2\end{cases}.ClH\right]_2 PtCl_4$; Pt = 25.10 pCt.

In weiterer Uebereinstimmung hiermit wurde gefunden:

	I.	Berechnet
C	36.87 pCt.	36.62 pCt.
H	3.36 -	3.56 -

Die im vorliegenden Platinsalz enthaltene Basis, die als Aethylen-(β)naphtylamidoäther zu bezeichnen wäre, $NH_2.C_2H_4.OC_{10}H_7$, liess sich noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten.

Weiterhin unterwarf ich den Bromäther der Einwirkung des Anilins; schon bei der Siedetemperatur dieser Base findet nach kurzer Zeit offenbar unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure eine Reaktion statt. Die resultirende Masse erstarrt, in Alkohol ausgegossen und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kugelförmig angeordnete Blättchen, die längere Zeit bei 40—50° und schliesslich, über Schwefelsäure getrocknet, bei 75° C. schmelzen. Die Substanz ist eine Basis, insofern sie mit Säuren, z. B. Salz- oder Salpetersäure mehr oder minder gut krystallisirende Salze bildet. Die freie Basis ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	82.01 pCt.	82.13 pCt.
H	6.94 -	6.46 - ,

kann mithin als:

Aethylen(β)naphtylanilidoäther $C_2H_4<^{OC_{10}H_7}_{NHC_6H_5}$

bezeichnet werden.

Das α-Naphtol scheint etwas schwieriger zu reagiren, als die β-Verbindung, dennoch gelingt es bei analoger Behandlung mit Aethylenbromid einen Körper zu erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol in schönen, weissen Krystallblättchen anschiesst, nach dem Trocknen jedoch etwas grau wird, und dessen Schmelzpunkt bei 125—126° liegt. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	84.06 pCt.	84.08 pCt.
H	5.65 -	5.73 - ,

so dass die neue Verbindung als Aethylen(α)dinaphtyläther aufgefasst werden muss, von gleicher Zusammensetzung, wie die β-Verbindung: $C_2H_4<^{O\,C_{10}H_7}_{O\,C_{10}H_7}$.

Ich hoffe in einiger Zeit weitere Mittheilungen machen zu können.

---

470. Peter Griess: Ueber β-Naphtoldisulfosäuren und Dioxynaphtalindisulfosäure.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Die nachstehende Untersuchung habe ich schon vor längerer Zeit, ja zum Theil schon vor einigen Jahren, und zwar vorzugsweise aus technischen Rücksichten ausgeführt. Ich veröffentliche dieselbe jetzt — so unvollständig sie auch sein mag —, weil ich in Erfahrung gebracht habe, dass die Bearbeitung dieser Säuren auch von anderer Seite in Angriff genommen worden ist.

I. β-Naphtoldisulfosäuren.

Soweit meine Versuche reichen, sind nur zwei isomere β-Naphtoldisulfosäuren darstellbar, und zwar bilden sich dieselben stets, wenn β-Naphtol mit der zwei- bis dreifachen Menge gewöhnlicher starker, oder besser rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 100—110° so lange behandelt wird, bis sich in der entstandenen, braunen Lösung kein unverändertes β-Naphtol mehr nachweisen lässt. Selbstverständlich geht der Bildung der β-Naphtoldisulfosäuren diejenige der β-Naphtolmonosulfosäure [1]) voraus, und hat man bei der Reaktion die

[1]) Diese Säure ist bereits von Schaeffer beschrieben worden. Ann. Chem. Pharm. 152, 296.

Temperatur nur wenig über 100° steigen lassen, so kann letztere sogar noch in überwiegender Menge in dem Produkte der Einwirkung enthalten sein. Die Trennung aller dieser Säuren von einander gründet sich auf die sehr ungleiche Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Wasser und lässt sich in folgender Weise ausführen. Das rohe, viel überschüssige Schwefelsäure enthaltende Gemisch derselben wird mit einer hinreichend grossen Menge Wasser verdünnt, dann kochend heiss mit kohlensaurem Baryum gesättigt und filtrirt, worauf sich beim Erkalten das naphtolmonosulfosaure Baryum in weissen, glänzenden Blättchen ausscheidet, während die Baryumsalze der beiden β-Naphtoldisulfosäuren in Lösung verbleiben. Zur Entfernung des ersteren wird nun wiederum filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle möglichst entfärbt und dann soweit eingedampft, bis es beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt, die aber nach und nach krystallinisch wird und ein Gemisch der Baryumsalze der beiden β-Naphtoldisulfosäuren darstellt. Es ist zweckmässig, die Trennung dieses Gemisches erst dann zu unternehmen, nachdem dessen Krystallisation möglichst weit fortgeschritten ist. Behandelt man dann dasselbe mit einer nicht zu grossen Menge von kaltem Wasser, so bleibt das eine der beiden Salze zum grössten Theile ungelöst und kann nach dem Abfiltriren durch Umkrystallisiren rein erhalten werden, während das andere mit der grössten Leichtigkeit von dem Wasser aufgenommen wird. Es ist einigermaassen langwierig das letztere Salz krystallisirt zu bekommen, indem mitunter Wochen darüber vergehen, bis die beim Eindampfen seiner Lösung sich bildende Gallerte den festen Zustand annimmt. Ist dieses aber endlich geschehen, und wird dann das Salz tüchtig zwischen Fliesspapier gepresst, so lässt es sich hernach ebenfalls ohne besondere Schwierigkeit durch öfteres Umkrystallisiren vollständig rein gewinnen. Ich möchte die Disulfosäure, welche dem schwer löslichen Baryumsalze entspricht, als β-Naphtol-α-disulfosäure und diejenige des leicht löslichen Salzes als β-Naphtol-β-disulfosäure bezeichnen.

1) β-Naphtol-α-disulfosäure, $C_{10}H_5(OH)(SHO_3)_2$.

Sie wird dargestellt, indem man aus einer wässrigen Lösung ihres Baryumsalzes das Baryum genau durch Schwefelsäure ausfällt, darauf filtrirt und dann das Filtrat nahezu zur Trockene eindampft, worauf sie beim Erkalten im Exsiccator in weissen, seideglänzenden, an der Luft zerfliesslichen Nadeln anschiesst. Auch in Alkohol ist dieselbe sehr leicht löslich, ganz unlöslich dagegen in Aether. Sie hat einen stark sauren Geschmack und erleidet, wenn man sie einer höheren Temperatur aussetzt, eine vollständige Verkohlung.

β-Naphtol-α-disulfosaures Baryum,
$C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2, Ba + 6H_2O$.

Wie bereits oben erwähnt, schiesst es in nadelförmigen Krystallen an. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem und fast unlöslich in Alkohol.

0.510 g, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 190° = 0.101 g Wasser.

0.409 g, bei 190° getrocknet, gaben 0.214 g schwefelsaures Baryum.

	Obige Formel verlangt	Gefunden
$6H_2O$	19.75 pCt.	19.80 pCt.
Ba	31.21 -	30.77 -

Natriumsalz. Dasselbe wurde durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Natrium dargestellt. Es krystallisirt in der Regel in zeisiggrünen, traubenförmig vereinigten Warzen, die ihrerseits wieder aus sehr kleinen Nädelchen zusammengesetzt sind. Schon von kaltem Wasser wird es sehr leicht aufgenommen, wogegen es in Alkohol, auch selbst in sehr verdünntem, nur sehr wenig löslich ist. Analysirt habe ich dasselbe nicht. Versetzt man seine wässrige Lösung, oder auch die des zuvor beschriebenen Salzes, mit basisch essigsaurem Blei, so entsteht ein weisser Niederschlag; salpetersaures Silber dagegen bewirkt keine Fällung.

2) β-Naphtol-β-disulfosäure, $C_{10}H_5(OH)(SHO_3)_2$.

Sie wird aus ihrem Baryumsalze genau wie die zuvor beschriebene Säure abgeschieden. Auch in allen anderen Eigenschaften stimmt sie mit der α-β-Säure fast vollständig überein, es sei denn, dass die seideglänzenden Nadeln derselben noch leichter an der Luft zerfliesslich sind, als diejenigen der letzteren Verbindung.

β-Naphtol-β-disulfosaures Baryum,
$C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2, Ba + 8H_2O$.

Dasselbe krystallisirt in sehr kleinen, weissen Prismen, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie schon von kaltem Wasser mit der allergrössten Leichtigkeit aufgenommen werden. Alkohol, selbst sehr verdünnter, löst sie dagegen nur sehr schwer.

0.551 g, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 160° 0.135 g Wasser.

0.3435 g, bei 160° getrocknet, gaben 0.179 g schwefelsaures Baryum.

	Obige Formel verlangt	Gefunden
$8H_2O$	24.70 pCt.	24.50 pCt.
Ba	31.21 -	30.64 -

Natriumsalz. Es krystallisirt in weissen, scharf ausgebildeten, rhombischen Täfelchen, oder Prismen, die ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich sind, ausserdem aber auch von verdünntem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen werden; in welch' letzterer Beziehung sie von dem entsprechenden α-β-Salz sehr charakteristisch verschieden sind. Basisch essigsaures Blei bewirkt in seinen Lösungen ebenfalls einen Niederschlag.

Bemerken möchte ich hier noch, dass sowohl die Salze der α-β-Säure, als auch diejenige der β-β-Säure in wässriger Lösung eine blaugrüne Fluorescenz zeigen, die auf Zusatz von Ammoniak bedeutend verstärkt wird.

Ein besonders wichtiges Verhalten zeigen die beiden β-Naphtoldisulfosäuren den Diazoverbindungen gegenüber, indem sie sich damit zu zum Theil sehr schönen und werthvollen Farbstoffen vereinigen, deren technische Verwerthung bekanntlich der Firma Meister, Lucius & Brüning patentirt wurde, obwohl zu bemerken ist, dass auf die Verwendung dieser Säuren oder doch eines Gemisches derselben zu gleichem Zwecke früher schon mehrfach von anderer Seite hingewiesen worden war [1]). Interessant ist es noch, dass diese Azofarbstoffe sich bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften sehr abweichend zeigen, je nachdem sie vermittelst der α-β- oder β-β-Säure erhalten wurden. Während nämlich aus der ersteren Säure meist tiefroth- oder violettfärbende Farbstoffe entstehen, liefert die zweite Säure solche, die vorzugsweise orangene oder hellrothe Farbentöne erzeugen. Es ist den HH. Meister, Lucius & Brüning zuzuschreiben, diesen auch praktisch wichtigen Unterschied beider β-Naphtoldisulfosäuren zuerst erkannt zu haben, vorausgesetzt natürlich, dass die technischen Produkte, deren Natriumverbindungen sie in ihrem Patente als R und G unterscheiden und auf welche sich ihre Beobachtungen beziehen, wirklich der von mir beschriebenen α-β- und β-β-Säure entsprechen.

II. Dioxynaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_4(OH)_2(SHO_3)_2$.

Die Darstellung dieser Säure geschieht durch Erwärmen einer Mischung von 1 Theil Dioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OH)_2$ [2]), und 2 Theilen englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Nachdem alles Dioxynaphtalin verschwunden ist, wird die entstandene, tiefbraune Lösung mit sehr viel Wasser vermischt, kochend heiss mit kohlensaurem Ba-

---

[1]) Von mir in meinem englischen Patente vom 4. Oktober 1877 und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, in ihrem Reichspatent vom 12. März 1878. Das bezügliche Meister, Lucius & Brüning'sche Reichspatent datirt vom 24. April 1878.

[2]) Nach Darmstädter und Wichelhaus dargestellt. Ann. Chem. Pharm. 152, 306. Die zu meinem Versuche nöthige Quantität verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Caro.

ryum neutralisirt, filtrirt und das Filtrat dann bis zur Krystallbildung eingedampft. Nach 12stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle des Dioxynaphtalindisulfosauren Baryums von der Mutterlauge getrennt und dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von Thierkohle gereinigt. Die Dioxynaphtalindisulfosäure wird im freien Zustande gewonnen, wenn man dieses Baryumsalz mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums und genügendem Eindampfen der Lösung schiesst sie beim Erkalten in weissen Nadeln, oder Blättchen an. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber an feuchter Luft nicht zerfliesslich.

Baryumsalz, $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2$, Ba + $2H_2O$.

Wie oben dargestellt, bildet es weisse, sehr kleine Körnchen oder mikroskopische Blättchen, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind. Salzsäure zeigt keine Einwirkung darauf.

0.319 g, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 160° 0.025 g Wasser.

0.294 g, bei 160° getrocknet, gaben 0.151 g schwefelsaures Baryum.

	Obige Formel verlangt	Gefunden
$2H_2O$	7.33 pCt.	7.84 pCt.
Ba	30.11 -	30.20 -

Auch die Dioxynaphtalindisulfosäure liefert mit Diazoverbindungen bemerkenswerthe, gelbe, rothe und violette Farbstoffe, welche jedoch in der Regel nicht ganz so schön sind, als diejenigen, welche vermittelst der β-Naphtalindisulfosäuren erhalten werden. Berücksichtigt man ferner noch, dass das Dioxynaphtalin und folglich auch seine Disulfosäure einigermaassen schwierig in grossen Quantitäten darstellbar sind, so dürfte für diesen Farbstoff kaum eine grosse technische Verwendung in Aussicht stehen.

---

471. J. Zimmermann: Azoverbindungen des Paramononitrodiphenyls.

(Eingegangen am 28. Oktober.)

Azoxydiphenyl.

Die Darstellung des Diphenyls geschah nach der von Berthelot angegebenen Methode; zur Ueberführung desselben in die Mononitroverbindung wurde es in Eisessig, der auf 60—70° erwärmt war, gelöst und durch rauchende Salpetersäure, die mit der gleichen Menge

Eisessig vermischt war, nitrirt [1]). Beim ruhigen Erkalten schieden sich zolllange Nadeln aus, welche allmählich das ganze Gefäss erfüllten und bei auffallendem Lichte prachtvolle Farbenreflexe zeigten; die Krystalle schmolzen, aus Alkohol umkrystallisirt, constant bei 113°.

Das so erhaltene Paramononitrodiphenyl wurde in heissem Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali gekocht. Es schied sich bereits nach wenigen Minuten eine röthliche Krystallmasse aus, die bei weiterm Erhitzen noch vermehrt wurde; sie stellte, abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Eisessig, dem einige Tropfen concentrirter Salpetersäure zur Entfärbung zugesetzt waren, gereinigt, eine bei 205° schmelzende, in Wasser und Alkohol unlösliche, in Eisessig schwer lösliche Verbindung dar, die in schwach gelblich gefärbten, kleinen, glänzenden Schuppen krystallisirt. Eine Analyse führte zu der Formel:

$$C_{24}H_{18}N_2O = \begin{matrix} C_6H_4 \cdots C_6H_5N \\ \vdots \qquad\qquad O. \\ C_6H_4 \cdots C_6H_5N \end{matrix}$$

Es wurden gefunden in 0.22 g Substanz 0.1100 g Wasser, entsprechend 5.45 pCt. Wasserstoff und 0.6620 g Kohlensäure, entsprechend 82.07 pCt. Kohlenstoff.

		Berechnet	Gefunden
C_{24}	288	82.28	82.07
H_{18}	18	5.15	5.45

Hydrazodiphenyl.

Lässt man auf Azoxydiphenyl alkoholisches Schwefelammonium in geschlossenen Röhren bei 100° einwirken, so findet man nach Verlauf mehrerer Stunden nichts mehr vom festen Azoxydiphenyl, der ganze Röhreninhalt bildet eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten von weissen, prachtvoll perlmutterglänzenden Krystallen durchsetzt ist. Abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man den Körper in kleinen, bei 247° schmelzenden Plättchen von starkem Atlasglanz; er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Aether; beim Stehen an der Luft nimmt er allmählich eine braune Färbung an, wie solche bei Hydrazoverbindungen überhaupt des Oefteren beobachtet wurden.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{24}H_{20}N_2.$$

Es ergaben nämlich 0.2092 g Substanz 0.1130 g Wasser, entsprechend 6 pCt. Wasserstoff und 0.6544 g Kohlensäure, entsprechend 85.32 pCt. Kohlenstoff.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdots C_6H_5NH \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ C_6H_4 \cdots C_6H_5NH \end{matrix}$$

[1]) H. Lüddens, diese Berichte VIII, 870.

		Berechnet	Gefunden
C_{24}	288	85.71	85.32
H_{20}	20	5.95	6

Der Gedanke lag nahe, die neue Hydrazoverbindung nach Analogie mit jenen in der Einleitung bereits erwähnten Hydrazoverbindungen in eine dem Benzidin entsprechende Basis überzuführen, welche dann als Diphenyl-Diamidodiphenyl, oder als Diphenyl-Benzidin anzusprechen gewesen wäre:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \cdots C_6H_4NH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4 \cdots C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right\}$$

Aber weder durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure, noch durch Digestion der Hydrazoverbindung mit Säuren im geschlossenen Rohr bis zu 280° konnte die gewünschte Basis erhalten werden; stets wurde die unveränderte Substanz wieder ausgeschieden.

Azodiphenyl.

Die zwischen dem Azoxydiphenyl einerseits und dem Hydrazodiphenyl andererseits theoretisch mögliche Azoverbindung war auf verschiedene Weise zu erhalten. Einmal konnte sie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Nitroverbindung des Diphenyls in ätherischer Lösung entstehen, es konnte ferner die Einwirkung oxydirender Agentien auf die Hydrazoverbindung zum Ziele führen und schliesslich stand zu erwarten, dass analog der Entstehungsweise des Azobenzols aus Hydrazobenzol, welches sich bei der trockenen Destillation geradeauf in Azobenzol und Anilin spaltet, unter denselben Bedingungen Azodiphenyl sich bilden würde. Ich habe alle drei Methoden in Anwendung gebracht und in jedem Falle das gewünschte Produkt isoliren können. Am besten erwies sich jedoch die Methode der Oxydation, und zwar mittels Eisenchlorid. Man löst zweckmässig das Hydrazodiphenyl in heissem Alkohol und fügt eine ebenfalls heisse, alkoholische Lösung von Eisenchlorid hinzu: sofort fällt eine rothe, pulverförmige Substanz; da durch Ferrocyankalium der Ueberschuss des hinzugefügten Eisenchlorids sicher nachgewiesen werden kann, so ist auch der Moment leicht erkannt, in welchem sämmtliches Hydrazodiphenyl in die Azoverbindung übergegangen ist. Der neugebildete Körper wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus reinem Benzol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel er in Form wohlausgebildeter, orangerother Plättchen anschiesst; er ist in Wasser, Alkohol und Eisessig unlöslich, leicht löslich in Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei 249—250°. Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{24}H_{18}N_2.$$

Es ergaben 0.2000 g Substanz 0.1000 g Wasser, entsprechend 5.50 pCt. Wasserstoff und 0.6314 g Kohlensäure, entsprechend 86.10 pCt. Kohlenstoff.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 - C_6H_5N \\ | \quad\quad\quad \| \\ C_6H_4 \cdots C_6H_5N \end{matrix}\right\}.$$

		Berechnet	Gefunden
C_{24}	288	86.23	86.10
H_{18}	18	5.39	5.50.

Die Identität des aus Natriumamalgam und Mononitrodiphenyl, sowie des durch trockne Destillation von Hydrazodiphenyl erhaltenen Azodiphenyls mit dem aus Hydrazodiphenyl und Eisenchlorid dargestellten wurde durch den Schmelzpunkt constatirt. Das bei der Destillation entstehende Amidodiphenyl zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt.

---

472. J. Zimmermann: Derivate des Paraamidodiphenyls (Xenylamins).

(Eingegangen am 28. Oktober.)

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidodiphenyl.

Im Jahre 1873 hatte J. Strackosch die Einwirkung von Schwefelkolenstoff auf Benzidin studirt und dabei einen Sulfoharnstoff erhalten, dem er folgende Constitution zuschrieb:

$$C{=}S{<}^{NH\,.\,C_6H_4}_{NH\,.\,C_6H_4},$$

er liess es aber unentschieden, ob nicht, da man doch die Verschmelzung zweier Benzolgruppen im Benzidinmolekül annehmen müsse, jener einfachern Formel die complexere:

$$C{=}S{<}^{NH\,C_6H_4\,\cdots\,H_4C_6\,NH}_{NH\,C_6H_4\,\cdots\,H_4C_6\,NH}{>}C{=}S$$

zu substituiren sei, da ja beide hinsichtlich ihrer procentischen Zusammensetzung vollkommen identisch sind. Dieser Sulfobenzidinharnstoff, der in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, liefert weder durch Behandlung mit Salzsäure, noch mit Phosphorsäureanhydrid ein Senföl.

Ich habe die Monoamidoverbindung des Diphenyls in derselben Richtung untersucht.

Löst man trocknes Amidodiphenyl in absolutem Alkohol, fügt Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss, sowie zur Beschleunigung der Reaktion einige Cubikcentimeter einer verdünnten Natronlauge hinzu und erhitzt mehrere Stunden am Rückflusskühler, so bemerkt man alsbald eine krystallinische Ausscheidung in der anfangs klaren Flüssigkeit,

während gleichzeitig Schwefelwasserstoff in Strömen entweicht. Man kann die Einwirkung Tage lang andauern lassen, ohne dass es gelänge die Reaktion vollständig zu Ende zu führen. Der neu entstandene Körper wird abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen; die Mutterlauge, etwas eingedampft, setzt noch reichliche Mengen desselben Körpers ab. Versuche die neue Verbindung umzukrystallisiren scheiterten, da sie in fast sämmtlichen Lösungsmitteln unlöslich ist: Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol lösen sie nicht, in heissem Eisessig löst sie sich wenig, ohne indessen daraus zu krystallisiren. Der Körper wurde durch Auskochen mit Alkohol und wiederholtes Auswaschen mit Aether gereinigt; so behandelt stellt er farblose, glänzende Blättchen dar, die bei 228° schmelzen und in Aussehen und Geschmack lebhaft an das Sulfocarbanilid (Diphenylsulfoharnstoff) erinnern.

Di-Diphenylsulfoharnstoff.

Bei der Analyse ergaben 0.21 g Substanz 0.1034 g Wasser, entsprechend 5.44 pCt. Wasserstoff und 0.6044 g Kohlensäure, entsprechend 78.50 pCt. Kohlenstoff.

0.2 g Substanz ergaben bei der Schwefelbestimmung 0.13 g Baryumsulfat, entsprechend 8.70 pCt. Schwefel. Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C{=}S{<}\begin{matrix}NH\,C_6\,H_4\,.\,C_6\,H_5\\ NH\,C_6\,H_4\,.\,C_6\,H_5\end{matrix}\Big\}.$$

	Berechnet		Gefunden
C_{25}	300	78.95	78.50
H_{20}	20	5.26	5.44
S_1	32	8.42	8.70.

Diphenylsenföl.

Destillirt man den Di-Diphenylsulfoharnstoff mit Phosphorsäureanhydrid, so geht erst bei ziemlich gesteigerter Temperatur ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus wasserfreiem Aether, worin die neue Verbindung sehr leicht löslich, umkrystallisirt, stellt dieselbe zolllange, weisse Krystallnadeln dar, die beim Stehen an der Luft sich allmälig gelb färben und einen allen Senfölen charakteristischen Geruch besitzen; der Schmelzpunkt liegt bei 58°.

Bei der Analyse ergaben 0.2120 g Substanz 0.09 g Wasser, entsprechend 4.71 pCt. Wasserstoff und 0.5740 g Kohlensäure, entsprechend 73.83 pCt. Kohlenstoff.

0.2146 g Substanz ergaben bei der Schwefelbestimmung 0.2370 g Baryumsulfat, entsprechend 15.18 pCt. Schwefel. Der Formel

$$S{=}C{=}N{-}C_6\,H_4\,.\,C_6\,H_5$$

entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C_{13}	156	73.93	73.83
H_9	9	4.27	4.71

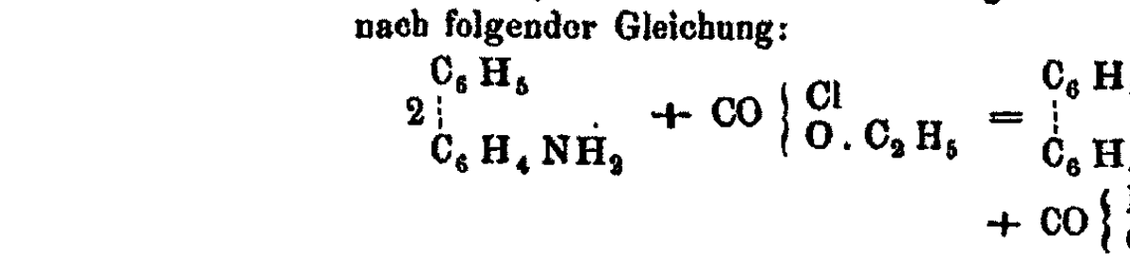
Dieses Senföl ist isomer mit dem von A. W. Hofmann [1]) aus Schwefel und Phenylbenzamid jüngst erhaltenen Benzenylamidophenylmercaptan, einer Basis, welche er ursprünglich aus Phenylsenföl und Benzoylchlorid erhalten hatte und welcher nach den neuesten Untersuchungen die folgende Constitutionsformel zukommt:



Die relativ geringe Ausbeute an Diphenylsenföl gestattete nicht noch einige andere Derivate desselben, wie z. B. das halbgeschwefelte und geschwefelte Urethan, darzustellen.

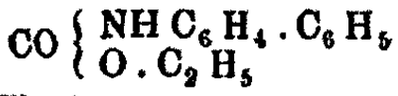
Diphenylurethan.

Löst man Amidodiphenyl in wasserfreiem Aether und fügt tropfenweise Chlorkohlensäureäthyläther hinzu, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Einwirkung statt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Beim Abdampfen des durch Filtriren vom ausgeschiedenen, salzsauren Amidodiphenyl getrennten Aethers bleibt das Diphenylurethan als schwach krystallinische Masse zurück, die, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schleimig erscheint, aus wasserfreiem Aether indessen farblose, bei 110° schmelzende, mikroskopisch kleine Nädelchen, die an der Luft sich bald rothbraun färben, darstellt.

Bei der Analyse wurden gefunden in 0.2440 g Substanz 0.1430 g Wasser, entsprechend 6.43 pCt. Wasserstoff und 0.67 g Kohlensäure, entsprechend 74.87 pCt. Kohlenstoff.

Der Formel  entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	74.69	74.87
H_{15}	15	6.22	6.43

Diphenylcyanat.

Destillirt man das Diphenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid, so geht bei ziemlich gesteigerter Temperatur eine wasserklare, nach

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

Cyanat riechende Flüssigkeit über, die alsbald zu einer Krystallmasse erstarrt.

Es ist zweckmässig nur mit kleinen Mengen des Diphenylurethans zu operiren und einen grossen Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid anzuwenden, um die Ausbeute an Diphenylcyanat entsprechend zu steigern. Es ist mir gleichwohl nicht gelungen, die gewünschte Substanz in solcher Menge zu erhalten, dass ich einige Derivate davon hätte darstellen, oder die Substanz selbst hätte reinigen können. Durch Umkrystallisiren der neuen Verbindung aus Wasser, oder Alkohol wäre dieselbe gewiss in Di-Diphenylharnstoff resp. in Diphenylurethan verwandelt worden; aus wasserfreiem Aether, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in Form kleiner, an der Löft röthlich werdender Nädelchen. Ich habe trotz vielfachen Umkrystallisirens das Produkt nie ganz rein bekommen können und nur annähernde analytische Zahlen erhalten, die jedoch unzweifelhaft auf ein Diphenylcyanat hinweisen.

Phenylphenylenglycocoll.

Das interessante Verhalten der Aminbasen zu halogenmonosubstituirten Essigsäuren liess es wünschenswerth erscheinen, auch das Amidodiphenyl nach dieser Richtung hin zu studiren. Es schien das um so mehr von Interesse, da sich ja das Amidodiphenyl als ein phenylirtes Anilin auffassen lässt und da vor erst kurzer Zeit die Einwirkung eines durch Brom substituirten Anilins des Parabromanilins auf Monochloressigsäure zur Bildung eines Bromphenylglycocolls [1]) geführt hatte.

Bringt man 2 Moleküle Amidodiphenyl mit einem Molekül Monochloressigsäure zusammen (beide in ätherischer Lösung) und digerirt auf dem Wasserbade, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblich gefärbte Krystallmasse von monochloressigsaurem Amidodiphenyl zurück. Fügt man kochendes Wasser hinzu und kocht nur ganz kurze Zeit über freiem Feuer, so scheidet sich, nachdem man heiss filtrirt hat, beim Erkalten eine vollkommen weisse Krystallmasse ab, die, wenn man von reinen Produkten ausgegangen ist, sofort in reinem Zustande erhalten wird. Der neuentstandene Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, woraus er in Form wohlausgebildeter, farbloser Blättchen krystallisirt.

Bei der Analyse wurden gefunden in 0.1880 g Substanz 0.1020 g Wasser, entsprechend 6.01 pCt. Wasserstoff und 0.51 g Kohlensäure, entsprechend 73.98 pCt. Kohlenstoff. Die Formel

$$COOH -- CH_2 NH . C_6 H_4 C_6 H_5$$

verlangt folgende Werthe:

---

[1]) M. Dennstedt, diese Berichte XIII, 236.

		Berechnet	Gefunden
C_{14}	168	74.01	73.98
H_{13}	13	5.73	6.01.

Phenylphenylenglycocolläthyläther.

Erhitzt man zwei Moleküle Amidodiphenyl mit einem Molekül Monochloressigsäureäthyläther, so findet alsbald Einwirkung statt; die ganze Masse erstarrt; zur Reinigung krystallisirt man den gebildeten Körper aus verdünntem Alkohol um, woraus er in Form weisser, bei 95° schmelzender, verfilzter Nadeln krystallisirt. Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Formel des Phenylphenylenglycocolläthyläthers entsprechen.

Es ergaben 0.2100 g Substanz 0.1300 g Wasser, entsprechend 6.86 pCt. Wasserstoff und 0.5800 g Kohlensäure, entsprechend 75.31 pCt. Kohlenstoff. Diese Ergebnisse führen zu der Formel:

$$COO\,C_2\,H_5 \cdots CH_2\,NH\,.\,C_6\,H_4\,.\,C_6\,H_5.$$

		Berechnet	Gefunden
C_{16}	192	75.29	75.31
H_{17}	17	6.67	6.86.

Formylamidodiphenyl.

Nachdem A. W. Hofmann[1]) im Jahre 1866 die zuerst von Gerhardt[2]) aus oxalsaurem Anilin dargestellte Formylverbindung des Anilins, das Formanilid durch einfache Digestion von Ameisensäureäthyläther und Anilin erhalten hatte, hielt ich es für angezeigt zu untersuchen, ob auch das Amidodiphenyl sich analog verhalten würde. Digerirt man Amidodiphenyl mit Ameisensäureäthyläther im geschlossenen Rohr einige Stunden bei 100°, so findet man nach dem Erkalten den Röhreninhalt vollständig erstarrt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck; nach wiederholtem Umkrystallisiren des neugebildeten Körpers aus verdünntem Alkohol, oder aus Wasser, erhält man farblose, mikroskopische Nadeln, die constant bei 172° schmelzen, leicht löslich sind in Aether, schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Wasser.

Die Analyse liess den Körper als Formylamidodiphenyl erkennen.

Es ergaben nämlich 0,2190 g Substanz 0,1160 g Wasser, entsprechend 5.79 pCt. Wasserstoff und 0.6360 g Kohlensäure, entsprechend 79.18 pCt. Kohlenstoff.

$$C_6H_5 \cdots C_6H_4NHHCO.$$

		Berechnet	Gefunden
C_{13}	156	79.19	79.18
H_{11}	11	5.58	5.79

[1]) A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chemie 1866, S. 165, Anm.
[2]) Gerhardt, Traité de chim. organ., Bd. III, S. 89.

Ich habe versucht aus dem Formylamidodiphenyl durch Wasserentziehung mittels anhydrischer Phosphorsäure die Isonitrilverbindung des Diphenyls, entsprechend der Formel

$$C\equiv N - C_6H_4 . C_6H_5$$

darzustellen, bin aber dabei zu keinem positiven Resultate gekommen, obgleich bei der Destillation von Chloroform und alkoholischer Kalilauge mit Amidodiphenyl der für die Isonitrilverbindungen so charakteristische, penetrante Geruch und Geschmack unverkennbar auftraten,

Benzoylamidodiphenyl.

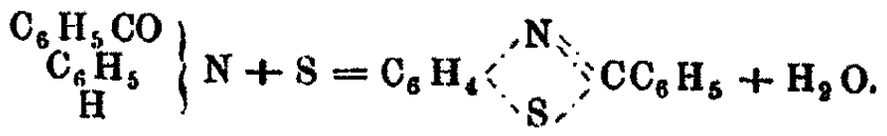
Die Benzoylverbindung des Amidodiphenyls ist zuerst von H. Lüddens[1]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amidodiphenyl dargestellt worden. Ich habe mir diese Verbindung auf gleiche Weise dargestellt und fand die Angaben bestätigt bis auf den Schmelzpunkt, der, zu 226° angegeben, nach meinen Beobachtungen erst bei 230° liegt. Die Analyse stellte die Reinheit der Substanz ausser Zweifel. Es ergaben 0.2070 g Substanz 0.1050 g Wasser, entsprechend 5.60 pCt. Wasserstoff und 0.6330 g Kohlensäure, entsprechend 83.38 pCt. Kohlenstoff. Die Formel

$$C_6H_5 - C_6H_4NH . C_6H_5CO.$$

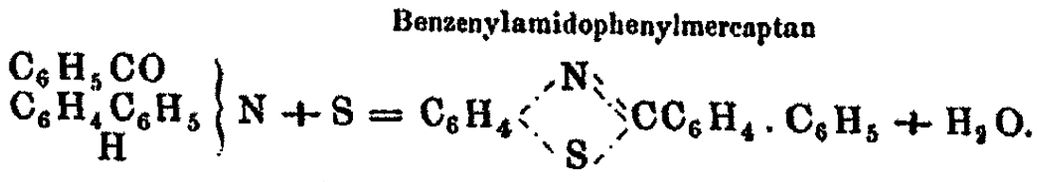
verlangt folgende Zahlen:

		Berechnet	Gefunden
C_{19}	228	83.52	83.38
H_{15}	15	5.49	5.60

H. Lüddens hatte durch Nitriren des Benzoylamidodiphenyls und darauf folgende Reduktion eine Anhydrobase erhalten; meine Absicht war es, analog der von A. W. Hofmann jüngst entdeckten, eigenthümlichen Einwirkung von Schwefel auf Phenylbenzamid, auch die bei der Wechselwirkung zwischen Schwefel und Benzoylamidodiphenyl in Aussicht gestellte Verbindung näher zu untersuchen, um eventuell zu einem phenylirten Benzenylamidophenylmercaptan zu gelangen.



Benzenylamidophenylmercaptan



Phenylbenzenylamidophenylmercaptan

Ich habe in der That ein neues Produkt aus der Schmelze von Benzoylamidodiphenyl mit Schwefel isoliren können, das sich durch

---

[1]) H. Lüddens, diese Berichte VIII, 870.

den Schmelzpunkt (158°) wesentlich vom Ausgangsprodukt unterschied; auch die Abspaltung von Wasser war deutlich wahrnehmbar, doch genügte die Menge der gewonnenen Substanz nicht, um durch die Elementaranalyse den Beweis zu führen, dass sich wirklich das gewünschte Mercaptan gebildet hatte.

473. C. Böttinger: Ueber die Bildungsweise der Uvinsäure (Pyrotritarsäure).

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Oktober.)

Die reichlichste Ausbeute an Uvinsäure [1]) habe ich erhalten, indem ich Brenztraubensäure mit einer gewissen Menge Barythydrat und so viel Wasser versetzte, dass die noch stark saure Flüssigkeit bei 140° sott. Die Uvinsäure ist nicht das einzige Produkt dieser Reaktion, neben derselben werden vielmehr noch Kohlensäure, Essigsäure und Brenzweinsäure erzeugt. Die Bedingungen, unter welchen die Uvinsäure entsteht, sind unverkennbar ähnlich denen, welche bei der Perkin'schen Reaktion obwalten (Aldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsaures Natron) und in Folge dieser von mir erkannten Aehnlichkeit fand ich mich veranlasst mit der Brenztraubensäure die Perkin'sche Reaktion auszuführen. Der Versuch entsprach leider nicht den Erwartungen; aus 30 g Brenztraubensäure hatte ich nur einige Centigramm Uvinsäure [2]) gewonnen. Dieses ungünstige Resultat bedingte der Umstand, dass ich zur Zeit, als ich den Versuch ausführte, die Details der Perkin'schen Reaktion nicht kannte.

Wird das Gemisch von 1 Gewth. Brenztraubensäure, 1 Gewth. trocknem Natriumacetat und 2 Gewth. Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 140° erhitzt, das dunkle Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die gelbgefärbte wässrige Flüssigkeit, auf der viel Oel schwimmt, so lange mit Soda gekocht, bis das Oel verschwunden ist und die Flüssigkeit hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, so erhält man Uvinsäure in reichlicherer Menge (20 pCt. und mehr vom Gewicht der Brenztraubensäure). Ich bemerke noch, dass die Lösung einer Spur Uvinsäure in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine dunkelkirschrothe Farbe [3]) annimmt und dass Chloracetyl bei 100° auf Uvinsäure nicht einwirkt.

München, 25. Oktober 1880.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 172.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 188.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 201, 140.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber Chromsesquioxyd von H. Moissan (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 70—73). Vergl. *diese Berichte* XIII, 1740.

Ueber das Atomgewicht und die wesentlichen Eigenschaften des Berylliums von L. F. Nilson und O. Petterson (*Compt. rend.* 91, 168) ist in *diesen Berichten* (XIII, 1451) mitgetheilt.

Pinner.

Ueber Molekularwärme und Molekularvolumina der seltenen Erden und ihrer Sulfate von L. F. Nilson und O. Petterson (*Compt. rend.* 91, 232) ist in *diesen Berichten* (XIII, 1459) mitgetheilt.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht und einige Salze des Ytterbiums von L. F. Nilson (*Compt. rend.* 91, 56) ist in *diesen Berichten* (XIII, 1430) bereits mitgetheilt.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht und einige charakteristische Salze des Scandiums von L. F. Nilson (*Compt. rend.* 91, 118) ist in *diesen Berichten* (XIII, 1439) mitgetheilt.

Pinner.

Chemische Affinitätsbestimmungen von Wilh. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. 22, 251). Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dass es gewagt ist die Geschwindigkeit von Reaktionen zur Bestimmung der Affinität zu benutzen, da ausser dem Grade der Affinität auch andere schwer zu controlirende Faktoren die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Am wenigsten fand sich die Wechselwirkung zwischen Salzsäure und oxalsaurem Kalk von unbekannten Faktoren abhängig, so dass in diesem Falle wenigstens festgestellt werden konnte, dass bei der Wechselwirkung zwischen festen und flüssigen Körpern ein wirklicher bleibender Gleichgewichtszustand zu erzielen ist. Von oxalsaurem Kalk, $CaC_2O_4 + H_2O$, wurden bei 20° durch $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure constant 7.23 pCt. der der vorhandenen Salzsäure äquivalenten Menge gelöst. Von der ursprünglichen Anordnung der Stoffe ist dieses Gleichgewicht unabhängig. Zwar erhält man beim Zusammenbringen von Oxalsäurelösung und Chlorcalcium bei Gegenwart von Salzsäure anfänglich viel mehr Oxalsäure in Lösung, allein nach Verlauf von 6 Wochen finden sich auch nur 7.23 pCt. der Oxalsäure, welche der vorhandenen Salzsäure entsprechen in Lösung. Erwärmt man das Gemenge von oxalsaurem Kalk und Salzsäure, so löst sich viel mehr Oxalsäure auf, doch stellt sich nach 3—4 Tagen das Gleichgewicht wieder her.

Wendet man den oxalsauren Kalk entwässert an, so befinden sich statt 7.2 pCt. anfänglich 9 pCt. Oxalsäure in Lösung, nach 24 Stunden jedoch findet man ebenfalls 7.2 pCt. Filtrirt man den durch Oxalsäure in Chlorcalcium gebildeten Niederschlag ab und bringt ihn noch feucht in halb normale Salzsäure, so löst sich anfänglich viel mehr Oxalsäure als 7.2 pCt. Erst nach mehreren Wochen tritt das Gleichgewicht ein. In einigen Tagen jedoch kann es hergestellt werden, wenn man die Flüssigkeit erwärmt oder mit entwässertem Kalkoxalat schüttelt. Dies hängt damit zusammen, dass der aus Oxalsäurelösung mit Chlorcalcium soeben gefällte Niederschlag zwischen 2 und 3 Aeq. Krystallwasser enthält, welche erst im Laufe mehrerer Wochen bei gewöhnlicher Temperatur oder in kurzer Zeit beim Kochen bis auf 1 Aeq. verringert werden. Bei anderen Combinationen findet ein bleibendes Gleichgewicht ebenfalls statt, tritt aber erst sehr viel später ein. So wird bei der Umsetzung zwischen $\frac{1}{4}$ normaler Chromsäure und Chlorbaryum ein Gleichgewicht nach 168 Stunden noch nicht erreicht, während es bei $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ normalen Lösungen in 72 Stunden schon eintritt. Myllus.

Ueber die Löslichkeit des Chlors im Wasser von Berthelot (*Compt. rend.* **91**, 191). Das Wasser löst je nach der Dauer des Einleitens und nach der Intensität des Lichts bei derselben Temperatur verschiedene Mengen Chlor; bei 12° löst 1 L Wasser durch Sättigung in einer reinen Chloratmosphäre 4.0 g Chlor, bei langem Einleiten 6.0 g. Die erste Menge (4 g) scheint nach Berthelot der wahren Löslichkeit zu entsprechen, alsdann sollen sich Oxychlorverbindungen, HClO etc. bilden. Auch die Lösungswärme variirt zwischen 1.5—3.77°. In concentrirten Lösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MnCl_2$ ist die Löslichkeit geringer, so für 1 L der Lösungen von $CaCl_2 + 15\,H_2O$ = 2.45 g, $MgCl_2 + 15\,H_2O$ = 2.33 g, $MnCl_2 + 11\,H_2O$ = 2.0 g, und die Löslichkeit wächst mit der Verdünnung dieser Flüssigkeiten. So löst die erwähnte Chlormagnesiumlösung, wenn sie mit dem 10-fachen Vol. Wasser verdünnt wird, bis 5.5 g Chlor aufs Liter. Bei Salzlösungen würden also Sauerstoffverbindungen des Chlors nur in verdünnten Lösungen entstehen können. Anders verhält sich concentrirte Salzsäure. Dieselbe löst viel reichlicher Chlor als reines Wasser, so eine Salzsäure, die ca. 33 pCt. Salzsäure enthält, bis 11 g Chlor, bei verdünnter Salzsäure dagegen nähert sich die Löslichkeit wieder der des reinen Wassers. Die Wärmeentwickelung (für je 35.5 g Chlor) ist bei der Lösung des Chlors in Salzsäure auch viel beträchtlicher, 4.7°, und Berthelot nimmt daher an, dass in diesem Falle die Verbindung HCl_3 entstehe, die nur bei Gegenwart von viel freier Salzsäure existenzfähig sei und erinnert an die Löslichkeit von Brom in Bromwasserstoff, von Jod in Jodwasserstoff, die Polyjodide etc. Pinner.

Ueber die Darstellung des Chlors von Berthelot (*Compt. rend.* 91, 250). Die Natur der bei der Chlorbereitung aus Braunstein und Salzsäure entstehenden, schon von Forchhammer beobachteten braunen Flüssigkeit zu ergründen, hat Berthelot eine Reihe von Versuchen angestellt. Diese Flüssigkeit wird nur durch Kochen entfärbt und lässt bei grosser Verdünnung mit Wasser Mangansuperoxyd fallen (Forchhammer). Eine concentrirte Manganchlorürlösung nimmt bei der Sättigung mit Chlor bei 12° nur 2 g Chlor auf 1 L der Flüssigkeit auf, d. h. etwa halb so viel als 1 L Wasser. Bei sehr anhaltendem Einleiten von Chlor lösen sich bei 19° 3.5 g des Gases, aber bald setzt sich etwas Mangansuperoxyd ab. Noch mehr MnO_2 setzt sich aus dieser Lösung beim Verdünnen derselben mit Wasser und namentlich mit Chlorwasser ab. Andererseits löst sich Mangandioxyd in concentrirter Salzsäure vollständig unter geringer Chlorentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit. Ferner vermag eine concentrirte Manganchlorürlösung, welche mit einem halben Volumen concentrirter Salzsäure vermischt ist, bei 14° 5.9 g Chlor pro Liter aufzulösen und bei dem Verdünnen der sauren Lösung mit dem 10-fachen Volumen Wasser 5.35 g. Im ersten Fall entsteht eine braune Flüssigkeit und auch nach Monaten setzt sich kein MnO_2 ab, im zweiten Fall entsteht anfangs weder Färbung noch Niederschlag, jedoch nach mehreren Wochen scheiden sich Spuren von MnO_2 ab. Im ersteren Fall ist die Wärmeentwickelung bei der Auflösung des Chlors (berechnet auf 35.5 g Chlor) für die ersten 1.57 g = 4.6°, für die darauf fogenden 0.51 g = 3.2° und die letzten 0.24 g = 3.3°, und Hr. Berthelot folgert daraus, dass die braune Lösung leicht zersetzliches perchlorirtes Chlorhydrat des Mangans ($HCl_3 + n MnCl_2$ oder $MnCl_2 + nHCl$) enthalte, welches nur bei Gegenwart von Salzsäure entstehen kann.

Pinner.

Untersuchungen über Ozon von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 91, 228). Verfasser haben den Einfluss der Temperatur und des Druckes bei der Ozonbildung quantitativ bestimmt und in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tension des Sauerstoffs	Tension des Ozons				Gewichtsverhältniss			
	—23°	0°	20°	100°	—23°	0°	20°	100°
760	108.70	82.84	53.96	—	0.214	0.149	0.106	—
380	51.68	38.76	31.54	1.48	0.204	0.152	0.125	0.0117
300	40.20	30.60	22.20	—	0.201	0.1525	0.112	—
225	24.80	22.95	15.52	0.088	0.191	0.153	0.104	0.0118
180	22.30	16.58	10.52	—	0.181	0.137	0.089	—

Es nimmt also bei Verminderung des Druckes, unter welchem der zu ozonisirende Sauerstoff sich befindet, dies Mengenverhältniss des entstehenden Ozons zum Sauerstoff nicht erheblich ab (bei 0° sogar bei Abnahme des Druckes von 760—225 zu). Dagegen ist die Menge des entstehenden Ozons bei 29° nur etwa halb so gross wie bei —23°. Pinner.

Ueber die Dampfdichte des Jods von L. Troost (*Compt. rend.* 91, 54). Hr. Troost hat die Dampfdichte des Jods mit dem von ihm und Sainte Claire-Deville früher benutzten Apparat sowohl bei sehr hoher Temperatur als bei der Temperatur des siedenden Schwefels unter verschiedenem Druck wieder bestimmt und hat dabei folgende Werthe gefunden:

bei 1235° — D = 5.82, bei 1241 — D = 5.71, bei 1250 — D = 5.65, bei der Temperatur des siedenden Schwefels bei dem Druck von 768^{mm} D = 8.70, von 67.2^{mm} D = 8.20, von 48.6^{mm} D = 7.75, von 48.57^{mm} D = 7.76, von 34.52^{mm} D = 7.35. Es wird also die normale Dichte des Joddampfs (8.8) auch verringert bei verhältnissmässig niederer Temperatur, wenn der Druck sehr klein wird und Hr. Troost glaubt daher, dass weder eine Dissociation des Joddampfes, noch eine Umwandlung des Jods in eine isomere Modifikation anzunehmen sei, sondern lediglich, dass der Ausdehnungscoëfficient des Joddampfes mit der Temperatur und mit dem Druck sich ändert, nicht dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz folgt. Pinner.

Ueber Erbium von P. T. Clève (*Compt. rend.* 91, 381). Hr. Clève hat Erbinerde nahezu im Zustand der Reinheit, mit nur Spuren von Thulin- und Holminerde, dargestellt (was früher unter Erbinerde verstanden wurde, war ein Gemenge der drei Erden) und das Atomgewicht des Erbiums zu 166 bestimmt. Das Erbiumoxyd, Er_2O_3, besitzt eine sehr schöne und reine Rosafarbe, die es auch bei starkem Glühen behält, ist langsam in Säuren löslich und hat das specifische Gewicht 8.64. Seine Salze besitzen eine sehr schön intensiv rothe Farbe. Das Nitrat, $Er(NO_3)_6 + 10H_2O$, bildet grosse luftbeständige Krystalle, das Sulfat enthält $7H_2O$, das Kaliumerbiumsulfat, $ErK(SO_4)_2 + 2H_2O$, ist sehr löslich in kaltem Wasser, ebenso das Salz, $ErNH_4.(SO_4)_2 + 4H_2O$. Das Selenit, $Er_2O_3.4SeO_2.5H_2O$, entsteht als krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Alkohol zur Mischung von seleniger Säure und Erbiumnitrat, das Oxalat $Er_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$, scheidet sich aus heisser saurer Lösung in rothen Krystallen aus. Das Formiat ist ein rothes kaum krystallinisches Pulver, das langsam sich in Wasser löst und nach dem Abdampfen der Lösung allmählich aus der syrupdicken Lauge in schönen rothen Krystallen

$Er_2(CHO_2)_6 + 4H_2O$ sich ausscheidet. Das Platocyanat $Er_2Pt_3Cy_{19} + 21H_2O$ bildet rothe Prismen mit violettem und grünem Reflex.

Pinner.

Ueber das Thulium von P. T. Clève (*Compt. rend.* **91**, 328). Hr. Clève hat vor einem Jahre nachgewiesen, dass das frühere Erbium aus 3 Metallen besteht, Erbium, Thulium und Holmium von ihm genannt. Das Thulium, welches in nur geringer Menge in dem Rohmaterial sich befindet, ist weiss, ebenso sind seine Salze ungefärbt; aber deren Lösungen zeigen zwei Absorptionsstreifen, von denen der eine sehr stark und im Roth, der andere sehr breit und im Blau ist. Das Atomgewicht des Thuliums ist ca. 129.6 oder 170.7, je nachdem das Element zwei- oder dreiwerthig angenommen wird.

Pinner.

Die Wirkung des Lichts auf die löslichen Jodide und Umrisse einer neuen aktinometrischen Methode von A. Leeds (*Amer. chem. soc.* 1880, 249 und *Chem. News* 42, 147). Zur Zersetzung von Jodiden durch Säuren im intensivsten Sonnenlicht, wie in der Dunkelheit, ist die Gegenwart von Sauerstoff nothwendig; in geschlossenen Gefässen erfolgt selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 105° weder in verdünnten, noch in concentrirten Lösungen Zersetzung. Eine Ausnahme macht die Salpetersäure, die schon für sich im Sonnenlicht zersetzt wird. In Gegenwart von Sauerstoff erfolgt die Zersetzung im Licht wie im Dunkeln nach der Gleichung: $4MJ + 4HA + O_2 = 4MA + 2H_2O + 2J_2$, worin A ein einwerthiges Säureradikal ist. Die Menge des in Freiheit gesetzten Jods wächst im Licht wie im Dunkeln proportional mit der Concentration und bei gleicher Concentration proportional mit der Zeit, während welcher die Lösung dem Licht ausgesetzt ist. Bei gleicher Lichtintensität und äquivalenten Mengen Säure verhält sich die Wirkung der Salzsäure zu der von $\frac{1}{2}H_2SO_4$ wie 1.45 : 1. Ein bestimmtes Verhältniss scheint auch derselben Säure gegenüber zwischen verschiedenen Metallen in den Jodiden zu bestehen. Ein grosser Theil der Abhandlung ist eine Polemik gegen einen Artikel von Smith in den *Chem. News* 41, 211.

Schotten.

Die bei der Zersetzung äquivalenter Lösungen von Jodiden geltenden Gesetze von A. Leeds (*Amer. chem. soc.* 1880, 270). In Tabellen ist die Wirkung der Schwefelsäure und Salzsäure auf Kalium-, Lithium- und Cadmiumjodid zusammengestellt und zwar bei Sonnenlicht, bei dem viel stärker wirkenden elektrischen und dem viel schwächern Magnesiumlicht: weiter die Beeinträchtigung der Wirkung durch Zusatz von Stärke, die Wirkung organischer Säuren und endlich die Wirkung der Sonnen- und elektrischen Strahlen, nachdem sie durch Absorptionsmedia, wie Ammoniumkupfersulfat, Kaliumchromat und Fuchsin gegangen sind.

Schotten.

Ueber die Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 91, 59). Völlig reine Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf das Platin, dagegen wird das Metall angegriffen, wenn die Säure auch nur geringe Spuren von salpetriger Säure enthält, und um so stärker, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Selbst wenn sie schweflige Säure enthält, wird diese beim Erhitzen ausgetrieben, während die vorhandene salpetrige Säure sich nur wenig beim Kochen der Schwefelsäure vermindert. Eine ursprünglich 94.84procentige Säure wurde auf ein Viertel eingedampft und dadurch auf 98.45 pCt. gebracht. Dieselbe enthielt vor der Concentration 93 Millionstel, nach der Concentration 89 Millionstel N_2O_3 und vermochte noch Platin aufzulösen. Ferner lösten 60 g Säure, welche 0.01 pCt. N_2O_3 enthielten, bei zweistündigem Kochen 2 mg Platin auf. Eine völlige Zerstörung der salpetrigen Säure gelingt nur durch Zusatz von Ammoniumsulfat zur Schwefelsäure, wie Pelouze ihn empfohlen hat. Pinner.

Secundäre Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Natriumhyposulfit von F. Bellamy (*Compt. rend.* 91, 330). Wenn man schwefligsaures Natrium mit löslichem (krystallisirtem) Schwefel kocht, so erhält man ohne jede Nebenerscheinung unterschwefligsaures Natrium. Wenn man aber unlöslichen Schwefel, erhalten durch Ausziehen der Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff, anwendet, so beobachtet man während des Kochens Geruch nach Schwefelwasserstoff und die filtrirte Flüssigkeit fährt während des Erkaltens fort Schwefelwasserstoff auszuhauchen und lässt neben den Hyposulfitkrystallen weissen Schwefel sich ausscheiden. Der amorphe Schwefel löst sich in viel grösserer Menge in kochender Natriumsulfitlösung auf als der krystallisirte. Pinner.

Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Schwefelkohlenstoff von Armand Bertrand und Et. Finot (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 201). Sorgt man beim Vermischen der beiden Componenten für Abkühlung, so erstarrt die Masse zu Krystallen, welche die Eigenschaften des Antimonsulfochlorids (Cloëz) zeigen. Wird gelinde erwärmt, so erhält man Antimontrichlorid und Schwefel (Klein). Die Reaktion verläuft demnach im Sinne folgender Gleichungen:

$$2\,SbCl_5 + CS_2 = 2\,SbCl_3\,S + CCl_4$$
$$2\,SbCl_3\,S = 2\,SbCl_3 + S_2.$$ Gabriel.

Ueber einen Diamantkrystall von H. Baker (*Chem. societ.* 1880, I, 579). Die Messung eines im Besitz des Hrn. Roscoe befindlichen südafrikanischen Diamanten ergiebt durch die gänzliche Abwesenheit tetraëdischer Ecken die holoëdrische Gestalt desselben. Schotten.

Ueber einige höhere Oxyde des Mangans und ihre Hydrate von V. H. Veley (*Chem. societ.* 1880, I, 581). Das durch Einleiten

von Chlor in Manganacetatlösung dargestellte Mangansuperoxyd hat die Zusammensetzung $MnO . 5 MnO_2$ mit wechselnden Mengen Wassers. Im Luftstrom erhitzt beginnt dieses Oxyd bei 140° Sauerstoff zu absorbiren und verwandelt sich in die Verbindung $MnO . 11 MnO_2 . H_2O$. Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom beginnt die Absorption schon bei 100°; es entsteht $MnO . 23 MnO_2 . 2 H_2O$; niemals, auch nicht unter den günstigsten Bedingungen, MnO_2. Schotten.

Ueber Pentathionsäure von T. Takamatsu und W. Smith (*Chem. societ.* 1880, I, 592). Entgegen den Resultaten von Spring (*Ann.* 199, 107) beweisen die Autoren die Existenz der Pentathionsäure in Wackenroder'scher Lösung — hergestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Schwefligesäure und Abfiltriren des Schwefels unter Zusatz von etwas frisch gefälltem Baryumcarbonat. Sie beweisen sie durch direkte Analysen, durch das Verhalten der Säure gegen Alkali und ferner durch die Synthese einer identischen Säure nach der Gleichung:

$$3 PbS_2O_3 + 2 HJ + 2 J_2 = H_2S_5O_6 + 3 PbJ_2 + SO_3.$$

In einer Tabelle werden die Reaktionen der Polythionsäuren nebeneinander gestellt. Schotten.

Ueber die Existenz und die Eigenschaften des Phosphorpentajodids von Frank Hampton (*Chem. News* 42, 180). Eine gewogene Menge Phosphor in Schwefelkohlenstofflösung wurde mit etwas mehr als der zur Bildung von Pentajodid nothwendigen Menge Jod innerhalb einer Atmosphäre von trocknem Stickstoff gemischt, der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Jod bei 45—50° unter Druckverminderung entfernt und das Produkt mit überschüssiger Natronlauge versetzt, während der Apparat mit Eis gekühlt wurde. Aus der Menge der gebildeten Phosphorsäure, phosphorigen und Jodwasserstoffsäure liess sich berechnen, dass ein Gemenge von 80 pCt. PJ_5 und 20 pCt. PJ_3 zersetzt worden war. Demnach besteht zwar ein Phosphorpentajodid, ist aber so unbeständig, dass es bei 50° bereits in Phosphortrijodid und Jod zerfällt. Die zum grössten Theil aus Phosphorpentajodid bestehende Masse hatte das Ansehen dünner, fast schwarzer Prismen, welche sich wesentlich von den aus Schwefelkohlenstoff anschiessenden Jodkrystallen unterschieden. Mylius.

Ueber eine neue isomere Modifikation des Aluminiumhydrats von D. Tommasi (*Compt. rend.* 91, 231). Lässt man durch Ammoniak gefälltes Aluminiumhydrat mit Wasser mehrere Monate in Berührung, so verliert es ohne seine Zusammensetzung zu ändern seine Löslichkeit. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen es erst nach langer Zeit, Essigsäure so gut wie gar nicht, nur concentrirte Schwefelsäure verbindet sich sofort mit ihm. (Dass das Aluminumhydrat beim Aufbewahren unter Wasser allmälig seine Leichtlöslich-

keit in Säuren und Alkalien verliert, ist eine längst bekannte Thatsache.) Pinner.

Ueber die Entstehung grüner beständiger Chromchloridkrystalle von A. Mengeot (*Compt. rend.* 91, 389). Wenn man eine mit Salzsäure versetzte Kaliumbichromatlösung langsam verdunsten lässt, so erhält man schöne tiefviolette Chromchloridkrystalle, daneben kleine grüne Krystalle, die in Wasser löslich sind und ihre grüne Farbe behalten, während sonst die grüne Modifikation der Chromoxydsalze nur bei 100° entsteht, amorph ist und allmälig in die violette Modifikation übergeht. Pinner.

Ueber Wolframborsäure von D. Klein (*Compt. rend.* 91, 415). Wenn man zu einer kochenden alkalischen Wolframsäurelösung Borsäure setzt, so entsteht neben Boraten parawolframsaures Salz. Bei Anwendung von Natronsalz erhält man neben Boraten nur amorphe Massen. Dagegen entstehen bei Anwendung von wolframsaurem Kalium ausser Kaliumboraten verschiedene krystallisirte Salze, von denen bis jetzt nur die in spitzen Krystallen sich abscheidende Verbindung $2K_2O.2H_2O.B_2O_3.9WO_3 + 11H_2O$ analysirt worden ist. Es löst sich in 1.8 Theilen kaltem und in $\frac{1}{3}$—$1\frac{1}{4}$ Theilen heissem Wasser. Pinner.

Ueber Fluorverbindungen des Urans von A. Ditte (*Compt. rend.* 91, 115). Wenn man das grüne Uranoxyd, U_3O_8, mit starker Flusssäure behandelt, so findet namentlich beim Erwärmen auf 50° unter schwacher Wasserstoffentwickelung rasche Einwirkung statt und es scheidet sich ein sehr feines, leichtes, grünes Pulver, UO_2F_2, ab, während aus der gelb gewordenen Lösung bei vorsichtigem Abdampfen die Verbindung $UF_6.8HF$ auskrystallisirt. Dieses Fluorwasserstoff-Uranhexafluorid schmilzt beim Erhitzen im geschlossenen Platintiegel, entwickelt Flusssäure und Spuren der später zu erwähnenden Verbindung UOF_4. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich schnell unter Bildung schwarzer Krystalle von Uranoxydul und von Uranfluorid, UF_6, welches leicht in Wasser löslich ist. Das erwähnte grüne Uranylfluorid, UO_2F_2, welches unter Wasserstoffentwickelung auch durch Erhitzen von Uranoxydul mit concentrirter Flusssäure entsteht, ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heissen verdünnten Säuren, ausser in Schwefelsäure und Königswasser, giebt in kochender Salzsäure gelöst mit Ammoniak einen grünlich braunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat und liefert beim Erhitzen im geschlossenen Tiegel neben schwarzem Uranoxydul ein leichtes, aus gelblich weissen durchsichtigen Nadeln bestehendes Sublimat Uranoxyfluorid, UOF_4, welches sehr leicht mit gelber Farbe in Wasser löslich ist, in der Rothgluth schmilzt, unmittelbar darauf sich verflüchtigt und beim Erhitzen an der Luft sogleich zu Uranoxydul sich zersetzt. Pinner.

Ueber einige Fluorverbindungen des Urans mit den Alkalimetallen von A. Ditte (*Compt. rend.* 91, 166). Durch die Einwirkung eines neutralen Alkalimetallfluorids auf das grüne Uranoxyd, U_3O_8, entstehen schöne unlösliche Krystalle der Formel $UO_2F_2.4MF$. Wenn man zu geschmolzenem und durch etwas Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemachtem Fluorkalium das grüne Uranoxyd setzt, so verwandelt sich dasselbe nach wenigen Augenblicken in gelbe, durchsichtige, sehr glänzende, in Wasser unlösliche Flitter, $UO_2F_2.4KF$, welche reguläre sechsseitige, dünne, auch beim Glühen an der Luft sich nicht verändernde Blätter darstellen, sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren lösen und nach dem Mischen mit Salmiak beim Glühen im Wasserstoffstrom in Uranoxydul und Kaliumchlorid übergehen. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man grünes Uranoxyd in geschmolzenem Fluorwasserstoff-Fluorkalium löst und die Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Wenn man jedoch die Masse mit heissem Wasser behandelt, so löst sich zuerst nur Fluorkalium, während ein gelbes Krystallpulver zurückbleibt, welches dann ebenfalls sich auflöst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz $UOF_4.4KF + \frac{3}{2}H_2O$ oder $+ 3H_2O$ aus. Dieses Salz entsteht auch auf Zusatz von Potasche zur Lösung des grünen Uranoxyds in Flussäure. Aus einer Lösung in Fluorwasserstoff-Fluorkalium scheidet sich das Salz bei $50-60^0$ mit $1H_2O$ aus. In gleicher Weise können erhalten werden die Verbindungen $UO_2F_2.4RbF$, $UO_2F_2.4NaF$, $UO_2F_2.4LiF$ und $UO_2F_2.4TlF$, letzteres wegen der Flüchtigkeit des Fluorthalliums schwierig darstellbar.

Pinner.

Ueber die Zersetzbarkeit des Calomel von Phil. Hoglan (*Chem. News* 42, 178). Die experimentelle Prüfung einer Behauptung von Verne, dass Calomel weder durch Chloride der Alkalimetalle, noch durch organische Säuren in Quecksilberchlorid verwandelt werde, ergab, dass dennoch eine solche Umwandlung, wenn auch in unbedeutendem Maasse, bei Körperwärme stattfindet.

Mylius.

Die Zusammensetzung eines krystallisirten Salzes, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure auf Quecksilber in der Kälte entstanden war, wurde durch Philip Braham (*Chem. News* 42, 163), der Formel $HgHSO_4$ entsprechend gefunden. Dieses saure schwefelsaure Quecksilberoxydul bildet rhombische Prismen, welche nur unter concentrirter Schwefelsäure durchsichtig bleiben, an der Luft aber unter Wasseraufnahme sehr rasch in schwefelsaures Quecksilberoxydul und Schwefelsäure zerfallen.

Mylius.

Ein Vorlesungsversuch von Henry Leffmann (*Chem. News* 42, 118). Statt Wasser durch glühendes Eisen zu zersetzen, kann man einen analogen Versuch bequemer ausführen, indem man Magnesium-

band in einem Verbrennungsrohr über 100° erhitzt, durch Wasserdampf die Luft austreibt und während der Dampf auch ferner durchstreicht, das Band an einem Ende zum Glühen bringt. Das Glühen setzt sich dann von selbst im Dampfstrom fort, während der frei werdende Wasserstoff gesammelt wird. Mylius.

Ueber die Anwendung von Membrandialysatoren zur Gewinnung des Jodes aus den Varech-Säften von J. Pellieux und E. Allary (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 197—201). Die Varechpflanzen können nicht in dem Maasse, wie man sie sammelt, eingeäschert werden, sondern bleiben grösstentheils einige Zeit liegen; während dessen gerathen sie in Gährung, und sondern eine Flüssigkeit ab, die neben organischen Materien beträchtliche Mengen Jodes enthält. Wurde diese Flüssigkeit eingeengt auf 32° B. und schliesslich verascht, so erhielt man bei einem Versuch mit 1 L nur 1.318 g Jod, während eine gleiche Menge der Flüssigkeit dialysirt 9.32 g in dem diffundirten, und 1.109 g Jod in dem nicht diffundirten Antheil aufwies. Die Verfasser verfahren demnach in der Kürze folgendermassen: Die beim Veraschen der Varechpflanzen abziehenden heissen Gase streichen über die in geeigneten Gefässen befindlichen Varechsäfte, welche einerseits concentrirt werden, andererseits die beim Einäschern u. A. verflüchtigten Jodide aufnehmen. Haben die Laugen eine Concentration von 32—40° B. erreicht, so dialysirt man sie und gewinnt krystallisationsfähige Flüssigkeiten, aus denen ohne Calcination Jod abgeschieden werden kann. Die Dialyse verläuft in der Wärme zehnmal so schnell als in der Kälte. Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber das Alkannin von G. Carnelutti und R. Nasini (*Gazz. chim.* X, 383, siehe *diese Berichte* XIII, 1514).

Ueber das Aethylnaphtalin von G. Carnelutti (*Gazz. chim.* X, 388, siehe *diese Berichte* XIII, 1671).

Ueber die Zersetzung von Nitrososulfhydantoin durch Baryt und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure von Maly und Andreasch (*Wien. Akad. Ber.* 81, 234; siehe *diese Berichte* XIII, 601).

Ueber die Verbrennungswärme organischer Verbindungen (Schluss) von C. v. Rechenberg (*Journ. pr. Chem.* N. F. 22, 223). Es muss auf das Original verwiesen werden.

Ueber das Verhalten der Chinaalkaloide gegen übermangansaures Kalium von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Ann. Chem.* 204, 84—118). Verfasser berichten ausführlich über die Er-

gebnisse ihrer Versuche bei der Oxydation der Chinaalkaloide und beschreiben die Pyridintri- und Dicarbonsäure und deren Salze. (vgl. *diese Berichte* X, 936; XII, 158, 1287; XIII, 61, 151.) Pinner.

Untersuchung der Einwirkung des freien Sauerstoffs auf bromhaltige Moleküle, deren Kohlenstoffatome untereinander mehrfach gebunden sind von E. Demole (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 201—207). Die bereits früher (*diese Berichte* XI, 1307) geschilderte Reaktion der Umwandlung von Dibromäthylen, $C_2H_2Br_2$, durch freien Sauerstoff in Bromacetylbromid, $C_2H_2Br_2O$, ist nicht durch intermediäre Bildung von C_2HBr und darnach durch eine Reaktion im Sinne der Gleichung $C_2HBr + HBr + O = C_2H_2Br_2O$ zu erklären, weil sich, wie ein Versuch lehrte, unter den Einwirkungsprodukten von C_2HBr auf Bromwasserstoff und Sauerstoff keine Spur Bromacetylbromid resp. Bromessigsäure nachweisen liess. Die beiden Bromatome des Dibromäthylens werden vielmehr nach des Verfassers Meinung durch ein Sauerstoffatom deplacirt und darnach wieder aufgenommen; einen analogen Fall sieht er in der Bildung von PBr_5 und von PBr_3O beim Durchleiten von Sauerstoff durch PBr_3, indem er folgende Reaktionen annimmt:

$$PBr_3 + O = Br_2 + POBr(?)$$
$$POBr + Br_2 = POBr_3$$
$$PBr_3 + Br_2 = PBr_5.$$

Ein weiteres Beispiel gewährt das Verhalten des Tribromäthylens, C_2HBr_3, an der Luft, indem es Pentabromäthyl, $CHBr_5$, und Dibromessigsäure (neben Wasser) bildet.

Schliesslich wurde folgender Versuch angestellt: Ein langsamer Strom sehr trockener Luft durchstrich 12 Stunden lang einen Kolben mit Dibromäthylen (130 g, Sdp. ca. 90°), welches nicht über 40° warm war, passirte darnach einen aufrechtstehenden Kühler, 2 halb mit Wasser gefüllte Waschflaschen, ein Chlorcaliumrohr, ein mit Kältemischung gekühltes, mit Kölbchen versehenes U-Rohr, endlich ein Gefäss mit Brom. Nach beendigter Operation liessen sich mit dem Brom gegen 50 g $C_2H_2Br_4$ abscheiden; im gekühlten Kölbchen fand sich eine Spur der festen polymeren Verbindung, $C_2H_2Br_2$, im Kolben eine grössere Menge desselben Körpers, neben einem anderen Polymeren, $(C_2H_2Br_2)_n$, vom Siedepunkt 220—230°, ausserdem Bromacetylbromid, Bromessigsäure und Bromwasserstoffsäure. Die Menge der letzteren Säure war im Verhältniss zur Menge der Bromessigsäure grösser als der Gleichung:

$$\underset{\text{Bromacetylbromid}}{C_2H_2Br_2O} + H_2O = C_2H_3BrO_2 + HBr$$

entspricht, so dass das durch Sauerstoff in Freiheit gesetzte Brom nicht bloss auf $C_2H_2Br_2$ und C_2H_2O, sondern auch substituirend auf

den Wasserstoff dieser Körper, d. h. Bromwasserstoffsäure bildend, gewirkt zu haben scheint.

Aus den Versuchen zieht Verfasser folgende Schlüsse: Elektronegative Elemente (Sauerstoff, Chlor, Brom) scheinen, wenn sie auf Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung wirken, die eine Bindung zu lösen: die Halogene werden darnach, insofern sie einwerthig sind, fixirt; der zweiwerthige Sauerstoff dagegen wird nicht aufgenommen, vorausgesetzt, dass der zu erwartende Körper unbeständig wäre, allein in diesem Fall befinden sich die Moleküle mit gelösten Bindungen in einem eigenthümlichen, noch nicht genügend gekannten Zustand, auf welchen im letztbeschriebenen Versuch die überaus grosse Flüchtigkeit der Verbindung $C_2H_2Br_2$ (Bildung der grossen Menge von $C_2H_2Br_4$) und die Entstehung des Polymeren $(C_2H_2Br_2)_n$ sich vielleicht zurückführen lassen werde. Gabriel.

Bemerkungen über die Aetherifikation der Wasserstoffsäuren von A. Villiers (*Compt. rend.* 91, 62). Verfasser stellt eine Reihe theoretischer Betrachtungen über die Resultate seiner früher mitgetheilten Untersuchungen (siehe *diese Berichte* XIII, 1743) an. Pinner.

Ueber die Aetherifikation der Schwefelsäure von A. Villiers (*Compt. rend.* 91, 124). Bei der Aetherifikation der Schwefelsäure, bei welcher sich nur Aethylschwefelsäure bildet, tritt sehr rasch ein Gleichgewicht ein, wobei der Coefficient der Aetherbildung zu einem Maximum ansteigt. Alsdann aber sinkt allmählich und zwar umso schneller, je höher die Temperatur ist, durch Entstehung von Aethyläther, die Menge der zuerst entstandenen Aetherschwefelsäure, bis, nach mehr oder weniger langer Zeit, ein zweites Gleichgewicht, welches unabhängig von der Temperatur ist, sich eingestellt hat. Der Rückgang der Menge entstandener Aetherschwefelsäure wird an folgenden Beispielen ersichtlich:

bei 100° Menge der Aetherschwefelsäure in Procenten:

H_2SO_4 +	$1C_2H_6O$	$2C_2H_6O$	$4C_2H_6O$
Anfangs	59.0	74.6	83.2
nach 15 Min.	58.0	72.0	—
nach 2½ Std.	49.3	64.3	76.0
nach 26 Std.	45.5	46.5	53.9
nach 69 Std.	45.5	45.3	34.1
nach 154 Std.	—	44.1	32.1

bei 100° H_2SO_4 +	C_2H_6O	$+\frac{1}{4}H_2O$	$+\frac{1}{2}H_2O$	$+H_2O$
Anfangs	53.0	84.4	40.0
n. 15 Min.	49.9	—	—
n. 2½ Std.	42.7	39.3	34.1
n. 69 Std.	38.2	35.7	28.0
n. 154 Std.	37.0	33.8	27.5

bei 44° H_2SO_4 +	C_2H_6O	$+\frac{1}{4}H_2O$	$+\frac{1}{2}H_2O$
Anfangs	59.0	53.0	48.4
n. 69 Tag.	48.7	42.1	39.4
n. 142 Tag.	44.5	37.9	36.0
n. 221 Tag.	44.5	37.4	33.6.

Pinner.

Ueber schnelle weingeistige Gährung von J. Boussingault *Compt. rend.* 91, 373). Eine sehr schnelle und vollständige Vergährung des Zuckers wird bewirkt, wenn man die entstehenden Gährungsprodukte, Kohlensäure und Alkohol, so schnell als möglich aus der Gährungsflüssigkeit entfernt. Man erwärmt das Gährgefäss im Wasserbade auf 40° und pumpt die Luft so weit aus, dass die Flüssigkeit kocht. Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, zunächst um die gährungshindernde Kraft des Alkohols einigermassen quantitativ festzutellen. In Weingeist von 25°, der 1 pCt. Zucker enthält, findet bei gewöhnlichem Druck keine Gährung mehr statt, bei 15gradigem Alkohol sind nach 9 Stunden noch 0.72 pCt. Zucker unvergohren gewesen (ursprünglich 1.0 pCt. Zucker), während unter denselben Bedingungen eine wässerige, 1 procentige Zuckerlösung in 6 Stunden völlig vergohren war. Dagegen war ein mit 15 g Hefe und 100 ccm Wasser versetzter Wein (100 ccm), welcher 18.9 g Zucker und 20 ccm Alkohol enthielt, im luftverdünnten Raum in 6 Stunden völlig vergohren. Die Menge Alkohol und Kohlensäure, ebenso die Menge Glycerin ist dieselbe bei der Vacuumgährung, wie bei der Gährung unter gewöhnlichem Druck. Pinner.

Ueber eine Verbindung von Chloralhydrat mit Camphor von P. Cazeneuve und Imbert (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 209—210). Chloralhydrat und Campher, in krystallisirtem Zustande gemischt, verflüssigen sich unter Erkaltung; das entstandene Fluidum ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Aether. Sein Rotationsvermögen ist +44° bei 19°. Durch Wasser, welches schon eine gewisse Menge Chloralhydrats gelöst enthält, wird die Verbindung nicht zersetzt, reines Wasser entzieht ihr das Chloralhydrat. Auch Alkohol zerlegt sie, insofern die verdünnte alkoholische Lösung das Drehungsvermögen des Camphors zeigt, während bei Zusatz von viel Chloralhydrat die Zersetzung nicht stattfindet. Aus diesem optischen Verhalten schliessen die Verfasser, dass eine wirkliche chemische Verbindung vorliegt. Gabriel.

Antwort auf Gautier's Bemerkungen zu Vincent und Delachanal's Notiz über reines Cyanmethyl von C. Vincent und B. Delachanal (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 144—145). Die Verfasser betonen, dass durch ihre Arbeiten auf die beträchtliche Siedepunktserniedrigung der Mischungen von Cyanmethyl und Methylalkohol aufmerksam gemacht worden ist (vgl. *diese Berichte* XIII, 1022).

Hinsichtlich der Eigenschaften des reinen Cyanmethyls wird noch hervorgehoben (im Gegensatz zu früheren Angaben), dass es eine farblose, angenehm zugleich nach Essigäther und nach Alkohol riechende Flüssigkeit darstellt, die auf den Organismus nicht merklich einwirkt, und in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar ist. Gabriel.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Natrium auf Glycerin von Aug. Fernbach (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 146—147). Es entstehen 9—10 pCt. Propylenglycol (vgl. *diese Berichte* XII, 1872). Was die Nebenprodukte anlangt, so liess sich in dem wasserlöslichen Theil derselben Methyl-, Aethyl- und Normalpropylalkohol nachweisen, während in der unter 100° siedendenden Fraktion des wasserunlöslichen Antheils ein Hexylen vorhanden war, welches, insofern es sich mit Chlorwasserstoff zu Hexylenchlorhydrat (Sdp. 115°) vereinigte, als ein Hexylen mit Seitenkette angesprochen wurde.

Gabriel.

Ueber zwei neue Synthesen der Aethylmethyloxyessigsäure von Ed. Böcking (*Ann. Chem.* 204, 14—26). Die von Frankland und Duppa zuerst dargestellte Aethomethoxalsäure, $C_6H_{12}O_3$, (durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Jodäthyl, Jodmethyl und Oxalsäureäther erhalten), wurde aus Aethylmethylketon und aus Aethylmethylessigsäure gewonnen.

Aethylmethylketon, $CH_3.CO.C_2H_5$, wird in das Cyanhydrin übergeführt und dieses verseift, indem man zu einer Mischung des Ketons und etwas mehr als der berechneten Menge Cyankalium erst tropfenweise 1 Mol. rauchende Salzsäure, dann noch 1 Mol. Salzsäure setzt und bis zur Vollendung der Reaktion die Masse erwärmt. Ferner wurde synthetisch dargestellte Valeriansäure durch Erhitzen mit Brom in α-Bromvaleriansäure, diese durch Salzsäure und Weingeist in den bei 184—185° siedenden Bromvaleriansäureäther übergeführt und letzterer durch Kochen mit Soda zersetzt. Nach beiden Methoden dargestellte Oxyvaleriansäure zeigte sich identisch mit der Aethomethoxalsäure, welche bei 66° schmilzt (nach Frankland 63°) und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 170—180° in Valeriansäure übergeführt werden kann.

Pinner.

Ueber octylsubstituirte Acetessigäther und ihre Derivate von Max Guthzeit (*Ann. Chem.* 204, 1—14). Aus Natriumacetessigäther und normalem Octyljodid wurde Octylacetessigäther, $C_{14}H_{26}O_3$, dargestellt. Durch Fällen mit Wasser und Fraktioniren (zuerst im luftverdünnten Raum) gereinigt ist derselbe eine bei 280—282° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9354 bei 18.5°. Bei der Zersetzung desselben mit mässig starker weingeistiger Kalilauge entsteht in vorwiegender Menge Methylnonylketon (Sdp. 224—226°) identisch mit dem bekannten Rautenöl. Dagegen entsteht bei der Zersetzung des Aethers mit sehr concentrirter Lauge die mit der bekannten Caprinsäure identische Decatylsäure.

Durch Vermischen des Aethers mit einer weingeistigen Lösung von Natriumäthylat und Erwärmen der Mischung mit Octyljodid wurde der Dioctylacetessigäther dargestellt, der nach dem Fraktioniren im

Vacuum eine bei 340—342° unzersetzt siedende Flüssigkeit ist. Der Dioctylacetessigäther liefert bei der Verseifung mit mässig starker, weingeistiger Kalilauge in geringer Menge das Dioctylaceton, $CH_3.CO.CH(C_8H_{17})_2$, bei 325—330° siedend. Hauptsächlich entsteht, und namentlich bei Anwendung sehr starker wässeriger Lauge die der Stearinsäure isomere Säure, $C_{18}H_{36}O_2$, Isostearinsäure. Dieselbe ist eine weisse bei 38.5° schmelzende Krystallmasse, ist ziemlich leicht in Weingeist löslich und siedet bei 100 mm Druck bei 270—275°. Ihre Alkalisalze sind wahre Seifen und werden schon durch Wasser unter Trübung etwas zersetzt. Das Baryumsalz ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus Weingeist in verfilzten Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz ist ein weisser, etwas in Weingeist, mehr noch in Aether löslicher Niederschlag. Der Aethyläther ist flüssig und siedet bei 100 mm Druck bei 275—280°. Pluner.

Ueber Dibutyllactinsäure und ein Polymeres der Methacrylsäure von L. Balbiano und A. Testa (*Gazz. chim.* X, 373). Die mit Salzäure übersättigte Lösung des Produktes der Einwirkung von Alkalien auf Chlorisobuttersäureäther hatte auf Zusatz von Aether einen amorphen Niederschlag gegeben (*diese Berichte* XI, 1693), in welchem Dibutyllactinsäure entdeckt worden war. Neben dieser wurde jetzt eine in Wasser weniger leicht lösliche Säure aufgefunden, welche sich schwer von der Dibutyllactinsäure trennen lässt. Allem Anschein nach ist sie ein Polymeres der Methacrylsäure, wenn auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften von den von Engelhorn beschriebenen (*diese Berichte* XIII, 433) etwas verschieden sind. Sie bildet sich namentlich dann, wenn der Aether durch einen grossen Ueberschuss sehr concentrirter Kalilauge zersetzt wird. Mylius.

Ueber die Einwirkung des Kalihydrats auf Chlorisobuttersäureäthyläther von Andreas Testa (*Gazz. chim.* X, 377). Unter den Produkten der Einwirkung von Kalilauge auf Chlorisobuttersäureäther hatte Balbiano (*diese Berichte* XI, 1693) ausser der hauptsächlich entstandenen Oxyisobuttersäure eine in sehr geringer Menge entstehende bei —10° flüssig bleibende Säure gefunden, welche sich fähig zeigte, Brom aufzunehmen. Das Ergebniss der Untersuchung dieser Säure durch den Verfasser war nun, dass dieselbe Silbersalze liefert vom Silbergehalt des äthyloxyisobuttersauren und des methacrylsauren Silbers, demnach wohl aus einem Gemenge dieser beiden Säuren besteht. In verhältnissmässig grösserer Menge bildet sich diese Säure, wenn man in kochende, sehr concentrirte Kalilauge (6 Th. Kalihydrat, 1 Th. Wasser) den Aether (4 Theile) allgemach tropfen lässt. Mylius.

Ueber Monobromaceton und den Alkohol des Acetons von A. Emmerling und Rich. Wagner (*Ann. Chem.* 204, 27—49).

Verfasser beschreiben eingehend eine Anzahl weiterer vergeblicher Versuche zur Isolirung des aus Bromaceton durch Silberoxyd entstehenden, alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirenden Körpers, welchen sie als $CH_3.CO.CH_2OH$ zusammengesetzt halten und Acetol nennen (verg. *diese Berichte* VI, 22). Sie zersetzen jetzt das Bromacetol mit concentrirter Potaschelösung. Pinner.

Ueber die Endreaktion des Broms auf Malonsäure: Bromoform von E. Bourgoin (*Compt. rend.* 91, 121 und *Bull. soc. chim.* XXXIV, 215). Beim Erhitzen von Malonsäure mit Brom und Wasser auf 170° entsteht Kohlensäure, Tribromessigsäure und Bromoform. Die Tribromessigsäure und das Bromoform verdanken jedoch ihre Entstehung nicht dem vorangehenden Zerfall der Malonsäure in Kohlensäure und Essigsäure, denn wenn man Malonsäure mit Brom und Wasser im Wasserbade erwärmt, so findet sich wohl neben viel Tribromessigsäure eine kleine Menge Essigsäure, aber Essigsäure selbst mit Brom und Wasser auf 160° erhitzt, liefert eine klare und homogene Flüssigkeit. Es muss daher die Malonsäure zunächst in wenig beständige, gebromte Derivate übergehen, die dann in Tribromessigsäure und Kohlensäure, bezw. Bromoform und Kohlensäure zerfallen.

Zu dieser Abhandlung macht Hr. B. Petrieff (das. 232) die Bemerkung, dass er bereits in den Berichten der chem. Ges. VIII, 730 angegeben habe, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur Malonsäure durch Brom bei Gegenwart von Wasser in Dibromessigsäure, Tribromessigsäure und Bromoform zerlegt wurde. Pinner.

Eine neue Methode der Darstellung von Dinitroäthylsäure, $C_2H_5.N_2O_3H$, von E. Frankland und C. Graham (*Chem. societ.* 1880, I, 570). Zu 100 g Zinkäthyl wird so viel Natrium gefügt, dass sich die Verbindung $ZnNa(C_2H_5)_3$ bilden kann; letztere wird in 100 g trocknen Benzols gelöst und in die Lösung Stickstoffoxyd geleitet, bis es nicht mehr absorbirt wird. Dann wird Aether zugesetzt, der Spuren von Wasser und Alkohol enthält, um überschüssiges Zinkäthyl zu zerstören; darauf werden durch Einleiten von Kohlensäure kaustisches Alkali und Zinkoxyd in Carbonate verwandelt, es wird filtrirt und das Filtrat eingedampft. Aus dem Rückstande wird mit Alkohol das Natriumsalz der Dinitroäthylsäure extrahirt; das zerfliessliche Natriumsalz wird mittels $CuSO_4$ in das in dunkelblauen platten Nadeln krystallisirte Kupfersalz verwandelt. Die Ausbeute an letzterem beträgt 50 pCt., nach der Menge des angewendeten Natriums berechnet.

Schotten.

Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen von Ernst v. Meyer (*Journ. pr. Chem.* N. F. 22, 261). Kyanäthin wird dargestellt durch Behandeln von Natrium mit der etwa achtfachen Menge Cyanäthyl zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann

unter Erwärmen im Oelbade bis alles Natrium verschwunden ist. Die Luft muss aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt sein, der Inhalt unter einem Druck von 150 mm Quecksilber über Atmosphärendruck stehen und Feuchtigkeit vollständig fern gehalten werden. Nach Verschwinden des metallischen Natriums wird das überschüssige Cyanäthyl abdestillirt und der Rückstand in Wasser eingetragen, in welchem das Kyanäthin zum Theil ungelöst bleibt. Ein anderer Theil wird aus der Lauge durch Eindampfen krystallisirt erhalten. Die Ausbeute beträgt 55—65 pCt. des in Reaktion getretenen Cyanäthyls, nach dem Umkrystallisiren des Produkts an reiner Substanz 50 pCt. Das Kyanäthin schmilzt bei 189°, löst sich in etwa 1370 Theilen Wasser von 17°, in 17.6 Theilen Alkohol von 90 pCt. Das salzsaure Salz krystallisirt (entgegen den Angaben von Frankland und Kolbe) in grossen durchsichtigen gestreiften Prismen. Das salpetersaure Salz des Kyanäthins wird durch Silbernitrat als $(C_9H_{15}N_3)_2 . AgNO_3$ gefällt. Gegen Jodäthyl verhält sich Kyanäthin als tertiäre Base, indem es das Jodid $C_9H_{15}(C_2H_5)N_3J$ liefert. Von salpetriger Säure wird es nicht angegriffen. Durch Erhitzen mit etwa dem doppelten Gewicht Salzsäure auf 180—200° entsteht aus Kyanäthin unter Aufnahme von Wasser und Abgabe von Ammon die Base, $C_9H_{14}ON_2$, welche in 133 Theilen Wasser von 25°, 12.4 Theilen Alkohol (90 pCt.) von 18°, wenig in Aether, leicht in Benzol und Chloroform löslich ist. Sie zeichnet sich durch bedeutende Krystallisationsfähigkeit aus, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, schmilzt bei 156—157° und ist einsäurig. Gegen Jodäthyl verhält sie sich als tertiäre Base, von Essigsäureanhydrid wird sie nicht angegriffen. Werden gleiche Moleküle $C_9H_{14}ON_2$, und Phosphorpentachlorid allgemach miteinander erwärmt, so entsteht neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure eine Base von der Zusammensetzung, $C_9H_{13}ClN_2$, ein unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbares Oel. Aus diesem Oel bildet sich durch Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei 220° Kyanäthin zurück. Alkoholisches Kali wirkt auf die chlorhaltige Base wie Kaliumalkoholat, indem OC_2H_5 an die Stelle des Chlors tritt, die Base $C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2$ bildend. Aus letzter lässt sich mittels Salzsäure bei 200° Chloräthyl abspalten unter Eintritt von Hydroxyl, so dass eine Base von der Zusammensetzung der oben erwähnten sauerstoffhaltigen, $C_9H_{14}ON_2$, höchst wahrscheinlich mit ihr identisch, entsteht. Alle diese Thatsachen lassen den Schluss zu, dass das Kyanäthin und die aus demselben dargestellten Basen sich von einer Base $C_9H_{14}N_2$ durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff durch NH_2, OH, Cl und C_2H_5O ableiten. Diese Base $C_9H_{14}N_2$ bildet sich in der That aus dem chlorhaltigen Körper $C_9H_{13}ClN_2$ unter dem Einfluss von Zink und Salzsäure. Sie ist flüssig, siedet bei 204—205°, löst sich mit alkalischer Reaktion in Wasser, aus welchem sie sich beim Er-

wärmen wie Coniin wieder abscheidet und liefert keine krystallisirbaren Salze. Die Base ist sehr giftig, in ihren Wirkungen dem Coniin ähnlich. Deshalb und weil ihre Zusammensetzung der von Cyanconiin entspricht ($C_9H_{14}N_2 = C_8H_{14}(CN)N$), wird ihr der Namen Kyanconiin gegeben, der gleichzeitig an die Abstammung vom Kyanäthin erinnern soll. Mylius.

Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf organische Amide von Ludwig Schulerud (*Journ. pr. Chem.* N. F. 22, 288). Der Verfasser macht die vorläufige Mittheilung, dass trocknes Salzsäuregas erhitzte Metamidobenzoësäure unter Ammoniakabspaltung in ein Condensationsprodukt verwandelt und Salicylamid in Disalicylamid (Schmelzpunkt 197—199°) und Ammoniak spaltet. Von Oxybenzamid wird mitgetheilt, dass es dünne farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 167° bildet und in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist. Mylius.

Die Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure von Hrm. Möller (*Journ. pr. Chem.* N. F. 92, 193). Das zur Darstellung der später zu beschreibenden Verbindungen nothwendige Bernsteinsäureanhydrid wurde folgendermaassen gewonnen: 137 g Bernsteinsäure wurden mit 180 g Bernsteinsäurechlorid (siedend zwischen 190°—210°) aus einer Retorte destillirt. Die Ausbeute an Anhydrid betrug 230 g. Succincyaminsaures Kali. $C_2H_4\begin{cases}COOK\\C(N\cdot CN)OK\end{cases} + H_2O$, wurde dargestellt durch Addition von Kaliumcyanamid zu Bernsteinsäureanhydrid in alkoholischer Lösung. Es ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Aus ihm wurde durch Fällen mit Silbernitrat in wässriger Lösung Succincyaminsaures Silber, $C_2H_4\begin{cases}COOAg\\C(N\cdot CN)OAg\end{cases}$, erhalten, welches unter Anwendung der bezüglichen Chloride zur Darstellung der beiden folgenden Salze dient. Es wurden rein erhalten: Succincyaminsaures Natron, $C_5H_4O_3N_2Na_2 + 5H_2O$, wasserlösliche, an der Luft verwitternde Krystalle, die im Krystallwasser beim Erwärmen schmelzen; Succincyaminsaurer Kalk, $C_5H_4O_3N_2Ca + 4H_2O$, in Wasser löslich, durch Alkohol daraus fällbar. Succincyaminsaurer Baryt, $C_5H_4O_3N_2Ba + 2H_2O$, in Wasser leichter löslich als das Kalksalz, wurde dargestellt durch Eintragen von 50 g fein gepulvertem Bernsteinsäureanhydrid in eine Lösung von 21 g Cyanamid in Wasser und nachheriges Zufügen von concentrirtem Barytwasser unter Umschütteln bis zur schwach alkalischen Reaktion. Einmaliges Erhitzen bis zum Kochen vollendet die Reaktion. — Die wässrige Lösung aller succincyaminsauren Salze zerfällt leicht, namentlich durch längeres Kochen, in Bernsteinsäuresalze

und Cyanamid. Von sauren Salzen der Succincyaminsäure wurde das Silbersalz dargestellt, $C_2H_4\begin{cases}COOH\\CO(N\cdot CN)Ag.\end{cases}$ — Succincyaminsäure, $C_2H_4\cdot COOH\cdot CO\cdot(HCN)N$, wird zweckmässig aus dem neutralen Silbersalz durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff unter Aether dargestellt. Sie ist eine starke Säure, löslich in Alkohol, Aether und Wasser, in Form lanzettförmiger Blätter krystallisirend. — Succincyanimid, $C_2H_4CO\cdot CO\cdot(CyN)$, erhalten durch Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf Cyanamid in ätherischer Lösung bei deren Siedetemperatur, löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, nicht in kaltem Wasser. Chloroform, Benzol und Aceton lösen es ebenfalls leicht. Aus seinen Lösungen wird es in grossen Krystallblättern erhalten, welche bei 138° unter Bräunung schmelzen. Durch Erwärmen mit wenig Wasser wird es in Succincyaminsäure übergeführt. — Succincyamidsilber, $C_2H_4(CO)_2(CyN)_2Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$, wird durch Fällung mit Silbernitrat aus dem Kaliumsalz erhalten. Letzteres gewinnt man, indem man 40 g Bernsteinsäureäther mit einer Lösung von 18 g Kalium und 20 g Cyanamid in Alkohol 5 Stunden am Rückflusskühler digerirt, wobei es sich als in Alkohol unlösliche amorphe Masse ausscheidet. Succincyamid wurde aus Succincyamidsilber durch Zersetzung mittels Schwefelwasserstoff unter Alkohol erhalten. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in monoklinen Prismen, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton, schmilzt wasserfrei bei 104—105°, verpufft bei höherer Temperatur und zerfällt mit Wasser beim Erwärmen in Bernsteinsäure und Cyanamid. Mylius.

Ueber die Einwirkung von Chloräthyl auf die Aethylamine von E. Duvillier und A. Buisine (*Compt. rend.* 91, 173). Wenn man Chloräthyl auf das Gemenge von Mono- und Diäthylamin, welches man nach Hofmann (*diese Berichte* III, 109) durch Erhitzen von Chloräthyl mit Ammoniak auf 100° erhält, bei 100° einwirken lässt, so entsteht in vorwiegender Menge Triäthylamin, neben beträchtlichen Mengen von Tetraäthylammoniumsalz. Das annähernde Verhältniss der verschiedenen im Reaktionsprodukt vorhandenen Aethylbasen ist: Triäthylamin 4 Theile, Mono- und Diäthylamin je 2 Theile, Tetraäthylammoniumsalz 1 Theil. Pinner.

Ueber die Einwirkung des Aethyl- und Diäthylamins auf Aceton von Oscar Eppinger (*Ann. Chem.* 204, 50—67). Durch Erwärmen einer Lösung von reinem Aethylamin in Aceton auf 80° entsteht Aethyldiacetonamin. Man fällt mit weingeistiger Platinchloridlösung und erhält das Platinsalz, $(C_8H_{17}NO)HCl)_2.PtCl_4$, als hellgelben, durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigenden Niederschlag. Aus der wässerigen Mutterlauge krystallisirt das Platinchlorürdoppelsalz derselben Base in dunkelkirschrothen Prismen. Das aus

dem Platinsalz darstellbare Chlorhydrat zersetzt sich beim Eindampfen seiner Lösung zu Aethylaminsalz, ebenso zersetzt sich die freie Base schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus dem Chlorhydrat sind folgende Salze dargestellt worden: das Golddoppelsalz (glänzende quadratische Täfelchen), ferner mittelst der entsprechenden Silbersalze, das Nitrat (kleine sehr hygroskopische Nadeln), das Sulfat (lange hygroskopische Nadeln), das Oxalat (leicht lösliche kurze Nadeln), das saure Oxalat (eine glasige Masse, die durch Schlag zu langen, glänzenden Nadeln zerspringt), endlich das Pikrat (kurze Nadeln). Aethyltriacetonamin konnte nicht erhalten werden. Durch andauerndes Erhitzen der Aethylaminacetonlösung auf 80—81° wurde vielmehr das zuerst entstandene Aethyldiacetonamin wieder zersetzt. Ebenso waren die Versuche, aus Diäthylamin und Aceton ein Diäthyldiacetonamin zu gewinnen, erfolglos. Plimer.

Ueber die Amylamine des inactiven Amylalkohols von R. P. Plimpton (*Compt. rend.* 91, 433). Aus Gährungsamylalkohol wurde nach der Methode von Le Bel durch Erhitzen mit Salzsäure inactives Amylchlorid dargestellt und aus diesem mittelst alkoholischen Ammoniaks bei 150° die Aminbasen dargestellt. Das Amylamin siedet bei 96.5°, das Chlorhydrat ist sehr leicht in heissem Weingeist, nicht in Aether löslich, das Platin- und Goldsalz bilden gelbe Blättchen. Das Diamylamin siedet bei 185°, sein Chlorhydrat bildet prächtige Blättchen, die in heissem Wasser wenig löslich sind, sein Platin- und Goldsalz sind in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Das Triamylamin, durch die Löslichkeit seines Chlorhydrats in Aether gereinigt, siedet bei 237°, sein Chlorhydrat ist sehr leicht in Weingeist und Aether, weniger in Wasser löslich und schmilzt unter 100°, das Platin- und Goldsalz sind unlöslich in Wasser. Plimer.

Einwirkung der Chloride von Sulfonsäuren auf Harnstoff von S. U. Elander (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 207—209). 1 Molekül Benzsulfonchlorid mit 2—3 Molekülen Harnstoff lassen, auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen, Chlorwasserstoffsäure entweichen; aus dem Reaktionsprodukt wird durch kochendes Wasser eine in farblosen, halbkugligen Massen krystallisirende Substanz isolirt, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_5.SO.N_4H_5.C_2O_2. + H_2O$ gegeben wird. Die Constitution bleibt zu ermitteln. — Verläuft die Reaktion der beiden Componenten bei höherer Temperatur, so entweicht Kohlensäure, es bilden sich perlmutterglänzende Blättchen, deren Analyse zur Formel $C_6H_5.SO.N_3H_4.CO + H_2O$ führt. — Mit α-Naphtylsulfonchlorid erhielt Verfasser in analoger Weise die Verbindung α-$C_{10}H_7.SO.N_4H_5.(CO)_2. + H_2O$. Gabriel.

Ueber einige zur Gruppe der Kreatine und der Kreatinine gehörende Verbindungen von E. Duvillier (*Compt. rend.* 91, 171).

Lässt man α-Amidobuttersäure und Cyanamid in äquimolekularer Menge und in concentrirter, wässeriger Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit (circa 1 Monat) stehen, so scheidet sich α-Oxybutyrocyamin, $C_5H_{11}N_3O_2$, in feinen Nadeln aus. Eine weitere Ausscheidung findet statt, wenn man zum Filtrat noch Cyanamid und etwas Ammoniak hinzufügt und stehen lässt und diesen Zusatz mehrmals wiederholt. Das Oxybutyrocyamin wird mit heissem Weingeist, worin es fast unlöslich ist, gewaschen und aus schwach ammoniakalischem Wasser umkrystallisirt. Es bildet wasserfreie, sehr feine, kleine Nadeln, ist wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich. Kocht man es mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in α-Oxybutyrocyamidin, $C_5H_9N_3O + H_2O$, über. Man entfernt die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, verdampft das Filtrat zur Trockene, nimmt den Rückstand in Weingeist auf, verdampft die Lösung und krystallisirt aus Wasser um. Es bildet lange, durchsichtige Nadeln, wird bei 150° wasserfrei, ist ziemlich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser und ziemlich leicht in Weingeist löslich. Isooxyvalerocyamin, $C_6H_{13}N_3O_2$, in analoger Weise aus Amidoisovaleriansäure, $(CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CO_2H$, dargestellt, bildet würfelähnliche, kleine Krystalle, wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, kaum in Weingeist, nicht in Aether, leicht in verdünnten Säuren löslich. Das Isooxyvalerocyamidin, $C_6H_{11}N_3O + \frac{1}{2}H_2O$, bildet feine, glänzende Nadeln, deren Löslichkeit der der Butylverbindung entspricht. Pinner.

Ueber Propylneurin von H. G. Morley (*Compt. rend.* 91, 333). Durch Erhitzen von Propylenchlorhydrin mit Trimethylamin auf 100° entsteht das Chlorid, $CH_3.CH<^{CH_2OH}_{N(CH_3)_3Cl}$, in farblosen, durchsichtigen, sehr hygroskopischen Krystallen, die am Licht sich bräunen und deren Platinsalz, $(C_6H_{16}NOCl)_2PtCl_4$, in Weingeist und Aether unlösliche, spitze Lamellen bildet. Die Chloridlösung reducirt Silberoxyd beim Kochen. Erhitzt man Propylenchlorhydrin mit Dimethylamin auf 100°, so erhält man ein Chlorid, dessen in Nadeln krystallisirendes Platinsalz der Formel $\left[CH_3.CH<^{CH_2OH}_{N(CH_3)_2HCl}\right]_2.PtCl_4$ entspricht (vergl. *diese Berichte* XIII, 222). Pinner.

Synthese des Hexamethylbenzols und der Mellithsäure von C. Friedel und J. M. Crafts (*Compt. rend.* 91, 257). Die Verfasser haben auf Toluol, welches mit $\frac{1}{10}$ Chloraluminium versetzt war und auf 80° erhitzt wurde, Chlormethyl unter einem Ueberdruck von 100 bis 150 mm bis zur Sättigung einwirken lassen und das Reaktionsprodukt nach dem Waschen mit Wasser fraktionirt. Die hochsieden-

den Fraktionen, welche in der Kälte zum Theil erstarrten, wurden ausgepresst und weiter fraktionirt und so Tetramethylbenzol (Durol) vom Siedepunkt 190° und Schmelzpunkt 110°, Pentamethylbenzol, bei 225° siedend und bei 50° schmelzend und endlich Hexamethylbenzol, bei 264° siedend und bei 164° schmelzend gewonnen. Durch mehrmonatliches Zusammenstehenlassen des fein gepulverten Hexamethylbenzols mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte wird der Kohlenwasserstoff zu Mellithsäure oxydirt, welche identisch ist mit der bekannten Mellithsäure. Pinner.

Elektrolyse des Benzols von Ad. Renard (*Compt. rend.* 91, 175). Verfasser hat in derselben Weise wie das Terpentinöl jetzt Benzol der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, und zwar wurde ein Gemenge von je 65 ccm Weingeist, 15 ccm einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser und 20 ccm Benzol elektrolysirt. Am negativen Pol entwickelt sich Wasserstoff, am positiven scheidet sich ein schwarzer Theer aus und nach 2 Tagen ist das Benzol im Weingeist zu einer tiefbraunen Flüssigkeit gelöst. Dieselbe lässt auf Zusatz von 2—3 Vol. Wasser ein schwarzes Oel sich abscheiden, welches aus Benzol, Essigäther und einer braunen Harzmasse besteht, während in der wässerigen Flüssigkeit eine Verbindung gelöst bleibt, welche in folgender Weise isolirt wird. Man sättigt mit Kreide, verdampft das Filtrat zur Entfernung des Alkohols, entfärbt mit Thierkohle, versetzt die Lösung mit Bleiacetat und das Filtrat mit Bleiacetat und Ammoniak. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zersetzt beim Verdunsten des Filtrats Krystalle liefert von der Zusammensetzung $C_6H_6(OH)_2$, Isobenzoglycol. Das Isobenzoglycol ist löslich in Wasser, Weingeist und Aether, schmilzt bei 171°, beginnt bei 200° unter Zersetzung zu sublimiren, reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung, wird beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt und giebt nur mit ammoniakalischem Bleiacetat einen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° liefert es das Diacetat $C_6H_6(OC_2H_3O)_2$, welches unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether ist, bei 121° schmilzt und bei circa 300° siedet. Pinner.

Ueber die Bereitung von reinem Resorcindimethyläther von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 149—150). 1 Theil Resorcin wird in Methylalkohol gelöst, mit 1.5 Thl. frisch geschmolzenem Kali und 3 Thl. Jodmethyl vermischt, 5 bis 6 Stunden im Autoklaven auf 250° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, wobei eine aus Monomethyl-, Dimethyl- und reinem Resorcin bestehende ölige Schicht sich abscheidet, die man dekantirt und mit den Rückständen vereinigt, welche nach

dem Verdunsten der Aetherauszüge der wässrigen Schicht hinterbleiben: die vereinigten Massen versetzt man mit Alkali und destillirt mit Wasserdampf, wobei hauptsächlich Resorcindimethyläther übergeht. Die mit Oeltröpfchen durchsetzten Destillate werden mit Aether erschöpft, welcher verdunstet, einen gegen 215° siedenden, noch unreinen Resorcindimethyläther liefert: man fraktionirt und sammelt den bei 205—210° übergehenden Antheil, versetzt ihn mit überschüssiger Kalilauge, die mit dem halben Volumen Wassers versetzt ist; darnach wird mit Aether ausgezogen und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand nochmals mit Kali behandelt. Schliesslich erhält man reinen Resorcindimethyläther; er siedet bei 210—212°, hat bei 0° die Dichte 1.075 und ist eine ölige, farblose oder schwach braune, lichtbrechende Flüssigkeit, von ätherartigem, süsslichem, angenehmem Geruch. Gabriel.

Ueber die Thymoglycolsäuren von P. Spica (*Gazz. chim.* X, 340). Durch Einwirkung von natürlichem Thymol und concentrirter Natronlauge auf Monochloressigsäure, Ansäuern des Reaktionsproduktes in wässeriger Lösung mit Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoncarbonat, Ausschütteln des Thymols durch Aether und nochmaliges Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure wurde Thymolglycolsäure, $C_6H_3 . C_3H_7 . CH_3 \cdot\cdot OCH_2 . COOH$, als weisser Niederschlag erhalten. Sie schmilzt bei 147—148°. Ihr Barytsalz, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba + 2H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser, das Bleisalz ein weisser, käsiger Niederschlag. Das Silbersalz wird in Form mikroskopischer Krystalle erhalten. Der Aethyläther, $C_6H_3 . C_3H_7 . CH_3 \cdot\cdot OCH_2 . CO_2C_2H_5$, siedet bei 290°; das aus diesem dargestellte Amid schmilzt bei 96—97°. Die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Camphothymol (Carvacrol) ist minder einfach, da neben der erwarteten Carvacrolglycolsäure noch andere Produkte entstehen. Die Carvacrolglycolsäure, aus ihrem Barytsalz im Zustande der Reinheit gewonnen, schmilzt bei 149°, löst sich wie ihr Isomeres in kaltem Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether. Ihr Barytsalz ist zusammengesetzt $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba$, das Bleisalz ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aber aus Alkohol; das Silbersalz ist dem der Thymolglycolsäure ähnlich. Der Aethyläther (Sdp. 289°) konnte zum Unterschiede von seinem Isomeren durch Abkühlen krystallisirt erhalten werden (Schmp. 100°). Das Amid schmilzt bei 67—68°. Von einer neben der Carvacrolglycolsäure entstandenen Säure vom Schmelzpunkt 126—127° wurde festgestellt, dass sie die Zusammensetzung einer Thymotinsäure hat. Mylius.

Untersuchungen über die Constitution der Camphorgruppe.

I. Ueber die Einwirkung von Zinkchlorid auf Bromcamphor von Robert Schiff (*Gazz. chim.* X, 317).

II. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Bromcamphor von Robert Schiff und P. Maissen (*Gazz. chim.* X, 324).

III. Ueber die Stellung des Broms im Bromcamphor von Robert Schiff und P. Maissen (*Gazz. chim.* X, 332).

Theoretische Betrachtungen über die Constitution des Camphors von Robert Schiff (*Gazz. chim.* X, 334).

Ueber den Amidocamphor und einige seiner Abkömmlinge von R. Schiff und P. Maissen (*Gazz. chim.* X, 362). Siehe *diese Berichte* XIII., 1402, 1406, 1407.

Ueber Dibromanthrachinone und die sich von ihnen ableitenden Farbstoffe von W. H. Perkin (*Chem. societ.* 1880, I, 554). Gräbe und Liebermann beschreiben (*Ann. Suppl.* VII, 288) zwei Arten der Darstellung von Dibromanthrachinon; einmal durch Bromiren von Anthrachinon, dann durch Oxydiren von Tetrabromanthracen. Verfasser findet, dass die auf diese Arten hergestellten Dibromanthrachinone nicht identisch, sondern isomer sind. Das durch Bromiren von Anthrachinon gewonnene α-Dibromanthrachinon schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Naphta bei 145°; das durch längeres Kochen von Tetrabromanthracen mit einer Lösung von Chromsäure in einem grossen Ueberschuss von Eisessig gewonnene β-Dibromanthrachinon schmilzt bei 175°; es ist in Lösungsmitteln etwas weniger löslich, als jenes. Beim Schmelzen mit Kali liefert das β-Dibromanthrachinon nur Alizarin; das α-Dibromanthrachinon dagegen neben Alizarin das durch sein lösliches Barytsalz zu trennende Anthrapurpurin und Spuren von Flavopurpurin. In diesem α-Dibromanthrachinon (Schmp. 145°) nimmt der Verfasser die Bromatome als in verschiedenen Benzolkernen sitzend an; es soll sich dann beim Schmelzen mit Kali zuerst Bromoxyanthrachinon bilden, daraus durch Oxydation Bromalizarin und durch den bei der Oxydation freiwerdenden Wasserstoff soll ein Theil des Broms aus dem Bromalizarin eliminirt werden; der andere Theil des Bromalizarins soll durch das Kali in Anthrapurpurin verwandelt werden. Die ganz geringen Mengen von Flavopurpurin mögen durch molekulare Umlagerung entstanden sein. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf organische Verbindungen von A. Leeds (*Amer. chem. soc.* 1880, 277). Wenn ein langsamer Strom von Untersalpetersäure mehrere Tage durch gekühltes Benzol streicht, so bildet sich unter Entwicklung von Stickstoffoxydul: Nitrobenzol, Oxalsäure und Pikrinsäure. Als das Gas durch siedendes Benzol geleitet wurde, entstanden ausser diesen Körpern gelbe, bei 215° schmelzende Nadeln, welche die Formel des Chinons besassen und weiter ein in Alkohol unlöslicher Körper, der noch nicht analysirt werden konnte. Aus Naphtalin entsteht unter

der Einwirkung von Untersalpetersäure in der Wärme: Nitronaphtalin, α- und β-Dinitronaphtalin und 2 neue Körper, Tetraoxynaphtalin, $C_{10}H_8O_4$, und Naphtodichinon, $C_{10}H_4O_4$. Aus Cymol entstand Paratoluylsäure und ein stickstoffhaltiger Körper, wahrscheinlich α-Nitrocymol. Schotten.

Ueber einige neue, durch die Einwirkung von Diazokörpern auf Phenole dargestellte Farbstoffe von J. H. Stebbins (*Amer. chem. soc.* 1880, 236). $C_6H_2(NO_2)_2OHN = NC_6H_3(HSO_3)OH$ bildet sich, wenn die wässerige Lösung, in welcher das Dinitroamidophenol mittels Salzsäure und Kaliumnitrit in das Diazodinitrophenol übergeführt worden ist, allmälig zu einer alkalischen Lösung von Phenolorthosulfosäure gefügt und das Gemisch, nachdem es eine Stunde gestanden, zum Kochen erhitzt wird. Nach Zusatz von Salzsäure krystallisirt der neue Körper in gelbbraunen, metallglänzenden Nadeln aus; er ist schwer löslich in kaltem, wie in heissem Wasser; bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure zerfällt er in Dinitroamidophenol und Orthoamidophenolsulfosäure.

$C_6H_3(CH_3)_2N = NC_6H(NO_2)_2(NH_2)OH$, aus salzsaurem Diazoxylol und Dinitroamidophenolnatrium dargestellt, ist ein rothbraunes, krystallinisches Pulver, dessen Farbe durch Spuren von Säure in strohgelb übergeht.

$C_{10}H_6(HSO_3)N = NC_6H_3(NO_2)OH$, aus Diazonaphtalinsulfosäure und Orthonitrophenol, bildet rothbraune Nadeln, leicht löslich in Wasser; spaltet sich bei der Reduktion in Paraamidonaphtalinsulfosäure und Orthoamidonitrophenol.

$C_6H_4(HSO_3)N = N\beta\text{-}C_{10}H_4(HSO_3)_2OH$, entsteht in isomeren Modifikationen aus Diazosulfanilsäure und β-Naphtoldisulfosäure, oder aus Diazobenzoldisulfosäure und β-Naphtolsulfosäure, oder aus Diazobenzolnitrat und β-Naphtoldisulfosäure und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure. Azobenzoldisulfonaphtol, aus salpetersaurem Diazobenzol und β-Naphtoldisulfosäure und die entsprechenden Toluolderivate, die bei der Reduktion die isomeren Toluidine und Amidodisulfonaphtol liefern, sind in Wasser leicht lösliche, rothe Farbstoffe mit mehr oder weniger gelber Schattirung.

$C_{10}H_6(HSO_3)N = NC_6H_3(OH)_2$, aus Diazonaphtalinsulfosäure und Resorcin, ist mit rothbrauner Farbe in Wasser löslich.

$C_6H_2Br_2(HSO_3)N = NC_{10}H_6OH$, dargestellt aus Paradiazodibrombenzolsulfosäure und β-Naphtol in alkalischer Lösung, ist in heissem Wasser mit orangerother Farbe löslich. Schotten.

Nitroso-β-Naphtolsulfosäure von Raphael Meldola (*Chem. News* 42, 175). Wenn eine Lösung eines β-naphtolsulfosauren Salzes mit der Lösung der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natrons gemischt, das Gemenge mit Chlorwasserstoff angesäuert und hierauf mit

Ammoniak und Chlorbaryum versetzt wird, so fällt das Baryumsalz der Nitroso-β-Naphtolsulfosäure, $C_{10}H_6.NO.OH.SO_3$. Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen: $(C_{10}H_6O.NO.SO_3)_2Ba + H_2O$ (orange gefärbte, flache Nadeln) und $C_{10}H_5O.NO.SO_3Ba + 2H_2O$ (grüne, mikroskopische Nadeln). Myllus.

Ueber Dibenzylentetrabromparadimethylphenylamin von G. Mazzara (*Gazz. chim.* X, 370). Dibenzylenparadimethylphenylamin in der 5—6 fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, wird während guter Abkühlung mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff allmälig versetzt, und der entstehende krystallinische Niederschlag von gelber Farbe zunächst mit Schwefelkohlenstoff, darauf mit Aether gewaschen. Die erhaltenen Krystalle, Dibenzylentetrabromparadimethylphenylamin, $2(C_6H_5.CH)\,2(NC_6H_2Br_2.CH_3)$, sind sehr zersetzbar. Schon an der Luft, noch schneller durch Kochen mit verdünntem Weingeist oder Wasser zerfallen sie in Dibromparatoluidin vom Schmelzpunkt 73° und Benzaldehyd. Myllus.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Azobenzol von E. Frankland und A. Louis (*Chem. societ.* 1880, I, 560). Trägt man Azobenzol in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl, so bildet sich unter Erwärmung und Gasentwicklung eine bernsteingelbe, gallertartige Substanz, die mit Wasser in Anilin, Aethan nnd Zinkoxyd zerfällt. Die Reaktion verläuft in der Hauptsache nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ \vdots \\ C_6H_5N \end{matrix} + 2Zn\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} = 2C_6H_5.N.H.(ZnC_2H_5) + 2C_2H_4$$

$$C_6H_5.N.H.(ZnC_2H_5) + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2H_6 + Zn(OH)_2.$$

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzonitril von E. Frankland und J. C. Evans (*Chem. societ.* 1880, I, 563). Bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Volume Zinkäthyl und Benzonitril im geschlossenen Rohr auf 150° oder unter gewöhnlichem Druck am Rückflusskühler bildete sich unter Entwicklung von C_2H_4 und C_2H_6 vorzugsweise Kyaphenin, $C_{21}H_{15}N_3$; in geringer Menge eine ölige Base, deren salzsaures Salz die Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N_2Cl$ besass. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril von E. Frankland und H. Tompkins (*Chem. societ.* 1880, I, 566). Das von den Autoren aus Benzoylchlorid und KCN dargestellte Phenylacetonitril zeigte selbst nach zehnmaligem Fraktioniren keinen constanten Siedepunkt. Verwendet wurde die Fraktion 200—230°: als Nebenprodukt war Triphenylamin entstanden. Zinkäthyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung auf Phenylacetonitril ein. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit Alkohol

ausgezogen, wobei wieder viel Gas entwich. Aus der filtrirten alkoholischen Lösung setzten sich zuerst Nadeln vom Schmelzpunkt 170 bis 171° ab, welche die Zusammensetzung C_8H_7N hatten und das trimolekulare Phenylacetonitril sein mögen. Die Dampfdichte konnte, da die Ausbeute nur 1 pCt. betrug, nicht bestimmt werden. Für die aus den Mutterlaugen krystallisirenden Rhomboëder (Schmp. 150°) wurde die Formel $C_{32}H_{27}N_3O$ gefunden. Der Bensazin genannte Körper soll nach der Gleichung $4\,C_8H_7N + H_2O = C_{32}H_{27}N_3O + NH_3$ entstanden sein. Die alkoholischen Mutterlaugen dieser Krystalle enthielten neben etwas Phenylacetonitril nur ein zähes Oel, das zur nähern Untersuchung nicht geeignet war. Schotten.

Ueber Bromderivate des Nicotins von Richard Laiblin (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 151—154). Die Ergebnisse dieser Arbeit sind im Wesentlichen bereits mitgetheilt (*diese Berichte* XIII, 1212). Als neu ist hinzuzufügen, dass bei der Oxydation von Bromnicotin (30 g in 300 g Wasser) mittelst Kaliumpermanganats (30 g in 300 g Wasser) neben Bromkalium Nicotinsäure, $C_5H_4N.COOH$, (90 pCt. der theorelischen Ausbeute) entsteht, eine Verbindung, die auch bei Oxydation des Nicotins selber (vgl. *diese Berichte* X, 2136) gebildet wird.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin von Alder Wright und E. H. Rennie (*Chem. societ.* 1880, I, 609). Polstorff hat aus den Analysen des Reactionsproduktes von Benzoylchlorid und Morphin (*diese Berichte* XIII, 98) auf ein dreifach benzoylirtes Morphin geschlossen. Bei Wiederholung des Versuchs und Bestimmung des Molekulargewichtes durch Analysiren eines Platindoppelsalzes und Bestimmung der beim Verseifen resultirenden Menge Benzoësäure haben die Autoren in Uebereinstimmung mit den früheren Ergebnissen Wright's und seiner Mitarbeiter gefunden, dass das Benzoylderivat nur zwei Benzoylgruppen auf ein Stickstoffatom enthält, dass also die Formel des Morphins $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$ ist.

Schotten.

Ueber die Pyridinbasen von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 91, 296 und *Bull. soc. chim.* XXXIV, 210). Die bei der Destillation des Cinchonins mit Kaliumhydrat entstehenden Basen, Lutidin, Collidin und Parvolin, sind isolirt worden, und zwar dadurch, dass die zunächst fraktionirten Basen mit verdünnter Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wurden, um eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung zu entfernen. Die saure Lösung wurde dann alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. — Das Lutidin, C_7H_9N, ist farblos, leicht beweglich, von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, sehr hygroskopisch und fast unlöslich in Wasser, siedet bei 165° und hat das specifische Gewicht 0.9593 bei 0°. Das Chlorhydrat bildet

weisse, äusserst leicht zerfliessliche Blätter, das Bromhydrat kleine weisse Krystalle, das Platindoppelsalz orangerothe Flitter, die beim Kochen mit Wasser 2 Moleküle Salzsäure verlieren und in gelbe Flitter sich verwandeln. Das Golddoppelsalz ist ein gelbes, glänzendes Pulver. — Das Collidin, $C_8H_{11}N$, ist dem Lutidin sehr ähnlich. Es siedet bei 195° und hat das specifische Gewicht 0.9656 bei 0°. Das Platindoppelsalz ist ein orangerothes Pulver, welches ebenfalls beim Kochen mit Wasser 2 HCl verliert. — Das Parvolin ist nicht ganz rein erhalten worden. Es siedet bei circa 220°. Sein Platinsalz ist ein bräunlich-gelbes Krystallpulver. Alle drei Basen sind demnach isomer mit den aus Dippel's Oel isolirten gleichnamigen Verbindungen. Pinner.

Untersuchungen über die Alkaloïde der Jaborandiblätter von Erich Harnack und Hans Meyer (*Ann. Chem.* 204, 67—84). Das aus den Blättern dargestellte Pilocarpin enthält meist ein zweites Alkaloïd Jaborin. Das reine Pilocarpin, durch Umkrystallisiren seines Platinsalzes vom Jaborin getrennt, ist nach der Analyse des Platin- und des Goldsalzes $C_{11}H_{16}N_2O_2$. Es ist eine tertiäre Base und wirkt analog dem Nicotin. Das Platinsalz bildet dünne, gelbe, irisirende Täfelchen, das Goldsalz, $C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl . AuCl_3$, geht beim anhaltenden Kochen mit Weingeist in die Verbindung $C_{11}H_{16}N_2O_2 . AuCl_3$ über. Bei der trockenen Destillation mit Kali liefert das Pilocarpin Trimethylamin. Dagegen entsteht aus reinem Pilocarpin bei dieser Reaktion kein Coniin, wie Pöhl (*diese Berichte* 12, 2185) angiebt. — Das Jaborin, welches am besten durch die grössere Löslichkeit seines Platinsalzes vom Pilocarpin zu trennen ist, wirkt physiologisch vollkommen wie Atropin. Es entsteht aus dem Pilocarpin beim Erhitzen desselben und steht in seiner Zusammensetzung in naher Beziehung zu jenem, ist anscheinend mit ihm isomer. Es selbst, ebenso alle seine Salze konnten nur in nicht genügend reinem Zustande und nur amorph dargestellt werden. Pinner.

Ueber Emetin von Podwyssotzky (*Chem. societ.* 1880, II, 720 aus *Pharm. Journ. trans.* (3), 10, 642—643). Zur Darstellung des Emetins wird Ipecacuanha zunächst mit Petroleumäther oder Aether ausgezogen (um Fett und Farbstoff zu entfernen), darauf mit Alkohol (85 pCt.) erschöpft. Aus dem zum Syrup verdampften Extrakt wird mittelst Eisenchlorid das Tannin gefällt, das Filtrat mit trockenem Natriumcarbonat übersättigt und die Masse mit heissem Petroleumäther mehrmals ausgezogen. Nach Abdestilliren desselben bis auf einen geringen Rest scheidet sich aus diesem beim Erkalten das Emetin als weisser Niederschlag aus. Auch nach dem modificirten Verfahren von Stas zur Aufsuchung der Alkaloïde kann (unter Anwendung von heissem Petroleumbenzin zum Ausschütteln) Emetin gewonnen werden. Emetin schmilzt bei 62—65°, ist löslich in Aether, Chloroform,

Essigäther, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen, sehr wenig löslich in Wasser, von bitterem Geschmack. Am Sonnenlicht färbt es sich gelb. Durch sehr langsames Verdunsten seiner Lösung in Petroleumäther wird es in nadelförmigen Krystallen erhalten. Seine Salze sind, mit Ausnahme des Tannats, in Wasser leicht löslich. Ein Tropfen einer Lösung von phosphormolydbänsaurem Natron in Schwefelsäure wird durch ein wenig Emetin braun, nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure blau gefärbt. Mylius.

Ueber die Harze der Jalapa von A. F. Stevenson (*Chem. societ.* 1880, II, 717 aus *Pharm. Journ. trans.* (3) 10, 644). Das Jalapenharz ist durch Aether in zwei Bestandtheile zu zerlegen: 1) Jalapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, ein weiches Harz, löslich in Aether, Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, Chloroform und Salzsäure. 2) Convolvulin, $C_{31}H_{50}O_{16}$, ein hartes Harz, löslich in Alkohol, Chloroform, Wasser und Salzsäure, unlöslich in Aether, Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpenthinöl. Beide Harze lösen sich in Ammoniak und Alkalien. Mylius.

Ueber Nigella sativa von H. E. Greenish (*Chem. societ.* 1880, II, 718 aus *Pharm. Journ. trans.* (3) 10, 909—913 und 1013—1016). In der Hoffnung, Beziehungen zu anderen Helleborineen aufzufinden, wurden die Samen von Nigella sativa untersucht. Es fand sich ausser den bereits durch die Untersuchungen von H. Reinsch (*Jahrb. Pharm.* 4, 384) und Flückiger (*Jahrb. Pharm.* (3) 2, 161) bekannten Substanzen, Melanthin, $C_{20}H_{33}O_7$, schwer löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, leicht löslich in Alkalien, kaum löslich in Chloroform, in mikroskopischen Prismen krystallisirend, vom Schmelzpunkt 205°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelbgrün. Schwefelsäure löst das Melanthin für sich mit rother, durch Rothgelb in Violettroth übergehender, mit Zucker zusammen mit violettblauer Farbe. Durch Kochen mit Salzsäure liefert das Melanthin Zucker und Melanthigenin, $C_{14}H_{28}O_2$. Letzteres bildet mikroskopische Krystalle von ähnlichen Reaktionen wie die des Melanthins. Mylius.

Beiträge zur Chemie der Bastfasern von E. J. Bevan und C. F. Cross (*Chem. News* 42, 77 u. 91). Die Untersuchung der Jute lieferte folgende Resultate: Der Gehalt an Asche beträgt 0.6—2 pCt. (die Bestandtheile derselben sind bestimmt worden). Der Gehalt an Cellulose wurde nach der Methode von H. Müller 70—72 pCt., ebenso hoch etwa, jedoch in kürzerer Zeit, nach der Chlormethode gefunden. Durch Digeriren der Jute mit Salpetersäure von 5 pCt. bei 70° und Ausziehen mit verdünntem Alkali, Operationen, welche reine Cellulose unverändert lassen, wurden jedoch nur 61 pCt. Cellulose erhalten. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Jute bildet sich ein

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

in Alkohol und Eisessig lösliches Harz, $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$, welches durch Ammon violet gefärbt wird. Die mit Chlor behandelte Faser färbt sich mit Lösung von schwefligsaurem Natron rosa. Es ist dies eine Eigenthümlichkeit, welche der inkrustirenden Substanz der Bastfasern überhaupt zukommt, bei allen ausser der Jute aber in nur geringem Maasse zu beobachten ist. Jener Körper besitzt einige Aehnlichkeit mit Tetrachlorchinon. (Espartogras giebt, zum Zwecke der Papierfabrikation mit Natronlauge digerirt, an letztere ein Harz, $C_{21}H_{24}O_8$, ab, welches durch Chlor in $C_{22}H_{22}Cl_4O_{10}$ verwandelt wird. Letztere Verbindung wird wie die aus Jute durch Ammoniak purpurn gefärbt. Mit Salpetersäure liefert dieses Harz eine Säure, deren Baryumsalz $C_{25}H_{31}NO_{25}Ba_4$ zusammengesetzt ist.) Jutefaser verliert durch Digestion mit Schwefelsäure von 5 pCt. bei 60—80° 10—12 pCt. ihres Gewichts, indem sich ein Körper von reducirenden Eigenschaften auf Fehling's Lösung bildet, während Baumwolle unter gleichen Bedingungen kaum einen Verlust erleidet. Dieser Verlust rührt nicht von dem Bestandtheil her, welcher mit Chlor das chlorhaltige Harz zu liefern vermag, da sich auch aus der mit Schwefelsäure digerirten Jute der Körper $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ bildet. An Alkali giebt die Jute je nach der Concentration und Digestionsdauer verschiedene Mengen eines Harzes ab, aus welchem durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure eine, alkalische Kupferlösung reducirende Substanz entsteht. Die Verfasser glauben aus ihren Untersuchungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass, analog den Glukosiden, Celluloside existiren und dass die Juteintercellularsubstanz eine Art Cellulochinon ist. Mylius.

Ueber Anemopsis Californica von J. U. Lloyd (*Chem. societ.* 1880, II, 721, aus Pharm. J. trans. (3) 16, 666). Als wesentlicher Bestandtheil wurde ein ätherisches Oel gefunden, welches durch Salzsäure zunächst tief blau, dann allgemach violet, purpurn, endlich braun gefärbt wird. Mylius.

Untersuchungen über Taxus baccata von D. Amato und A. Capparelli (*Gazz. chim.* X, 349). Die Verfasser fanden im Laub von Taxus baccata ein Alkaloïd. Dasselbe ist flüchtig, riecht nach Schimmel, wird durch die meisten allgemeinen Alkaloïdreagentien gefällt und zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegen oxydirende Einflüsse aus (es löst sich ohne Veränderung in Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht.) In kalter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen durch braun in rothviolet übergeht. Schwefelsäure mit chromsaurem Kali färbt es grün, beim Erwärmen violet. — Ausser dem Alkaloïd wurde eine stickstofffreie, farblose, in sternförmig angeordneten mikroskopischen Krystallen aus Alkohol anschiessende Substanz aufgefunden, vom

Schmelzpunkt 86—87°, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie wird Milossin genannt. Mylius.

Ueber Sacchulmin von Fausto Sestini (*Gazz. chim.* X, 355). Ausser dem Sacchulmin, welches in kalter und warmer Natronlauge unlöslich ist, und der in kalter Natronlauge löslichen Sacchulminsäure wurde eine dritte Substanz als Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure mit Zucker aufgefunden, die in heisser Natronlauge lösliche sacchulmige Säure. Dem bei 105° getrockneten Sacchulmin wird die Formel $C_{44} H_{38} O_{15}$ zugeschrieben. Mylius.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von Ad. Renard (*Compt. rend.* 91, 419). Es wird nur ein aus den Destillationsprodukten des Colophoniums isolirter Körper beschrieben, ein Hepten, $C_7 H_{14}$. Dasselbe siedet bei 103—106°, besitzt eigenthümlichen Geruch, hat das specifische Gewicht 0.8031 bei 20°, absorbirt begierig Sauerstoff und reagirt mit grosser Heftigkeit auf Chlor und Brom. Bei niederer Temperatur vorsichtig mit Brom zusammengebracht, liefert es bei mehrtägigem Stehen mit überschüssigem Brom im Schatten eine aus Aether krystallisirende Verbindung $C_7 H_8 Br_6$, welche bei 134° schmilzt und gegen 150° sich zersetzt, dagegen beim Stehen mit Brom im Sonnenlicht eine ebenso zusammengesetzte, aber nicht krystallisirende Verbindung, welche ebenfalls bei 150° sich zersetzt. In ätherischer Lösung giebt es mit Brom ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Durch verdünnte Salpetersäure (1.15 specifisches Gewicht) wird es beim Erhitzen unter Kohlenoxyd- und Kohlensäureentwickelung zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt. Salzsäure addirt sich nicht zum Hepten. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte zu Dihepten, $C_{14} H_{28}$, polymerisirt, welches bei 235—240° siedet und unter Verharzung sehr begierig Sauerstoff absorbirt. Pinner.

Die Rückstände bei der Herstellung von Schieferölen von Gaston Bong (*Bull. Societ. Chim.* XXXIV, 147—149). Bei der Destillation der bituminösen Schiefer von Autun entstehen 5—6 pCt. Rohöl; daneben etwa ebensoviel Ammoniakwasser, etwas Gas und endlich bleibt eine kohlige Materie zurück; sie wird als Heizmaterial benutzt und lässt einen Rückstand, der unter Anderem ca. 27.85 pCt. Thonerde und 4.40 pCt. Kali enthält; daneben Spuren von Lithium. Bei der enormen Menge dieser Rückstände wäre eine Verwerthung wünschenswerth: z. B. als Dünger, wegen des Kaligehaltes. Seit einiger Zeit verarbeitet man sie auf Alaun. — Ein weiteres Nebenprodukt ist der Theer, aus dem sich saure und basische Körper isoliren lassen: unter letzteren sind Pyridinbasen, besonders Corindin, Rubidin und Viridin zu nennen. Die sauren Oele sieden nach mehrfacher Reini-

gung zwischen 215—290° und höher; die Hauptmenge geht gegen 230° über: sie sind frei von Phenol, enthalten wenig α-Thymol und scheinen hauptsächlich aus β-Thymol, γ-Thymol (Cymol und Carvol) und analogen Phenolen zu bestehen. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber krystallinisches Hämoglobin von G. Hüfner (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 382). Nach wiederholten Beobachtungen des Verfassers krystallisirt der sauerstofffreie Blutfarbstoff sehr schön, insbesondere auch aus Menschenblut, welches in zugeschmolzenen Röhren, verdünnt oder unverdünnt, der Fäulniss überlassen wurde. Baumann.

Ueber die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Thierkörper von M. Nencki und P. Giacosa (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 325). Eingegebenes Aethylbenzol geht im Organismus in Benzoesäure bezw. in Hippursäure über, während die Aetherschwefelsäuren im Harn nicht vermehrt werden. Dasselbe Ergebniss lieferten Fütterungsversuche mit Propylbenzol. Nach Eingabe von Isopropylbenzol enthielt der Harn keine wägbaren Mengen aromatischer Säuren; dagegen waren in demselben die Aetherschwefelsäuren erheblich vermehrt, und nach Erwärmen des Harns mit Salzsäure konnte demselben durch Aether eine Substanz entzogen werden, die nach dem Verdunsten des Aethers als nicht krystallisirendes Harz, wahrscheinlich ein Oxycumol hinterblieb. Nach Eingabe der 3 isomeren Butylbenzole wurde im Harn der Thiere in keinem Falle Hippursäure gefunden; bei den Versuchen mit α-Isobutylbenzol, $C_6H_5 . CH_2 . CH(CH_3)_2$, und β-Isobutylbenzol, $C_6H_5 . CH(CH_3 . C_2H_5)$, wurde eine Zunahme der Aetherschwefelsäuren im Harn nachgewiesen; die aus den Kohlenwasserstoffen gebildeten Phenole konnten, da ihre Menge sehr gering war, in reinem Zustande nicht gewonnen werden.

Phenolglycolsäure wird im menschlichen Organismus nicht verändert, sondern wird nahezu quantitativ im Harn als solche ausgeschieden. Baumann.

Ueber die Oxydation des Benzols durch Ozon und die Oxydationen im Thierkörper von M. Nencki und P. Giacosa (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 339). Beim Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff in erwärmtes Benzol entsteht neben anderen Produkten Phenol in kleiner Menge. Es ist dies derselbe Oxydationsvorgang, welchen Hoppe-Seyler als Einwirkung von aktivem Sauerstoff auf Benzol bei gewöhnlicher Temperatur beschrieben und erläutert hat. An diese Beobachtung werden Erörterungen über die Oxydation

in den Organismen geknüpft, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muss. Baumann.

Ueber das Verhalten der Milzbrandbacillen in Gasen von Josef Szpilman (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 350.) Leitet man Sauerstoff oder atmosphärische Luft über eine Milzbrandbacillen enthaltende Flüssigkeit, so leben und entwickeln sich die Bacillen in derselben in beiden Fällen in gleicher Weise, nur sind die Lebenserscheinungen im Sauerstoffstrome viel intensiver. Gegen ozonisirten Sauerstoff verhalten sich die Milzbrandbacillen ganz anders als die Fäulnissbacterien; während die letzteren in kurzer Zeit durch das Ozon zerstört werden (Grossmann und Mayerhausen), bleiben die Milzbrandbacillen nach mehrstündiger Behandlung mit ozonisirtem Sauerstoff vollkommen lebensfähig. Durch 5—8 stündiges Durchleiten von Kohlensäure durch Milzbrandbacillen haltende Flüssigkeiten werden die Organismen nicht zerstört; dieselben gehen erst nach 24 stündigem Verweilen in reiner Kohlensäureatmosphäre zu Grunde. Baumann.

Zur Kenntniss der Skatolbilduug von M. Nencki (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 371). Zur Gewinnung kleiner Mengen Skatol lässt man mit Vortheil Hirnsubstanz faulen, destillirt nach 8 tägiger Fäulniss und fällt im Destillate das Skatol durch Pikrinsäure. Das vom Skatol schwer zu trennende Indol entsteht bei der Fäulniss der Hirnsubstanz nur in Spuren. Baumann.

Ueber das Serumalbumin in den Muskeln von B. Demant (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 384). In den Muskelextrakten wurde das Serumalbumin von den Globulinsubstanzen durch Sättigen der Lösungen mit schwefelsaurer Magnesia, wodurch die Globulinsubstanzen gefällt werden, getrennt. Im Kaninchenmuskel wurden 1.7—1.8, im Muskel vom Hunde 1.4 pCt. Serumalbumin gefunden. Baumann.

Ueber Fäulnissprodukte im Fötus von B. Demant (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 387). Im wässerigen Extrakt eines menschlischen Fötus von 7—8 Monaten wurden Phenol, Ammoniak, Peptone, Leucin und Tyrosin nachgewiesen. In einem frischen Fötus von Meerschweinchen wurden Phenol, Ammoniak und Peptone gleichfalls aufgefunden; Leucin und Tyrosin war dagegen in letzterem Falle nicht vorhanden. Baumann.

Ueber die chemische Constitution des Eiweisses von Al. Danilewsky (*Mon. scient.* 3 *Sér., T.* 10, 1109).

Neue Untersuchungen über die Eiweissstoffe der Milch von Al. Danilewski und Radenhausen (*Mon. scient.* 3 *Sér., T.* 10, 1114). (Der Inhalt dieser Arbeiten kann ohne eine Kritik derselben nicht wiedergegeben werden.) Baumann.

Heilversuche mit Salicylsäure und Benzoesäure bei der Schlafsucht der Seidenraupen von C. O. Cech (*Zeitschr. phys.*

Chem. 4, 373). (Die angestellten Versuche ergaben ein negatives Resultat.) Baumann.

Ueber die Undurchlässigkeit der menschlichen Haut für Lösungen von Lithionsalz von G. Hüfner (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 378). Von einer etwa 1500 qcm grossen heilen Hautoberfläche werden aus einer 1 procentigen 30° C. warmen, wässerigen Chlorlithiumlösung während einer halben Stunde, wenn überhaupt wägbare Mengen, jedenfalls keine 50 mg Salz resorbirt. Baumann.

Chemische Untersuchung einer Dermoidcyste von Sotnitschewsky (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 345). Der Inhalt der untersuchten Dermoidcyste des Ovarium bestand aus Fetten (Stearin, Palmitin und Olein), Seifen (wenig von Capron- und Caprylsäure, reichlicher von höheren Fettsäuren), Cholesterin, Epithelien und Albumin, und einem Alkohol von hohem Molekulargewicht, der dem Cetylalkohol hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften sehr nahe steht. Von anorganischen Substanzen wurden Phosphorsäure, Kalk, Natron und Spuren von Schwefelsäure und Kali nachgewiesen. Baumann.

Ueber das Papaïn, Beitrag zur Geschichte der löslichen Fermente von A. Wurtz (*Compt. rend.* 90, 1379). Der aus Einschnitten in den Schaft oder in die grünen Früchte von *Carica papaya* ausfliessende Milchsaft theilt sich beim Stehen in eine wässerige Schicht und in eine weiche, fleischige Masse. Aus der Flüssigkeit schlägt Weingeist ein lösliches Ferment nieder, Papaïn und auch die fleischige Masse liefert beim Digeriren mit Wasser, Verdunstenlassen der Lösung im Vacuum und Fällen mit Weingeist dasselbe Ferment. Die Reinigung des Ferments geschah erst durch Dialyse, dann in der Weise, dass seine Lösung mit Bleiessig versetzt wurde, um die Peptone zu entfernen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und, da das Schwefelblei sich nicht absetzen wollte, nach Concentration im Vacuum durch tropfenweisen Zusatz von Weingeist geklärt und dann durch weiteren Zusatz von Weingeist das Ferment gefällt wurde. Dasselbe enthielt alsdann noch 2.5—4.3 pCt. Asche, hauptsächlich aus Kalkphosphat bestehend und nach Abzug der Asche 52.2—52.9 pCt. C, 7.1—7.4 pCt. H und 16.4—16.9 pCt. N, so dass seine Zusammensetzung derjenigen der Albuminoïde gleichkommt. 0.1 g des Ferments vermag selbst nach dem Erhitzen auf 105° 5 g feuchtes Fibrin energisch zu lösen. Es ist in weniger als seinem gleichen Gewicht Wasser löslich, die Lösung schäumt selbst bei starker Verdünnung, trübt sich beim Erhitzen ohne zu coaguliren, giebt mit Salzsäure und Salpetersäure einen Niederschlag, der im Ueberschuss der Säure sich löst, giebt ferner mit Metaphosphorsäure (nicht

mit Phosphorsäure oder Essigsäure), dann mit Cyankalium, mit Kupfersulfat, mit Platinchlorid, Gerbsäure, Pikrinsäure und mit Millon's Reagens Niederschläge. Es vermag Pepsin zu lösen bei Gegenwart von Blausäure, Borsäure und selbst Phenol. Plauer.

Analytische Chemie.

Ein einfacher actinometrischer Process von Arthur Downess (*Chem. News* 42, 178). Um die chemische Wirksamkeit des Sonnenlichts für wochenlange und monatelange Perioden zu messen, empfiehlt der Verfasser die von ihm in Gemeinschaft mit Blunt (*Roy. soc.* 1877, No. 184 und 191) entdeckte Oxydation von Oxalsäure in $\frac{1}{10}$ normaler Lösung durch den Sauerstoff der Luft am Sonnenlicht. Mylius.

Notiz über die Bestimmung von Alkohol mit Hülfe von Rhodankobalt von T. T. Morrel (*Amer. chem. soc.* II, 340). Der Verfasser weist auf einen Artikel über denselben Gegenstand (*American Chemist* 6, 370) hin und berichtet über einen Fortschritt seiner Methode, welcher gestattet, in einer Mischung von Wasser und Alkohol den letzteren bis zu 0.25 pCt. genau zu bestimmen. — Er bedient sich eines $1\frac{1}{2}$ Zoll weiten, 10 Zoll langen Stöpselcylinders mit angebrachter Marke. In diesen wird eine gemessene Menge der blauen Rhodankobaltlösung von bestimmtem Gehalt und eine beliebige Menge des zu untersuchenden Gemenges gegeben. Verschwindet die blaue Farbe dadurch, so wird aus einer Burette Alkohol von 95 pCt. bis zum abermaligen Erscheinen, hierauf von der zu untersuchenden Flüssigkeit und so abwechselnd, bis gleichzeitig die Marke und genau der Farbenton einer Lösung von gleichem Procentgehalt an Sulfocyanid und bestimmtem Alkoholgehalt erreicht ist. Da der Gehalt der blauen Lösung und der Gehalt und die Menge des zugefügten Alkohols bekannt sind, ebenso die Menge und der Alkoholgehalt der gesammten Flüssigkeit, nach dem die Marke erreicht ist, so lässt sich die Menge des verwendeten Untersuchungsobjekts und dessen Gehalt an Alkohol leicht berechnen. Sollte auf Zusatz der zu untersuchenden Flüssigkeit zur blauen Lösung deren Farbe nicht verschwinden, so muss sie statt mit Alkohol, mit Wasser bis zum Erreichen der Normalfarbe und des Normalvolums gemischt werden. Mylius.

Die Auffindung fremder Farbstoffe im Wein von A. Dupré (*Chem. societ.* 1880, I, 572). Verfasser hat vor vier Jahren (*Analyst* No. 2, 26) gezeigt, dass die künstlichen Weinfarbstoffe mit Ausnahme des Alkannafarbstoffs weit leichter durch Pergament diffundiren, als

der natürliche Weinfarbstoff; und später (*Analyst* No. 11, S. 186) dass das Pergament mit Vortheil durch einen etwa $\frac{1}{4}$ Quadratzoll grossen Würfel von Gelatine (10 pCt. trockne Gelatine enthaltend) ersetzt werden kann. Der Weinfarbstoff und Alkanna dringen nur oberflächlich in den Würfel, während die gebräuchlichen künstlichen Farbstoffe schnell bis ins Innere dringen. In den meisten Fällen genügt zu dieser Probe der zehnte Theil der Farbenmenge, die dem Wein die richtige Nuance geben würde, bei Blauholz genügen 5 pCt., bei Rosanilin 1 pCt.; 20 pCt. können in keinem Fall übersehen werden. Hat man mit dem Gelatinewürfel die Anwesenheit eines künstlichen Farbstoffs constatirt, so lässt man eine Quantität desselben durch Pergament diffundiren und untersucht die Flüssigkeit, unbeeinflusst durch natürlichen Weinfarbstoff, spektroskopisch nach Vogel (*diese Berichte* VIII, 1246) oder auf chemischem Wege nach Gauthier u. A. (*Bull. soc. chim.* 25, 435; *Chem. soc. Journ.* 1876, 330). — Alkanna, die übrigens wegen ihrer Unbeständigkeit wenig benutzt wird, ist mit Hülfe des Spektroskops vom Weinfarbstoff leicht zu unterscheiden. Der Farbstoff des reinen Rothweins absorbirt alle Farben ausser Roth, zeigt aber gewöhnlich keinen deutlichen Absorptionsstreifen. Bei Zusatz von Ammoniak geht das Roth in Grünlich-Braun über, wird dunkler und zeigt jetzt einen nicht ganz deutlichen Streifen in Gelb und Orange. Alkanna zeigt in saurer Lösung bei richtiger Concentration drei deutliche Streifen zwischen und gleich weit von der gelben Natrium- und der blauen Strontiumlinie und in gleicher Entfernung von einander. Ammoniak verwandelt das Roth in schönes Blau mit nur noch 2 Absorptionsstreifen, einem auf der Natriumlinie, dem andern zwischen dieser und der rothen Lithiumlinie, mit einem Zwischenraum von circa $\frac{2}{3}$ von dem der früheren Streifen. Saure und alkalische Lösungen zeigen eine Absorption des blauen Endes des Spektrums; mässig concentrirte absorbiren alles bis auf Roth. — Verfasser macht noch darauf aufmerksam, dass Wein sich dem unbewaffneten Auge als künstlich gefärbt dadurch verdächtig macht, dass die Farbe des durch Schütteln hervorgerufenen Schaums in viel höherem Grade die Farbe des Weins annimmt, als diess bei einem ungefälschten Wein von derselben Farbe der Fall zu sein pflegt.

Schotten.

Beiträge zur chemischen und spektroskopischen Prüfung von Rothweinen von C. Gänge (*Arch. Pharm.* 14, 161). Der Verfasser kommt unabhängig von A. Andrée (*diese Berichte* XIII, 582), welcher Weinfarbstoff und Heidelbeerfarbstoff für identisch erklärt, zu dem Resultat, dass Heidelbeerfarbstoff in Rothwein nicht nachgewiesen werden kann, wenn er diesem an Alter gleich ist, da die Reaktionen vom Most blauer Trauben und frischem Heidelbeersaft

ebenso mit einander übereinstimmen, wie die vom Wein und älteren Heidelbeersaft. Mylius.

Ueber den verschiedenartigen Zustand des Kohlenstoffs im Stahl und dessen Einfluss auf Eggertz's colorimetrische Kohlebestimmung von J. Spear Parker (*Chem. News* **42**, 88). Da der Kohlenstoff durch Auflösen des Eisens oder Stahls in Salpetersäure bald als feine Flocken in der Flüssigkeit schwebend, bald als schweres Kohlenskelett ausgeschieden wird, so liefert die colorimetrische Kohlebestimmung verschiedenartige Resultate und zwar im letzteren Fall etwa um $\frac{1}{6}$ zu wenig, wenn das Normalmuster den Kohlenstoff in der erstgenannten Form enthält. Mylius.

Ueber die Unzuträglichkeiten, welche bei Vergiftungsfällen mit Morphin die Anwendung des Amylalkohols statt des Aethers nach dem Verfahren von Stas vom physiologischen Standpunkt aus mit sich bringt von G. Bergeron und L. L'Hote (*Compt. rend.* 91, 390). Es wird auf die Gefahr aufmerksam gemacht, welche für die physiologische Untersuchung bei Morphiumvergiftung die Gegenwart selbst sehr geringer Mengen Amylalkohol mit sich bringt, da der Amylalkohol schon in kleinsten Quantitäten (1 ccm einer wässerigen Lösung beim Frosch, 10 ccm einer solchen Lösung beim Kaninchen) wahre narkotische Erscheinungen hervorruft. Pinner.

Ueber die Wirkung von Licht und Dunkelheit auf titrirte Salmiak- und Tanninlösungen von A. Leeds (*Amer. chem. soc.* 1880, 246). Salmiaklösung wird, selbst im Dunkeln stehend und mit Pilzen versetzt, nicht verändert, wenn sie eine luftdicht verschlossene Flasche bis oben hin füllt. Mit Pilzen versetzte Tanninlösungen, die ihre Flaschen nur zum Theil füllten, veränderten sich während 14 Monaten an einem Ort, wo sie dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt waren, nur sehr langsam, viel schneller im Dunkeln. Der Zusatz von wenigen Tropfen Chloroform schützt nicht vor Veränderung, indem das Chloroform selbst zerstört wird; bei den Lösungen aber, die im Dunkeln stehen, verringert es etwas die Zersetzung des Tannins. Schotten.

Ueber eine billige Methode der Aufschliessung mineralischer Phosphate von geringem Gehalt von C. H. Alldred (*Chem. News* 42, 177). Um mineralische Phosphate, welche so viel Eisen enthalten, dass ihre Verarbeitung zu Superphosphaten unrentabel wird, oder an Phosphorsäure so arm sind, dass sie nicht mit Vortheil versendet werden können, für die Landwirthschaft zu verwerthen, wird empfohlen, sie mit Schwefligsäure in kaltgesättigter, wässriger Lösung unter Druck bei 100° aufzuschliessen. Hierdurch wird fast nur phosphorsaurer Kalk gelöst, der entweder durch Kalkmilch oder als schwefelig-

saurer phosphorsaurer Kalk durch Kochen der Lösung niedergeschlagen werden kann. Mylius.

Analyse des Kanizer- oder Kainzenbrunnens von Franz Hulva (*Journ. pr. Chem.* N. F. 22, 290). Das Wasser ist sehr weich (58.6 Theile Abdampfrückstand grösstentheils aus kohlensaurem Natron bestehend), enthält keine freie Kohlensäure und minimale Mengen Schwefelwasserstoff. Mylius.

Eine einfache Methode der Bestimmung der Dampfdichte in der Barometerleere von Ch. Bell und F. L. Teed (*Chem. societ.* 1880, I, 576). Die Vortheile der Methode bestehen darin, dass durch Veränderung des Luftdrucks der Dampf der Substanz auf ein bekanntes Volum gebracht wird und dass der Druck des Dampfes, unabhängig vom äussern Luftdruck, direkt durch eine einzige Beobachtung bestimmt wird, wodurch die Rechnung eine ausserordentlich einfache wird. An ein cylindrisches, 35 cm langes und 3.3 cm weites Glasgefäss ist ein etwa 83 cm langes, 8 mm weites Glasrohr angeschmolzen. An letzteres ist 5 cm von der Verbindungsstelle ein gleich weites, oben zugeschmolzenes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr so angeschmolzen, dass es dicht an dem cylindrischen Gefäss bis fast zu dessen Ende hinläuft. Dieses Rohr dient als Barometer. Einige Centimeter von dem untern Ende des langen Rohrs ist ein zweites *rechtwinklig gebogenes Rohr angeschmolzen; der mit dem* langen Rohr parallel laufende und mit diesem in gleicher Höhe endigende Theil desselben enthält einen luftdicht schliessenden Glashahn. Einen Centimeter unter der Berührungsstelle des weiten Gefässes mit dem Rohr wird auf letzteres eine Linie geätzt und in gleicher Höhe mit dieser eine solche auf das Barometerrohr. Dieses wird von der Linie aufwärts in Millimeter getheilt und die Graduirung einige Millimeter unter den Nullpunkt fortgesetzt. Ein Kathetometer macht die Graduirung überflüssig. Glasgefäss und Barometerrohr werden von einem oben und unten mit Korken geschlossenen Glascylinder umgeben, durch welchen der Wasser- (resp. Anilin-) dampf streicht. Das Volum des cylindrischen Gefässes bis zu der Marke wird genau bestimmt; das Gewicht dieses Volums Wasserstoff (oder Luft) bei 100° und 10 mm Quecksilberdruck bei 100° mit Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases wird die Constante genannt. Um eine Dampfdichtebestimmung auszuführen, wird der Apparat mit Quecksilber gefüllt und das die Substanz enthaltende Gläschen mit einem Kautschukstopfen hineingedrückt, während der Glashahn offen steht. *Nachdem der Stopfen fest eingedrückt* und der Glashahn geschlossen worden ist, wird der Apparat umgekehrt in Quecksilber gestellt und durch ein Stativ vertical gehalten. Durch den Glashahn lässt man nun so viel Quecksilber ausfliessen, dass es noch etwa $\frac{1}{6}$ des Cylinders einnimmt, in gleicher Höhe mit dem Quecksilber des

Barometerrohrs. Wenn jetzt der Wasserdampf eine constante Temperatur hergestellt hat und die Substanz verdampft, lässt man durch den wieder geöffneten Glashahn noch so viel Quecksilber ausfliessen, bis das Niveau genau jene Marke im Hauptrohr erreicht hat. Die Höhe der Quecksilbersäule im Barometerrohr von der Marke an bezeichnet nun den Druck der verdampften Substanz; sie wird multiplicirt mit dem Quotienten aus dem Gewicht der Substanz und der Constanten. Das Ansatzrohr mit dem Glashahn wird dann überflüssig, wenn man sich einer pneumatischen Wanne aus festem Holz bedient, die 10 cm Durchmesser, 7 cm Tiefe und nach unten eine 50 cm lange, 2.5 cm weite Fortsetzung hat. Die Substanz wird in gewöhnlicher Weise in den in der Wanne stehenden Apparat gebracht, die Wanne soweit erhöht, dass das Quecksilber etwa in der Hälfte des Cylinders und Barometerrohrs steht und nun wird erhitzt. Sobald die Temperatur constant ist, wird das Rohr so viel gehoben, bis das Quecksilber genau bis an die Marke steht und das Barometer, wie vorher, abgelesen. Die einzige Fehlerquelle liegt in der Unvollkommenheit des Barometervacuums; sie wird fast ganz beseitigt, wenn man das Barometerrohr oben in eine Kugel ausbläst. — Ein weiterer Vortheil des Apparats besteht darin, dass das Quecksilber, welches nach Brühl (*diese Berichte* XII, 197) durch seine grosse Ausdehnung bei Temperaturen über 180° die Hofmann'sche Methode ungenau macht, im Cylinder und im Barometerrohr gleichmässig herabgedrückt wird.

Schotten.

Voltaisches Element aus Aluminium von F. Wöhler (*Ann. Chem.* 204, 118—120). Da das Aluminium durch concentrirte Salpetersäure, wie Eisen, passiv wird, kann ein galvanischer Strom von ziemlich bedeutender Stärke in der Weise erzeugt werden, dass man in einem gewöhnlichen Becher ein zu einer Rolle gebogenes Aluminiumblech in sehr verdünnte Natronlauge oder Salzsäure taucht und in die Flüssigkeit eine poröse Thonzelle mit concentrirter Salpetersäure und einer zweiten Aluminiumblechrolle hineinsetzt. Durch Verbinden der beiden Aluminiumrollen mit einem feinen Platindraht kann dieser zum Glühen gebracht werden.

Pinner.

474. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Will. Jones Menzies in St. Helens. Apparat zum Mahlen und Sieben kaustischer Alkalien. (Engl. P. 4274 v. 21. Oktober 1879.) Nachdem das geschmolzene Alkali erstarrt ist, wird es noch heiss in die Mühle gebracht, welche unten mit einem Sieb versehen ist. Der Apparat ist mit einer Vorrichtung zum Erhitzen desselben versehen.

Nicolas Basset in Paris. Fabrikation von Ammoniak und dessen Salzen. (Engl. P. 4338 v. 24. Oktober 1879.) Die Erfindung besteht wesentlich in der Darstellung von Stickstoffbor, für sich oder in Verbindung mit anderen Nitriden, und in der Behandlung desselben mit Dampf bei dunkler Rothgluth. Holzkohle oder Cokes werden mit einer Lösung von 10 bis 20 Theilen Borsäure in 100 Theilen Wasser und von 2 Aequiv. Alkali möglichst stark getränkt. Eine Lösung von 20 bis 40 Theilen Borax und 1 Aequiv. Alkali eignet sich noch besser. Die Kohle wird nach dem Trocknen mit Magnesia oder Kalk, Baryumcarbonat, Thonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Titaneisen, Kieselerde oder den Boraten jener Metalle gemischt, so dass diese eine Schicht auf der Oberfläche der Kohle bilden. Die so hergerichtete Kohle wird in einer Retorte zur Rothgluth erhitzt. Dann wird ein Strom Stickstoff (Luft oder Verbrennungsluft, deren Kohlensäure vorher durch die im Verfahren erhaltene Ammoniaklösung entzogen ist) darüber geleitet. Wenn die Reduktion und Bildung der Nitride vollständig ist, wird der Gasstrom abgestellt und durch einen Dampfstrom ersetzt. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff der Nitride und tritt als Ammoniak aus. Die metallischen Rückstände aus der Asche werden wieder benutzt. Durch Auslaugen der Asche erhält man die Borate zur Imprägnation einer neuen Portion Kohle. Die erhaltenen Ammoniaksalze sind sehr rein. (Das Ammoniak wird nicht allein durch Reaktion der Nitride entstehen, sondern auch durch Einwirkung des Stickstoffs auf „alkalisirte“ Kohle, welche Weldon bereits patentirt ist, sich bilden.)

Rob. Lancaster in Kirkdale will auf die Weise Alkali erzeugen, dass er bis auf 1500° F. erhitzten Dampf in eine mit Kalkstein gefüllte Kammer leitet. Das hier sich ergebende Gasgemisch, welches nach dem Erfinder aus Kohlensäure und Wasserstoff besteht, soll, in geschmolzenes Kochsalz geleitet, unter Chlor- und Chlorwasserstoff-Entwickelung Soda erzeugen. — Dies ist der curiose Inhalt des Engl. P. 4122 v. 11. Oktober 1879.

George Steward Hazlehurst in Runcorn. Apparat zur Absorption von Salzsäure. (Engl. P. 4233 v. 18. Oktober 1879.) Der Apparat besteht aus einer oder mehreren vertikalen Röhren von geringem Durchmesser, welche mit Backstein-Gitterwerk ausgesetzt sind. Von oben rieselt Wasser den unten eintretenden Gasen entgegen. Die oben entweichenden Gase werden durch eine Röhre, die mit Dampfejector versehen ist, in eine von Wasser durchrieselte, vertikale, enge, mit Coks gefüllte Röhre geleitet.

J.-B. Marie Prosper Closson in Paris. Fabrikation von Magnesia. (Engl. P. 4253 v. 20. Oktober 1879.) An Stelle von Kalk soll für viele Zwecke, z. B. Zersetzung der Chlormanganlaugen in der Chlorfabrikation, der Salmiaklösung in der Sodafabrikation

u. s. w., gebrannter Dolomit verwendet werden. Aus den Chlorcalcium-Chlormagnesium-Lösungen soll die Magnesia durch neuen Zusatz von Dolomit gefällt werden. Eine an Chlormagnesium reiche Lauge kann eingedampft und calcinirt werden; die Salzsäure wird gewonnen und durch Auslaugen das Chlorcalcium von der zurückbleibenden Magnesia geschieden. Die Mutterlaugen der Meerwasserindustrie und der Salinen werden erst mit Chlorcalcium versetzt, um das vorhandene Magnesiumsulfat in Chlormagnesium zu verwandeln, und werden dann mit Dolomit behandelt.

Gust. d'Adelswärd in Paris. Verfahren zur Herstellung reinen Magnesiahydrats zum Zweck der Herstellung feuerfester Ziegel. (D. P. 11321 v. 7. Januar 1880.) Dolomit wird in Salzsäure oder Manganlaugen von der Chlorbereitung gelöst, und die Lösung wird durch Kalk gefällt. Aus der gebrannten und mit Wasser angemachten Magnesia werden durch hohen Druck Ziegel geformt.

O. Junghann & Uelsmann in Königshütte, O.-S. Neuerungen in der Herstellung basischer Ofenfutter. (D. P. 11360 v. 21. December 1879.) Kalkphosphate oder Knochenasche werden mit Chlorcalcium- oder Chlormagnesium-Lösung angemacht.

W. Morgan Brown. Fabrikation von schwefelsaurem Kalk. (Engl. P. 4637 v. 14. November 1879). Kalkmilch und Schwefelsäure fliessen in dünnen Schichten in geeigneten Behältern zusammen, wobei ein Ueberschuss an Säure vermieden wird, der aus gewöhnlich gefälltem Calciumsulfat schwer zu entfernen ist.

Henri Harmet in Denain. Darstellung von Zink und Zinkweiss. (D. P. 11197 v. 23. März 1880.) Das Gemisch von Zinkerzen und Holzkohle wird durch die verschliessbare Gichtöffnung in einen Schachtofen gebracht. Die gasförmigen Produkte, Zinkdämpfe und Kohlenoxyd, entweichen unten in Heizkammern, in welche zugleich Luft getrieben wird, die das entstandene Zinkoxyd in Ablagerungskammern führt.

Hermann Freiherr v. Liebig in Dinkelsbühl. Verfahren zur Darstellung eines Kalk-Kali-Magnesia-Phosphates als Dünger mittelst einer Lösung oder eines mit Salzsäure aufgeschlossenen Phosphats und der Umsetzung desselben mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurer Magnesia. (D. P. 11547 v. 21. Februar 1880.) Guano, Knochenmehl, Knochenasche und mineralische Phosphate werden mit 1, 1½ oder 2 Aequivalenten Salzsäure auf 1 Aequivalent dreibasischen Kalk aufgeschlossen. Dem Brei wird Kainit oder rohes Kalium- oder Magnesiumsulfat zugesetzt. Auch ein Zusatz von Kochsalz wird empfohlen. Sobald die Umsetzung zwischen den Stoffen und die Krystallbildung des Gypses erfolgt ist, wird der Brei getrocknet und gemahlen.

C. M. Tessié du Motay in Paris und Auguste J. Rossi in New-York, V. St. A. Neuerungen im Verfahren der Kälteerzeugung für Eisbereitungszwecke. (Engl. P. 11036 vom 8. Februar 1880.) Es werden zwei leichtflüchtige Flüssigkeiten, von denen die eine in der anderen löslich ist, unter Anwendung des Vacuums zu rascher Verdunstung gebracht. Dies geschieht in Eismaschinen gewöhnlicher Construktion mit Saug- und Druckpumpen. Bei der Condensation der Dämpfe durch Druck wird wiederum die Lösung gebildet. Vornehmlich wird eine Lösung von schwefliger Säure in Aether oder von Ammoniak in Aether angewendet, Aether absorbirt 33 bis 70 pCt. seines Gewichts an schwefliger Säure. Während Aether allein eine Temperaturerniedrigung von $8\frac{1}{2}^0$ hervorbringt, verursacht Schwefligsäureäther (33procentig) eine solche von $13\frac{1}{2}^0$, Ammoniakäther (6procentig) eine solche von $12\frac{1}{2}^0$. An Stelle der genannten Lösungen wird noch empfohlen Lösung von schwefliger Säure in Schwefelkohlenstoff (Absorption 1.43 pCt.; Temperaturerniedrigung $8\frac{1}{3}^0$); von schwefliger Säure in Chloroform (Absorption 5 pCt.; Temperaturerniedrigung $5\frac{1}{2}^0$); von Chlormethyl in Chloroform. Bei Absorption von weniger als 1 pCt. Chlormethyl beträgt die Temperaturerniedrigung 10^0, während Chloroform allein die Temperatur nur um $\frac{2}{3}^0$ herabdrückt.

Ch. de Vauréal in Paris. Verfahren zur Darstellung von Gold und Silber aus schwefel-, antimon- und arsenhaltigen Erzen. (D. P. 10716 vom 25. November 1879.) Die Erze werden im Wasserstoffstrom zur Sublimation von Arsen geglüht. Die Schwefelkupfer- und Antimonverbindungen enthaltenden Rückstände werden geröstet, Kupferoxyd und Kupfersulfat werden durch Schwefelsäure ausgezogen, das Antimon wird aus dem nun verbleibenden Rückstande durch Salzsäure entfernt, Silber und Gold werden aus dem Residuum extrahirt. Handelt es sich nur um Silber, so wird das Silberchlorid in Natriumthiosulfat gelöst. Ist ausser Silber auch Gold vorhanden, so wendet man Amalgamation an. Zur Gewinnung auf trockenem Wege mischt man den entchlorten Rückstand mit $\frac{1}{2}$ Gewichttheil Bleiglätte und $\frac{1}{50}$ Gewichttheil Kohlepulver und schmilzt die Mischung mit Blei zusammen. Aus der Bleilegirung werden die edeln Metalle mittelst Zink oder durch Abtreiben gewonnen.

L. Boblique in Paris. Entphosphorung von Eisen. (Engl. P. 4625 vom 13. November 1879.) Die Oefen erhalten ein Futter von Bauxit, mit oder ohne Zusatz von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia.

James Musset Carew in Clapton. Gewinnung von Kobalt und Nickel aus ihren Erzen. (Engl. P. 4609 vom 12. November 1879.) Das gepulverte Erz wird mit Salzsäure behandelt. Der aus der Lösung mit Soda gefällte Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung neutralisirt und heiss mit Schwefelsäure versetzt.

Während Kupfer u. s. w. gefällt wird, bleiben Kobalt und Nickel in Lösung. Diese wird heiss mit Schwefelammonium oder besser Schwefelkobalt versetzt. In dem Niederschlag soll wesentlich Eisen und Nickel sein, während Kobaltsulfat in Lösung bleiben soll, aus welcher durch Zink metallisches Kobalt gefällt wird. Der Niederschlag soll geröstet und in Schwefelsäure gelöst werden, um dann mittelst Zink das Nickel zu fällen.

Alfred Lambotte Doucet in Brüssel. Behandlung von Kupfer-, Blei- und Zinkerzen. (Engl. P. 3586 vom 6. September 1879.) Die Sulfide werden gepulvert, mit Schwefelwasserstoffwasser befeuchtet und in einem Flammofen oder in Retorten erhitzt. Während des Glühens wird ein Strom Salzsäuregas darüber geleitet. Wenn die Sulfide in Chloride umgewandelt sind, so wird unter Erhöhung der Temperatur ein Luftstrom eingeleitet. Dann werden die Chloride verflüchtigt und in Condensationskammern aufgefangen, in welche zugleich ein Wasserschauer dringt. Die Lösung der Chloride soll durch den Strom einer thermoelektrischen Säule zersetzt werden, wobei der Wärmeüberschuss der Oefen nutzbar gemacht wird. Silberhaltige Blei- und Kupferglanze werden mit einem Flussmittel aus Kalium-, Natriumcarbonat, Kohle und Salpeter geschmolzen. Durch Auslaugen mit Wasser werden dann die alkalischen Sulfide von den Metallen getrennt. Das Blei wird in Tiegeln mit Natriumzincat geschmolzen, auf 540° C. erhitzt. In die Masse kommen verschiedene Kupferdrähte, die mit einer thermoelektrischen Batterie in Verbindung stehen. Das Zink wird in Freiheit gesetzt, die Kupferdrähte werden dann entfernt und die Temperatur auf 430° erniedrigt um die Bildung der Zinksilberlegirung zu erleichtern. Gold- und silberhaltige Erze oder Rückstände der Verarbeitung dieser Metalle sollen in Form von Legirungen mit Kupfer, Blei und Antimon gebracht werden, indem Lösungen dieser Metalle in Gegenwart der gold- und silberhaltigen Stoffe durch Zink oder Eisen reducirt werden.

G. Careless Trewby and H. W. Fenner in Beckton. Destillation von Kohlentheer. (Engl. P. 3613 vom 9. September 1879.) Wenn der Theer in dem Destillirgefäss die Temperatur von 212° F. erreicht hat, so wird Dampf durch ein auf dem Boden der Destillirblase liegendes durchlöchertes Schlagenrohr injicirt, der dann durch den Theer selbst überhitzt wird.

Ad. d'Andiron und Gust. Wegelin in Mülhausen. Erzeugung schwarzer Farbstoffe. (Engl. P. 4123 vom 11. Oktober 1879.) Zur Bereitung von Anilinschwarz soll nicht ein reines Anilin genommen werden, sondern eine Flüssigkeit von etwa 2 Theilen Anilin und 1 Theil Xylidin oder der äquivalenten Menge Cumidin; oder 2) eine solche von gleichen Theilen flüssigem und festen Toluidin; oder 3) ein Gemisch von 2 Theilen flüssigem Toluidin mit 1 Theil

Xylidin oder der äquivalenten Menge Cumidin. Durch Anwendung der Homologen des Anilins soll das Nachgrünen des Anilinschwarz verhindert werden.

Dr. Emil Jacobsen in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd neben organischen Säurechloriden u. s. w. aus Benzotrichlorid bezw. Dichlorid bei Gegenwart gewisser Metallsalze. (D. P. 11494 v. 7. December 1879.) Erwärmt man 2 Molekülе Eisessig, der mit einigen Procenten Chlorzink versetzt ist, im Wasserbade und lässt 1 Molekül Benzotrichlorid hinzufliessen oder lässt man umgekehrt den Eisessig zu dem mit Chlorzink versetzten Benzotrichlorid hinzufliessen, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und Acetylchlorid. Aus dem braunschwarzen krystallinischen Rückstand gewinnt man Benzoësäure durch Auslaugen mit Sodalösung und Fällen mit Salzsäure:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2\,CH_3.COOH = C_6H_5.COOH + 2\,CH_3.COCl + HCl.$$

Um die Entwickelung von Salzsäure zu vermeiden, die leicht erhebliche Mengen Acetylchlorid mitreisst, kann man die Hälfte der Essigsäure durch die äquivalente Menge entwässerten essigsauren Zinks ersetzen. Um statt Acetylchlorid Essigsäureanhydrid zu erhalten, ersetzt man die Essigsäure vollständig durch essigsaures Zink, da Benzotrichlorid auch auf dieses allein beim Erwärmen einwirkt. Hierbei erhält man die Benzoësäure nicht als solche, sondern in Form von Benzoëessigsäureanhydrid, welches erst auf Umwegen in Benzoësäure überzuführen ist. Eine noch wasserhaltige Essigsäure wird durch Vermittelung des Acetylchlorids zu absoluter.

Um ohne gleichzeitige Darstellung von Acetylchlorid Benzotrichlorid glatt in Benzoësäure überzuführen, erwärmt man Benzotrichlorid mit wenig Essigsäure und Chlorzink oder essigsaurem Zink am Rückflusskühler und lässt allmälig die zur Bildung von Benzoësäure nöthige Menge Wasser zufliessen. Die dabei immer wieder regenerirte Essigsäure kann man schliesslich noch zum grössten Theil wiedergewinnen.

In gleichem Sinne wie Essigsäure wirken andere organische Carbonsäuren unter denselben Bedingungen auf Benzotrichlorid ein. So bewirkt z. B. auch Ameisensäure Benzoësäurebildung, entwässerte Oxalsäure wirkt weniger heftig ein. Benzoësäure bildet unter gleichen Umständen Benzoylchlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CCl_3 + C_6H_5.COOH = 2\,C_6H_5.COCl + HCl.$$

Behandelt man Benzodichlorid unter denselben Bedingungen mit Essigsäure und Chlorzink, so entsteht Benzaldehyd, Acetylchlorid und Salzsäure:

$$C_6H_5.CHCl_2 + CH_3.COOH = C_6H_5.COH + CH_3.COCl + HCl.$$

Wie auf die Carbonsäuren so wirken Benzotri- und Dichlorid auch auf deren Aether ein. So wird mit Essigäther z. B. Benzoësäureäther bezw. Benzaldehyd neben Acetylchlorid und Chloräthyl gebildet nach den Gleichungen:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2\,CH_3.CO.OC_2H_5 = C_6H_5.CO.OC_2H_5 + 2\,CH_3.COCl + 2\,C_2H_5Cl.$$

$$C_6H_5.CCl_2H + CH_3.CO.OC_2H_5 = C_6H_5.COH + CH_3.COCl + C_2H_5Cl.$$

Lässt man Alkohole der Fettreihe, z. B. Aethylalkohol auf Benzotrichlorid bei Gegenwart von Chlorzink unter sonst gleichen Bedingungen, wie angegeben, einwirken, so entstehen Benzoësäureäther, Chloräthyl und Salzsäure, die durch überschüssigen Alkohol ebenfalls in Chloräthyl übergeführt wird. In ganz derselben Weise wird Benzodichlorid durch Alkohole der Fettreihe in Benzaldehyd übergeführt:

$$C_6H_5.CCl_2H + C_2H_5OH = C_6H_5Cl + HCl.$$

Das Zinkchlorid kann bei diesen Reaktionen durch Antimontrichlorid oder Kupferchlorid ersetzt werden.

J. B. Pascal in Lyon. Verfahren zur Herstellung eines Suppenextraktes. (D. P. 11500 v. 10. März 1880.) In der Brühe von Gemüse wird Rindfleisch gekocht. Die vom Fett befreite Flüssigkeit wird mit Kochsalz versetzt und zur Syrupsconsistenz eingedampft.

Will. Langwell in Attercliffe, Sheffield. Behandlung von Porcellan, Steingut u. dgl. (Engl. P. 4723 v. 20. November 1879.) Der Erfinder ruft irisirende Farben auf Porcellan u. dgl. hervor, indem er (wie gewöhnlich) die Waaren den Dämpfen von Metallsalzen aussetzt. Mit dem zu decorirenden Gegenstand bringt der Erfinder in die Cassette, in welcher die Waare in den Brennofen gesetzt wird, ein Gemisch von 100 Theilen Zinnchlorid, 6 Theilen Strontiumnitrat und 6 Theilen Bariumnitrat.

Chr. Heinzerling in Frankfurt a. M. Neuerungen bei dem Heinzerling'schen Schnellgerbverfahren. (D. P. 10665 vom 24. December 1879. Zusatz-Patent zu 5298 vom 3. November 1878.) Während nach dem Hauptpatent Alkalichromate im Verein mit Alaun und Kochsalz angewendet wurden, werden jetzt anstatt dessen Chromsulfat und Chromchlorid nebst Aluminiumchlorid beansprucht. Weiter bezieht sich das Patent auf die Anwendung einer Lösung von Wachs, Colophonium, Walrath oder einer kautschukartigen Masse, welche durch Behandeln von fetten Oelen mit 10 bis 20 pCt. Chlorschwefel gewonnen wird, zum Schmieren der mittelst obiger Stoffe gegerbten Häute.

Dr. Friedrich Knapp in Braunschweig. Verfahren zur Darstellung von Eisensalzen für Zwecke der Gerberei. (D. P.

10518 v. 25. December 1879. Zusatz-Patent zu 444 v. 21. Juni 1877.) Statt, wie im Patent 444, zur Herstellung der Eisenlösung Salpetersäure zu einer kochenden Lösung von Eisenvitriol zuzusetzen, setzt man besser zu der Lösung von Eisenvitriol äquivalente Mengen von Schwefelsäure und Natronsalpeter hinzu, wobei das Natron des Salpeters in das sich bildende Eisenoxydsalz eintritt und einen constituirenden Bestandtheil desselben bildet. — Die Gerbung geschieht mittelst dieses Eisensalzes entweder wie mit dem früher verwendeten Salz oder mittelst des Niederschlages, welchen Eiweisskörper beliebigen Ursprunges, z. B. die des Blutes, mit diesem Salze hervorbringen.

Réné Ch. M. de Molon in Paris. Dünger. (Engl. P. 3928 v. 30. September 1879.) Gepulvertes Kalkphosphat wird mit Varekpflanzen aufgeschichtet. Diese überlässt man einige Zeit lang der Gährung, bis nach wiederholtem Mischen die Zersetzung der organischen Stoffe vollständig ist. Zur Beschleunigung der Gährung kann man Excremente, Fischabfälle u. dgl. zusetzen. Durch die Einwirkung der dabei entwickelten Kohlensäure werden die Phosphate assimilirbarer gemacht. Die Humussäuren sollen auch Stickstoff aus der Luft binden.

Alex. Manbré in Liverpool. Behandlung der Rückstände nach der Extraktion von Stärke aus Mais. (Engl. P. 3996 v. 4. Oktober 1879.) Die nach der Gewinnung der Stärke bleibenden Mais-Rückstände werden mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, bis alle noch vorhandene Stärke in Glucose umgewandelt ist. Die Lösung wird der Gährung überlassen. Die Rückstände werden durch Dämpfen aufgeweicht und zur Gewinnung von Oel einem starken hydraulischen Druck ausgesetzt.

E. de Werchin in Meslay. Mittel zur Conservirung von Pflanzen- und Thierstoffen, Zerstörung von Insekten und dgl., besteht aus Oel, Campher und Carbolsäure. (E. P. 4523 v. 6. November 1879.)

W. Jeyes in Birmingham setzt der Seife kurz vor dem Fertigstellen Anthracen oder Naphtalin zu. (E. P. 4740 v. 21. November 1879.)

Matthew Blair in Sunderland. Brennmaterial. (Engl. P. 3725, v. 17. Sept. 1879.) Schiefer und Kohle werden gepulvert und mit Kohlentheer, Schieferöl, Petroleum, Paraffinöl gemischt und unter Anwendung von Dampf innig damit imprägnirt. Das Ganze wird durch starken Druck in Blöcke geformt.

Gabriel Debaynin in Paris. Apparat zur Erzeugung von Kohlenstoffhydrooxyd durch direkte Einführung flüssigen Wasserstoffprotoxyds. (*sic!*) (Engl. P. 4611, v. 12. Novbr. 1879.) In der sonderbaren Patentschrift ist eine Retorte beschrieben, in welcher sich Wasser mit glühenden Kohlen zersetzt.

Alphonse J. Cazet und 3 Genossen in Paris. Verfahren, flüssige Stoffe, wie Petroleum, Melasse in festen Zustand zu bringen. (Engl. P. 4619, v. 13. November 1879. — D. P. 9984, v. 7. November 1879.) Die Erf. setzen den Flüssigkeiten Schleimstoffe aus Flechten (Japan. Moos) zu. Durch Zusatz von Kalk oder mechanische Mittel kann dies wieder abgeschieden werden.

Friedr. Marquardt in Wien. Fabrikation von Pepton, Hefe u. s. w. (Engl. P. 3706, v. 16. September 1879.) Leguminosen, Korn, besonders Rückstände aus den Brauereien werden mit sehr verdünnten Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure oder Kochsalz behandelt. Die löslichen Proteïnstoffe werden in Pepton umgewandelt, dessen Lösung in Wasser oder Zuckerlösung durch wiederholte Verwendung angereichert werden kann. Schliesslich wird die Lösung im Vacuum eingedampft. Durch Alkohol kann man aus der Lösung das Pepton in fast reinem Zustande fällen. Diese Peptonlösungen bilden nicht nur ein ausgezeichnetes Nahrungsmittel, sondern dienen auch zur Bereitung von Hefe.

Jacob Rainer in Wien. Pepton aus Pflanzenstoffen. (Engl. P. 3776, v. 19. September 1879.) Den Rohstoff bilden wesentlich die proteïnreichen Keimwürzelchen am Malz. Diese werden in Pepsin- und (oder) Säure-haltigem Wasser macerirt. Die Lösung soll für 100 Th. Würzelchen etwa $\frac{1}{10}$ Pepsin, 4 Salzsäure und 8 Kochsalz in 300 Wasser enthalten. Nach genügender (24 stündiger) Maceration werden die Säuren neutralisirt. Aus der eingedampften Flüssigkeit können die Salze mittelst Alkohols gefällt werden.

Jean Wickersheimer in Berlin. Verfahren, frisches Fleisch längere Zeit zu conserviren. (D. P. 11530 vom 14. März 1880). Eine auf 50° C. erwärmte Lösung von 36 g Potasche, 15 g Kochsalz und 60 g Alaun in 3 L Wasser wird mit einer zweiten Lösung von 9 g Salicylsäure in 45 g Methylalkohol, der 250 g Glycerin zugesetzt sind, gemischt. Mit dieser Flüssigkeit wird das zu conservirende Thier injicirt, und zwar vor dem Oeffnen desselben. Handelt es sich um kleinere Thiere, so verwendet man 100 g Flüssigkeit auf 1 kg Körpergewicht, bei grösseren Thieren kann man bis auf 40 g auf 1 kg Körpergewicht heruntergehen. Behufs Conservirung von Leichnamen und Thieren, welche nicht zum Genuss dienen sollen, benutzt man eine Lösung von 80 g Potasche, 60 g Kochsalz, 30 g Salpeter und 160 g Alaun in 6 L Wasser, die man, auf 50° C. erwärmt, einer zweiten Lösung von 18 g Salicylsäure in 600 g Methylalkohol zusetzt; dem Gemisch setzt man noch 60 g Carbolsäure und 1800 g Glycerin hinzu.

Nächste Sitzung: Montag, 8. November 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 8. November 1880.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Barry, Halle a./S.;
Dr. Karl Aumann, Walsrode bei Verden;
Dr. J. R. Nolthenius, Amsterdam;
Charles N. Waite, Manchester;
Leon Crismer, Stavelot [Belgien];
Dr. Percy F. Frankland, London;
Dr. Grethen, Hildesheim;
Dr. J. Boekmann, Strée [Belgien];
Theophil Full, Carl Bauer, } Würzburg;
Wilhelm Arnold, Aarau.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ludolf Lichtenstein, Leipzig (durch W. Knop und R. Sachsse);

Alfred Sarauw, Zürich (durch Victor Meyer und F. P. Treadwell);

Dr. Paul Schoop, Zürich (durch V. Meyer und H. Züblin);

Dr. H. B. Dettmer, Bonn (durch P. Jannasch und H. Hübner);

A. Fr. Palfy, Erkner (durch R. Schmitt und W. Hempel);

V. J. Stephan, Libochowitz [Böhmen] (durch R. Schmitt und W. Hempel);

Ide Lint, Leiden, Choorsteeg 14 (durch Franchimont und M. van Bemmelen);

Paul Friedrich Frische,
Alexander Neuhaus,
Ferdinand Regelsberger,
Ferdinand Bergmann,
Richard Möckel,
Leon Schröter,
Carl Schwedes,
} Würzburg, Univ.-Laborat. (durch J. Wislicenus und F. Herrmann);

Hans Kobek,
Robert Ludwig,
Benno Sandmann,
} Berlin, Universitäts-Laborat. (durch F. Tiemann und Paul Koppe).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

365. Flückiger, F. A. Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 2. Aufl. I. Liefrg. Berlin 1881. (Vom Verleger.)
1079. Ciamician, G. L. Spektroskopische Untersuchungen. I. Abhandlung. Sep.-Abdr. (Verf.)
1080. Möhlau, Richard. Ueber Ortho-Azoxy-, Azo-, Hydrazophenetol und Orthodiäthoxybenzidin. Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1879. (Verf.)
1081. Mollius, Jean De. De la fabrication des huiles et graisses de résine et de leurs falsifications. Lille 1880. (Verf.)

Vom American Institute of mining engineers:

1082. Egleston, T. The manufacture of charcoal in kilns.
1083. Kerr, W. C. The mica-veins in North Carolina.
1084. — The gold-gravels in North Carolina- their structure and origin.
1085. Kimball, James P. A flux for rolling mill cinder and silicous iron ores in the blast furnace.
1086. Maynard, Geo. W. Remarks on a gold specimen from California.
1087. Munroe, H. S. The losses in copper dressing at Lake Superior.
1088. Prime, Frederick. Supplement I. To a catalogue of official reports upon geological surveys of the United States and Territories, and of British North America.
1089. Proceedings of the Lake Superior meeting August 1880.
1090. Raymond, R. W. A glossary of mining and metallurgical terms.

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
H. Wichelhaus.

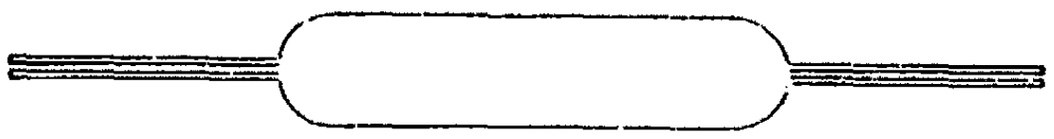
Mittheilungen.

475. Victor Meyer: Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes permanenter Gase.

(Eingegangen am 28. Oktober.)

Für die Bestimmung des specifischen Gewichts von permanenten Gasen bei hoher Temperatur, deren Dichten bei gewöhnlicher Temperatur bekannt sind, bediene ich mich seit längerer Zeit eines Verfahrens, welches ich schon bei einer früheren Gelegenheit [1]) im Princip mitgetheilt habe, und das ich hier etwas näher beschreiben möchte: Ein Gefäss von der Form des beistehend abgebildeten, von 100—200 ccm Inhalt, das in 2 Capillarröhren mündet, dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases.

Fig. 1.



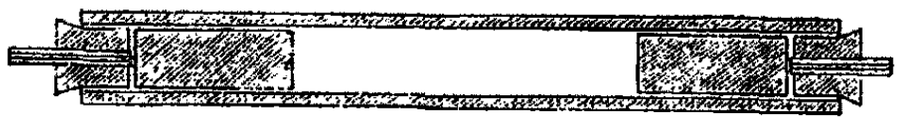
Das Gefäss wird, nachdem es auf die Versuchstemperatur gebracht ist, mit dem Gase gefüllt, wobei die Capillaren als Zu- und Ableitungsrohr dienen, und das Gas wird dann, nachdem es die Temperatur des Gefässes angenommen, mittelst einer anderen auf dasselbe nicht einwirkenden Gasart aus dem Apparate verdrängt und bei gewöhnlicher Temperatur gemessen. Das zum Verdrängen zu verwendende Gas sowie die Art der Aufsammlung richten sich nach den Eigenschaften des Versuchsobjects. Ist dasselbe ein in Wasser unlösliches Gas, so geschieht die Verdrängung mittelst trockner Kohlensäure oder Salzsäure, und die Aufsammlung erfolgt über Kalilauge oder Wasser. Will man das Chlor auf seine Dichte untersuchen, so bewirkt man die Verdrängung mittelst Kohlensäure, leitet das Chlor in Jodkaliumlösung ein und bestimmt die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titriren etc. Unmittelbar vor und nach der Anstellung des beschriebenen Versuchs wird der Apparat mit trockner Luft oder trocknem Stickstoff gefüllt, diese mittelst Kohlensäure oder Salzsäure verdrängt und über Kalilauge, bezw. Wasser aufgesammelt und gemessen. Die gefundenen Luft- oder Stickstoffvolume müssen vor und

[1]) Diese Berichte XIII, 899.

nachher die gleichen sein, wenn die Temperatur constant geblieben ist, und nur dann hat der Versuch Gültigkeit. Aus dem Vergleiche der Volume einerseits der aufgesammelten Luft, andererseits des erhaltenen Gases, die beide bei gleicher [Zimmer-] Temperatur und gleichem Drucke (dem herrschenden Atmosphärendrucke) gemessen werden, ergiebt sich das specifische Gewicht der zu untersuchenden Gasart bei der hohen Versuchstemperatur, wenn es bei Zimmertemperatur bekannt ist, ohne dass man Versuchstemperatur oder Druck zu bestimmen nöthig hat. Auch Wägungen kommen dabei nicht vor, und die einzigen vorzunehmenden Messungen sind Gasvolumablesungen.

Dies Verfahren ist sehr leicht ausführbar, so lange man noch in Glasgefässen arbeiten kann. Bei sehr hohen Temperaturen müsste man Gefässe von der oben gezeichneten Gestalt aus Porzellan, Platin etc. verwenden; da mir solche zur Zeit nicht zur Verfügung stehen, so habe ich bisher ein Gefäss aus Porzellan mit capillaren Stilen in der Weise hergestellt, dass ich ein genau cylindrisches Berliner Porzellanrohr, das aussen und innen glasirt ist, in einem horizontalen Schlösing'schen Gebläse-Ofen erhitzte und die aus der Muffel herausragenden Enden mit zwei scharf abgeschnittenen, dicken Glasstäben, deren Durchmesser nur um ein Minimum kleiner ist als der innere des Porzellanrohrs, ausfüllte. Die Zu- und Ableitung der Gase geschah mittelst durchbohrter Korke, in denen capillare Gaszuleitungsröhren steckten, die bis dicht an die Glasstäbe reichten, wie es die beistehende Zeichnung versinnlicht:

Fig. 2.



Die Anwendung der Glasstäbe ist noch ein etwas unvollkommenes Hilfsmittel, da, wenn der eigentliche Erhitzungsraum weissglühend ist, man dieselben immerhin um ein nennenswerthes Stück von demselben entfernt halten muss, um ihr Schmelzen zu verhindern, obwohl übrigens die Muffel des Schlösing'schen Ofens eine ziemlich scharfe Abgrenzung des Erhitzungsraumes gestattet; viel vollkommener würden natürlich diesen Zweck Stäbe aus unschmelzbarem Material erreichen, die man bis in den eigentlichen Feuerraum vorschieben kann. Ich habe hierzu abgedrehte Graphitstäbe vergeblich zu verwenden versucht; Porzellanstäbe würden wohl das Ziel in vollkommenster Weise zu erreichen erlauben.

Die zuletzt beschriebene Vorrichtung haben Hr. H. Züblin und ich benutzt, um die Dichte des Wasserstoffgases bei sehr hoher

Temperatur zu bestimmen [1]). Die Verdrängung des Wasserstoffs wurde mit Salzsäuregas ausgeführt, da wir fanden, dass Kohlensäure sich mit Wasserstoff bei der Hitze des Ofens in Kohlenoxyd und Wasser umsetzt. Die Versuchstemperatur war eine solche, dass die Porzellanröhre ihre Gestalt nicht spontan änderte, sich indessen schwach stumpfwinklig umbiegen liess.

Bekanntlich hat Hr. Crafts [2]) im Laufe seiner schönen Untersuchungen über die Dichte permanenter Gase bei hoher Temperatur auch die Dichte des Wasserstoffs zu bestimmen versucht, doch erwies sich das dünnwandige, einseitig glasirte Porzellan von Bayeux als permeabel für dies Gas. Bei den von uns benutzten, doppelt glasirten Berliner Röhren fällt dieser Uebelstand fort; wir überzeugten uns, dass während mehrerer Minuten, und zwar während eines längeren Zeitraums, als für eine derartige Bestimmung erforderlich ist, keine nachweisbare Diffusion durch das Porzellan stattfindet. Dies stellten wir in der Weise fest, dass wir das Rohr im glühenden Ofen, mit Wasserstoff gefüllt, einseitig abschlossen, während ein mit dem anderen Ende verbundenes Gasentbindungsrohr in Quecksilber tauchte. Während wir in dieser Weise den Apparat mehrere Minuten sich selbst überliessen, trat kein Zurücksteigen des Quecksilbers im Gasentbindungsrohr ein, sondern das Niveau desselben blieb unveränderlich.

Die Versuche mit Wasserstoff und Luft wurden unmittelbar nach einander ausgeführt und ergaben:

I. Versuch.

Aufgesammelter	Wasserstoff:	19.2 ccm	feucht gemessen bei Zimmertemperatur.
-	Luft:	19.4 ccm	
-	Wasserstoff:	19.2 ccm	

Die gute Uebereinstimmung der Gasvolume im Beginn und am Ende beweist, dass die Temperatur während der Versuche unverändert geblieben war.

Ein in ganz ähnlicher Weise, zu einer anderen Zeit angestellter

II. Versuch

ergab: Aufgesammelte	Luft:	19.9 ccm	gemessen wie oben.
-	Wasserstoff:	20.0 ccm	

Nach Beendigung der Versuche wurde der aufgesammelte Wasserstoff untersucht und rein und frei von beigemengter Luft gefunden.

Diese Zahlen zeigen, dass der Wasserstoff bei der angewandten Temperatur keine Aenderung seiner Dichte erleidet. Es wäre leicht gewesen, die Versuchstemperatur annähernd zu bestimmen, indem man einfach die in dem auf (bekannte) Zimmertemperatur erkalteten

---

[1]) Vgl. die Fussnote, diese Berichte XIII, 401.
[2]) Compt. rend. 90, p. 810.

Apparat enthaltene Luftmenge durch Verdrängung mittelst Salz- oder Kohlensäure bestimmt hätte. Allein dies erschien in dem gegebenen Falle zwecklos, da eben, wegen der Unmöglichkeit, die Glasstäbe bis in den Erhitzungsraum selbst vorzuschieben, doch ein Theil des Gases eine niedrigere Temperatur haben musste. Würde man die Versuche unter Anwendung von Porzellanstäben oder Porzellangefässen mit capillaren Stielen (wie Fig. 1) wiederholen, so wären solche Temperaturbestimmungen von Interesse, da man nach dem Obigen noch nicht sagen kann, bis zu welchem Hitzegrade die Dichte des Wasserstoffs unveränderlich bleibt.

Durch die mannichfachen, neuerdings angestellten Versuche über die Dichte von Gasen bei sehr hohen Temperaturen ist eine Ansicht experimentell bestätigt worden, deren Richtigkeit allerdings bisher aus theoretischen Gründen meist als selbstverständlich angesehen wurde; nämlich dass der Ausdehnungscoëfficient der Gase [wenn dieselben keine chemischen Veränderungen — Dissociation — erleiden] auch bei sehr hohen Temperaturen unveränderlich ist. Dies ist jetzt für folgende Gase und Dämpfe ermittelt:

Tellur[1]) (Deville und Troost),
Schwefel[1]) (Deville und Troost; V. und C. Meyer),
Stickstoff, Sauerstoff, Quecksilber, Arsenige Säure } (V. und C. Meyer),
Salzsäure, Kohlensäure } (Crafts),
Wasserstoff (V. Meyer u. H. Züblin).

Für den Wasserstoff wird, durch Anwendung der oben angedeuteten Modifikation des Versuchs, die Frage leicht noch für eine höhere Temperatur, als bisher geschehen, geprüft werden können.

Bekanntlich haben die HHrn. Troost und Berthelot aus meinen sowie der HHrn. Crafts und Troost Beobachtungen über das Jod den Schluss gezogen, dass die Annahme des constanten Ausdehnungscoëfficienten der Gase aufzugeben sei. Gegenüber dieser Schlussfolgerung schien es mir angezeigt, auf das Verhalten der oben zusammengestellten 9 Gasarten hinzuweisen.

Zürich, October 1880.

---

[1]) Beim Schwefel und Tellur ist davon abgesehen, dass dieselben in gewissen Temperaturgrenzen (beim Uebergang von S_6 in S_2 etc.) ihre Dichten rasch ändern. Selen ist in der Zusammenstellung nicht mit angeführt, da bei ihm die der Formel Se_2 entsprechende Dichte noch nicht, wie beim Tellur und Schwefel, bei von einander verschiedenen Temperaturen constant gefunden worden ist.

476. Karl Heumann: Zur Nomenklatur einiger Azoverbindungen.

(Eingegangen am 1. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nomenklaturfragen bedürfen meist eine vorsichtige Behandlung, denn die Entscheidung über die Zweckmässigkeit einer Benennungsweise wird oft in hohem Grad durch rein persönliche Auffassung beeinflusst, und durch die versuchte Abänderung bereits im Gebrauch befindlicher Namen kann unter Umständen die Sachlage noch verschlimmert werden, wenn die Vorzüge der neuen Nomenklatur nicht so überzeugend sind, dass letztere zur allgemeinen Annahme gelangt; anderenfalls wird nur eine weitere Bezeichnungsweise für dieselben Körper in die Literatur eingeführt.

Trotz dieser Bedenken dürfte es wohl an der Zeit sein die Aufmerksamkeit auf die Nomenklaturverhältnisse der Azokörper zu lenken, deren Gebiet sich in neuerer Zeit so ausserordentlich vergrössert hat, und einige Wünsche auszusprechen, welche darauf hinzielen Missverständnisse zu vermeiden und die Namen etwas übersichtlicher zu gestalten.

1) Azobenzol. Dieser allgemein gebräuchliche Name für die Verbindung $C_6H_5N = NC_6H_5$ ist zu sehr eingebürgert, um abgeändert werden zu können. Wenn im Kolbe'schen Lehrbuch der org. Chemie von dem Bearbeiter desselben, Hrn. E. v. Meyer, neben dem Namen Azobenzol auch die Bezeichnung Azodiphenyl als eine „correctere“ eingeführt wird und sämmtlichen vom Azobenzol sich ableitenden, oder ihm analogen Verbindungen derartige Namen beigelegt werden, z. B. Hydrazodiphenyl, Azoxydinaphtyl u. s. w., so ist dies wohl kein Vortheil, da wir sofort geneigt sind diese Körper als Diphenylverbindungen u. s. w. aufzufassen, d. h. als Verbindungen, bei welchen die beiden Benzolkerne direkt verbunden sind.

Azodiphenyl könnte die Constitution $\begin{matrix} C_6H_4 & N \\ \vdots & \| \\ C_6H_4 & N \end{matrix}$ oder $C_6H_5 - C_6H_4N = NH_4C_6 - C_6H_5$ besitzen, und ein der letzten Formel entsprechend constituirtes Dinitroazodiphenyl wurde von H. Wald[1]) bereits dargestellt. Es kann also nur Missverständnisse herbeiführen, wenn man statt des Namens Azobenzol die an sich nicht unrichtige Bezeichnung Azodiphenyl anwendet.

2) Substitutionsderivate des Azobenzols. Die bei Einwirkung von Brom auf Azobenzol entstehende Verbindung $C_6H_4BrN = NC_6H_4Br$ nannte Werigo[2]) Dibromazobenzol und dem entsprechend erhielten die aus Chlornitrobenzolen durch Reduktion entstehenden

[1]) Diese Berichte X, 137.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 165, 189.

Verbindungen, $C_6H_4ClN = NC_6H_4Cl$, den Namen Dichlorazobenzol. Weiter kennen wir auch Derivate des Azobenzols, in welchen 3, oder 4 Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe, durch Chlor u. s. w. substituirt sind, und diese Verbindungen wurden stets als Tri- und Tetraderivate bezeichnet. In neuerer Zeit ist jedoch von den HH. H. Limpricht[1]), O. Jordan[2]), A. T. Neale[3]), H. von Reiche[4]), C. Brunnemann[5]), Mahrenholtz und Gilbert[6]), sowie von den HH. Ad. Claus und Moser[7]) ein anderer Modus eingeführt worden. So bezeichnen die genannten Herren in ihren zahlreichen Arbeiten über substituirte Azokörper die durch Reduktion der verschiedenen Nitrobenzolsulfosäuren erhaltenen, zwei Sulfogruppen besitzenden Azoverbindungen $C_6H_4(SO_3H)N = NC_6H_4(SO_3H)$ als Azobenzolsulfosäuren und die aus Nitrobenzoldisulfosäure dargestellte, vier Sulfogruppen enthaltende Verbindung $C_6H_3(SO_3H)_2N = NC_6H_3(SO_3H)_2$ als Disulfosäure. In gleicher Weise werden die zugehörigen Hydrazo-, Azoxysäuren, Sulfochloride u. s. w. benannt.

Diese an sich ganz wohl berechtigte Namengebung kommt jedoch mit der sonst gebräuchlichen in Conflikt, denn unter Azobenzolsulfosäure verstand man stets die Griess'sche Verbindung $C_6H_4N = NC_6H_4(SO_3H)$ und jene Benennungsweise führte auch selbst bei den Anhängern dieser Nomenklatur zu merkwürdigen Inconsequenzen. So nannte z. B. Hr. Jordan die 2 Atome Brom und 2 Sulfogruppen enthaltende Verbindung Dibromazobenzolsulfosäure und eine Verbindung mit 4 Atomen Brom und 2 Sulfogruppen wird von ihm als Tetrabromazobenzolsulfosäure bezeichnet.

Die von den erwähnten Chemikern in neuerer Zeit gebrauchte Benennungsweise besitzt vor der sonst allgemein (auch bei den analogen Verhältnissen der Diphenylderivate) angewandten Nomenklatur wohl keine besonderen Vorzüge, dürfte aber z. B. einer Säure mit drei Sulfogruppen, oder dem Trinitroazoxybenzol G. A. Schmidt's gegenüber sehr in Verlegenheit gerathen.

Es scheint daher zur Vermeidung von Missverständnissen wohl besser, nicht die halbe, sondern stets die ganze Anzahl der vorhandenen Sulfo- oder Nitrogruppen, Chloratome u. s. w., welche sich im Molekül finden, auch in den Namen aufzunehmen.

3) Gemischte, oder unsymmetrisch substituirte Azoverbindungen. Als Repräsentant dieser Körperklasse, bei welcher die durch die $\cdots N = N \cdots$ Gruppe verbundenen Complexe nicht identisch

---

[1]) Diese Berichte XI, 1044.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 360.
[3]) Ebendaselbst 203, 78.
[4]) Ebendaselbst 208, 64.
[5]) Ebendaselbst 202, 340.
[6]) Ebendaselbst 202, 381.
[7]) Diese Berichte XI, 760.

sind, mag das sog. Oxyazobenzol, $C_6H_4(OH)N = NC_6H_5$, dienen, welches von Hrn. Griess früher Phenoldiazobenzol, später Azobenzolalkohol genannt wurde[1]). Diese Verbindung bildet das Zwischenglied zwischen Azobenzol und Azophenol und ist ihren Eigenschaften und ihrer Darstellung aus Azobenzolsulfosäure durch Kalischmelze nach wirklich ein Phenol.

Wird dieser Körper nitrirt, bromirt u. s. w., so kann die Substitution entweder im Phenol-, oder im Benzolrest, oder in beiden zugleich stattfinden, aber die Bezeichnung Nitrooxyazobenzol z. B. erlaubt nicht diese Unterschiede auszudrücken. Dies ist dagegen mit Leichtigkeit der Fall, wenn wir die verschiedenen Molekülreste namhaft machen, das Oxyazobenzol mit Phenol-Azo-Benzol bezeichnen und die Verbindung $C_6H_3(OH)NO_2N = NC_6H_5$ Nitrophenol-Azo-Benzol nennen; d. h. wenn wir die Formeln lesen, wie sie geschrieben werden, und das Wort „Azo", welches die Gruppe N = N repräsentirt, an dieselbe Stelle im Namen setzen, welche die N = N-Gruppe in der Formel einnimmt.

Es ist klar, dass sich auf diese Weise alle Substitutionsunterschiede und Isomerien mit Leichtigkeit ausdrücken lassen.

Dioxy-, Tri- und Tetraoxyazobenzole können sehr viele existiren, und wenn gar noch Substitutionen durch Chlor, die Amidogruppe u. s. w. stattfinden, so ist es bei Anwendung des Klassennamens Dioxybenzol u. s. w. nicht möglich auch nur annähernd die Natur und Bildungsweise im Namen zum Ausdruck zu bringen. Bei obigem Vorschlag ergeben sich dagegen die Namen von selbst. So wird das aus Resorcin und Diazobenzolnitrat erhaltene Dioxyazobenzol als Benzol-Azo-Resorcin und dessen Nitroprodukte als Benzol-Azo-Nitroresorcin resp. Nitrobenzol-Azo-Resorcin zu bezeichnen sein.

Der Kürze halber kann man beim Schreiben das Wort -Azo- durch das die Gruppe -N = N- repräsentirende Zeichen -A- ersetzen.

Die von Hrn. Griess Azosulfoxylxylol-Resorcin genannte Verbindung $C_8H_8(SO_3H)N = NC_6H_3(OH)_2$ erhält den Namen Resorcin-Azo-Xylolsulfosäure und Hrn. Stebbin's Paraazosulfoxylbenzolphloroglucin wird übersichtlicher Phloroglucin-Azo-p-Benzolsulfosäure ge-

---

[1]) Dasselbe ist natürlich vom Azoxybenzol $C_6H_5N \cdots NC_6H_5$ (O) wohl zu unterscheiden, doch nannten die HH. A. W. Hofmann und Geyger (diese Berichte V, 916) das Chlorderivat des letztgenannten Körpers Dichloroxyazobenzol und Hr. Laubenheimer (diese Berichte VIII, 1623) schloss sich bei analogen Verbindungen dieser Bezeichnungsweise an. Derselben kann ein gewisser Vorzug nicht abgesprochen werden, da das Azoxybenzol nicht etwa die Azoverbindung eines Oxybenzols ist (eine solche wäre das Azophenol), sondern das Oxydationsderivat des Azobenzols, welches sich (bei gleichzeitiger Nitrirung) leicht zu Azoxybenzol oxydiren lässt. Indess ist der Name Oxyazobenzol für den die Hydroxylgruppe enthaltenden Körper in neuerer Zeit gebräuchlicher geworden.

nannt u. s. f. Die bei solcher Bezeichnungeweise erzielte, völlige Uebereinstimmung des Namens mit der Formel erleichtert natürlich das Schreiben und Lesen der Formeln in hohem Grade.

Es muss übrigens beigefügt werden, dass die Einschaltung des Wortes „azo“ in die Mitte der Namen bereits früher Anwendung gefunden hat; so nannte Hr. Victor Meyer die Verbindung, $C_2H_4NO_2N=NC_6H_5$, neben Azonitroäthylphenyl gelegentlich auch Nitroäthylazophenyl und der Referent des Fittica'schen Jahresberichts für 1877 änderte die Namen Griess'scher Azokörper analog der Meyer'schen Bezeichnungsweise ab. Auch mögen noch andere Chemiker von jener so nahe liegenden Nomenklatur hin und wieder Gebrauch gemacht haben.

So vortheilhaft und bequem die erwähnte Benennungsart sich bei den einfacheren Verbindungen erweist, so dürfte sie bei den complicirteren Azokörpern, welche mehrere -N = N-Gruppen im Molekül enthalten, manchmal wohl das einzige Mittel sein ein Verständniss zu ermöglichen. Die so gebilteten Namen leiden jedoch an zu unbequemer Länge, um für den gewöhnlichen Gebrauch geeignet zu sein, so dass für analog constituirte Verbindungen besondere kurze Klassennamen zu erfinden sind, sobald erst eine grössere Anzahl derartiger Körper bekannt sein wird.

Wie überall in der organischen Chemie sind auch bei den Derivaten des Benzols zweierlei Benennungsweisen für die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe üblich, indem man entweder den Namen der letzteren, oder denjenigen des betreffenden Radikals verwendet. So sagt man Jodäthyl und Nitrobenzol. Ganz analog wird von Azobenzol, aber auch von Azophenyläthyl gesprochen. Bei anderen Verbindungen mögen Gründe vorliegen, die letztere Bezeichnungsart der ersteren vorzuziehen, bei den Azokörpern sind beide Namen völlig gleichberechtigt, d. h. eine Bezeichnungsweise ist überflüssig und der gleichzeitige Gebrauch beider erschwert nur unnöthiger Weise das bei den complicirten Verbindungen an sich schon sehr umständliche Aufsuchen der Namen in den Registern.

Da bei den Azokörpern sehr häufig hydroxylirte, carboxylirte und amidirte Kohlenwasserstoffe vorkommen, für welche wir bereits besondere, kurze Namen besitzen, so würde der Gebrauch des Wortes Phenyl, Tolyl u. s. w. zu sehr weitläufigen Namen führen; denn wenn wir Phenyl statt Benzol sagen, so dürfen wir konsequenter Weise auch die Worte Phenol, Naphtol und Phloroglucin nicht gebrauchen, sondern müssen dafür Hydroylphenyl u. s. w. setzen. Es dürfte hiernach wohl das Zweckmässigste sein die durch die Azogruppe verbundenen Kohlenwasserstoffe, resp. deren Derivate mit dem Namen des betreffenden Kohlenwasserstoffs und nicht mit demjenigen des Radikals zu belegen.

Die erwähnte Bezeichnungsart der Azokörper erlaubt, wie hervorgehoben wurde, alle Isomerieverhältnisse zum Ausdruck zu bringen; kennt man jedoch die Stelle nicht, an welcher eine Substitution stattgefunden hat, so ist eine unbestimmte Benennungsweise anzuwenden, z. B. nitrirtes Resorcin-Azo-Benzol, denn der Name Nitroresorcin-A-Benzol würde voraussetzen, dass der Resorcinrest nitrirt ist. Die Schreibweise Nitro[Resorcin-A-Benzol] wird sich in solchen Fällen unbestimmter Constitution zweckmässig verwenden lassen.

Die in Vorstehendem gemachten Vorschläge, welche den Zweck haben, die durch die verschiedenen Bezeichnungsweisen hervorgerufene Verwirrung zu beseitigen und die Nomenklatur vieler Azokörper etwas übersichtlicher zu gestalten, lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Es liegt kein genügender Grund vor neben den Namen Azobenzol, Azotoluol u. s. w. die Bezeichnung Azodiphenyl u. s. w. zu gebrauchen, welche für Diphenylderivate zu reserviren ist.

2) Bei substituirten Azokörpern ist stets die ganze Anzahl der eingetretenen Atome oder Atomgruppen (Cl, NO_2, SO_3H u. s. w.) in den Namen aufzunehmen und nicht — wie neuerdings vielfach geschah — nur die Hälfte.

3) Bei gemischten, oder unsymmetrisch substituirten Azoverbindungen setze man, um den Namen zu bilden, das Wort -Azo- (abgekürzt: -A-[1])) zwischen die Namen der durch die Gruppe -N = N- verbundenen Kohlenwasserstoffreste. Letztere sind mit dem Namen des Kohlenwasserstoffs (z. B. Benzol) und nicht mit demjenigen des Radikals (Phenyl u. s. w.) zu belegen. Z. B. Phloroglucin -Azo- Benzolsulfosäure.

Die Namen einfacher Derivate des Azobenzols, Azotoluols u. s. w. wie Amidoazobenzol, oder Trinitroazoxybenzol wird man unzerlegt beibehalten, insofern über die Stellung der substituirenden Gruppen kein Zweifel herrscht, oder eine nähere Bezeichnung der Constitution nicht beabsichtigt ist.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

[1]) Für Azoxy-: -AO-; für Hydrazo-: -H_2A-.

477. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber die Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums.

(Eingegangen am 1. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere Untersuchung des kaukasischen Petroleums hatte ergeben, dass in ihm Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} enthalten sind. Die Leichtigkeit, mit welcher dieses Petroleum von Salpetersäure angegriffen wird, schloss die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit von Carbüren C_nH_{2n+2} aus. Um uns jedoch definitiv von dem Nichtvorhandensein der Grenzkohlenwasserstoffe zu überzeugen, unterwarfen wir amerikanisches Petroleum (Heptan, Sdp. 95—100°) der Einwirkung der Salpetersäure, um zu sehen, wie weit die Widerstandsfähigkeit dieser Körper gegen Salpetersäure reicht. Das von uns aus käuflichem, amerikanischen Ligroïn durch häufiges Fraktioniren isolirte Heptan destillirte bei 95—100°; specifisches Gewicht = 0.7192 bei 15.5°. Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
C_7	84	84.3 pCt.
H_{16}	16	15.4 -

1 Theil dieses Heptans erhitzten wir mit 4 Theilen roher Salpetersäure (spec. Gew. = 1.38), so lange sich noch salpetrige Dämpfe entwickelten. Aus der auf der Säure schwimmenden Oelschicht isolirten wir eine ansehnliche Menge unangegriffenen Heptans. Dasselbe siedete constant bei 98.5—99.5°; specifisches Gewicht = 0.6967 bei 19°. Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
C	84	84.2 pCt.
H	16	15.9 -

Dieses vollkommen reine Heptan wurde von Salpetersäure (spec. Gew. = 1.38) fast gar nicht mehr angegriffen.

Hiermit ist bewiesen, dass sich im amerikanischen Ligroïn ausser den Carbüren C_nH_{2n+2} noch andere wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe finden. Das rohe Heptan besass ein höheres specifisches Gewicht, enthielt weniger Wasserstoff, als der Formel C_7H_{16} entspricht, und wurde von Salpetersäure angegriffen. Durch diese Säure lässt sich aus dem rohen Heptan eine fremde Beimengung entfernen.

Die Vermuthung lag nahe, es möchte das amerikanische Petroleum dieselben Additionsprodukte der Benzolkohlenwasserstoffe enthalten wie das kaukasische. Wir haben daraufhin amerikanisches Ligroïn vom Siedepunkt 115—120° mit Salpeterschwefelsäure behandelt und in der That eine kleine Menge Trinitroisoxylol erhalten. Das amerikanische Petroleum enthält also wirklich neben den Carbüren C_nH_{2n+2}, auch noch Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Manche an den

Kohlenwasserstoffen des amerikanischen Petroleums beobachtete Eigenthümlichkeiten finden hierdurch eine genügende Erklärung.

Beim Behandeln des rohen (amerikanischen) Petroleumheptans mit Salpetersäure haben wir eine ansehnliche Menge reinen Heptans zurückerhalten. Es blieb aber beim Destilliren noch sehr viel hochsiedendes Produkt zurück, aus welchem wir durch Fraktioniren einen grösstentheils bei 195—200° übergehenden Antheil abschieden, der sich als stickstoffhaltig erwies. Durch Zinnchlorür wurde dieser Antheil nur wenig angegriffen. Nach der Behandlung mit Zinnchlorür destillirte er grösstentheils bei 193—197° und besass ein specifisches Gewicht = 0.9369 bei 19°. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_7H_{15}NO_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	57.9	58.3 pCt.
H	10.4	10.6 -
N	9.7	10.4 - .

Das amerikanische Petroleum lieferte demnach bei der Einwirkung von Salpetersäure ebenfalls Nitrokörper ganz wie das kaukasische Oel vom gleichen Siedepunkte. Während aber dieses uns einen Körper der Aethylenreihe, $C_6H_{11}NO_2$, gab, lieferte das amerikanische Oel einen Körper aus der Grenzreihe $C_7H_{15}NO_2$.

Der Körper $C_7H_{15}NO_2$ löst sich anscheinend unzersetzt in concentrirter warmer Kalilauge.

---

478. Charles G. Moot: Ueber die Einwirkung des Jods auf Phosphortrichlorid.

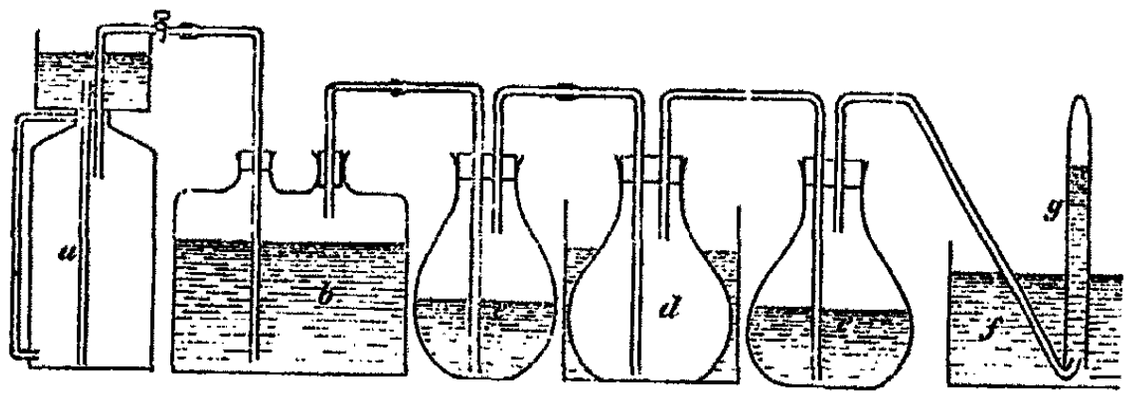
[Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 5. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man Jod mit Phosphortrichlorid mischt, färbt sich die Flüssigkeit rothbraun bis violet, während ein Theil des Jods gelöst wird. Lässt man diese Flüssigkeit mit feuchter Luft in Berührung, so wird eine gelbrothe Substanz abgeschieden, die, von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen, ein gelbes Pulver giebt. Das Waschwasser enthält Phosphorige-, Salz- und Jodwasserstoffsäure.

Leitet man längere Zeit einen Strom von trockner Luft durch die Lösung des Jods in Phosphortrichlorid, so findet keine Veränderung in dieser Flüssigkeit statt, wohl aber, wenn man anstatt trockner Luft einen Strom von feuchter Luft anwendet. Die Flüssigkeit entfärbt sich, wie oben angegeben ist. Diesen Versuch habe ich in fol-

gender Weise wiederholt, um zu entscheiden, ob es die Feuchtigkeit, oder der Sauerstoff der Luft ist, welche diese Veränderung verursachen:



a Luftgasometer zur Erzeugung eines Luftstromes.

b Woulf'sche Flasche mit Wasser, um die Luft mit Wasserdampf zu sättigen.

c Kolben mit der Lösung von Jod in Phosphortrichlorid.

d Kolben, der durch Salzsäure und Glaubersalz abgekühlt wird.

e Kolben zum Theil mit Wasser gefüllt.

f Gefäss mit Quecksilber worin die Eudiometerröhre *g* steht.

Der feuchte Luftstrom, welcher durch die Jod enthaltende Flüssigkeit strömt, nimmt einen Theil des freien Phosphortrichlorids mit in den Kolben *d*, worin es condensirt wird. Die übrigbleibenden, nicht condensirten Gase streichen durch den Kolben *e* und gelangen nachher durch die dreimal gebogene Röhre *f* in die Eudiometerröhre *g*. Wenn nicht alles Phosphorchlorür condensirt wird, wird es vom Wasser des Kolbens *e* zersetzt. Nach dem Versuch hatte denn auch das Wasser eine saure Reaktion und enthielt phosphorige Säure und Salzsäure. Ein Theil der Gase hatte sich in der Eudiometerröhre über Quecksilber gesammelt. 174.5 ccm der Röhre wurden vom Gase eingenommen. Hierzu fügte ich 70 ccm trocknes Wasserstoffgas und liess den elektrischen Funken durchschlagen. Es blieben 134 ccm Gas übrig. Wäre das Gas in der Eudiometerröhre vor dem Versuch reine Luft gewesen, so hätte ich nach dem Verbrennen des Knallgases 139.5 ccm Gas erhalten müssen. Meiner Meinung nach ist die Luft, welche aus dem Apparate strömte, noch mit ein wenig Dampf von Phosphorchlorür verunreinigt gewesen. Ein kräftiger Luftstrom muss durch den Apparat streichen, um den Druck der Flüssigkeiten in den Kolben und den des Quecksilbers in der Röhre *g* zu überwinden. Dieser reisst leicht etwas unzersetztes Posphorchlorür durch das Wasser des Kolbens *e* über und gelangt dieses dann in die Eudiometerröhre.

Lässt man eine Lösung von Jod in Phosphorchlorür einige Tage stehen, so ist, wie bereits erwähnt ist, die Flüssigkeit entfärbt; sie

hat jedoch immer eine schwach braune Farbe, welche vom freien Jod herrührt. Giesst man diese Flüssigkeit von der gebildeten, gelbrothen Masse ab, vermengt sie aufs Neue mit Jod und lässt sie wieder mit feuchter Luft in Berührung, so wird nach einiger Zeit wieder eine neue Menge der gelbrothen Masse gebildet. Eine geringe Quantität Phosphorchlorür genügt, um eine grosse Menge Jod in die oben erwähnte Substanz überzuführen. Nimmt man sehr viel Jod und wenig Phosphorchlorür und überlässt diese Flüssigkeit einige Tage sich selbst, so erhält man eine feste Masse. Trocknet man diese Substanz in einem Luftstrom, um sie vom anhängenden Phosphorchlorür zu befreien und schüttelt nachher mit Schwefelkohlenstoff aus, so löst dieser fast Alles auf. Nach Verdunstung desselben erhält man eine grosse Menge schöner, rother, sechsseitiger Krystalle. In Berührung mit feuchter Luft werden sie zersetzt. Sie sind sehr hygroskopisch und müssen daher in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Mit Wasser in Berührung gebracht, werden sie zersetzt unter Bildung von Phosphoriger-, Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, während eine kleine Menge eines gelbrothen Stoffes zurückbleibt.

Die Analysen dieser Krystalle gaben folgende Zahlen:

0.6789 g der Substanz gaben 0.7708 g Jodsilber, worin 62.20 pCt. Jod; 0.2008 g phosphorsaure Ammonmagnesia, worin 8,2 pCt. Phosphor und 0.8400 g Chlorsilber, worin 26.40 pCt. Chlor.

Die Formel PCl_2J verlangt:

	Berechnet	Gefunden
P	7.91	8.20 pCt.
Cl	27.20	26.40 -
J	64.89	62.20 - .

Die Substanz ist also Phosphorchlorürjodid. Wenn man Krystalle dieser Verbindung in einer Röhre erhitzt, so werden sie unter Bildung von freiem Jod zersetzt. Ich habe versucht die Dampfdichte dieser Verbindung zu bestimmen, doch wurde sie selbst beim vorsichtigsten Erhitzen im Anilindampf zersetzt.

Mit der Untersuchung des gelben, in Wasser unlöslichen, oben besprochenen Pulvers und der Eigenschaften des Phosphorchlorürjodids bin ich noch beschäftigt und hoffe später darüber Mittheilung machen zu können.

Delft, November 1880.

479. Lieben und Zeisel: Bemerkung betreffs Synthese von Glycerinen.

(Eingegangen am 2. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Rücksicht auf die in dem letzten, uns eben zugekommenen Heft dieser Berichte (No. 15) enthaltene Notiz von Hrn. Markownikoff, welcher Versuche ankündigt, um vom Crotonaldehyd, oder von dem durch Reduktion daraus zu erhaltenden Alkohol aus zu dem Glycerin der vierten Kohlenstoffreihe zu gelangen, glauben wir mittheilen zu sollen, dass wir die Reduktion des Crotonaldehyds, sowie seiner Homologen durchgeführt, ferner ein Glycerin der vierten, sowie eins der sechsten Kohlenstoffreihe schon vor längerer Zeit erhalten und einer näheren Untersuchung unterzogen haben. Die ausführliche Abhandlung, in der unter Anderem das Glycerin der vierten Kohlenstoffreihe beschrieben ist, wird schon im nächsten „Monatsheft für Chemie“ enthalten sein, somit in wenigen Wochen erscheinen. —

Hr. Markownikoff theilt in der angeführten Notiz noch mit, dass Hr. Karetnikoff (im Journ. d. russ. chem. Ges. 1877) Versuche über die Reduktion des Crotonaldehyds zu Crotonalkohol angekündigt habe. Zu welchem Resultat diese Versuche geführt haben ist jedoch (selbst jetzt im Jahre 1880) nicht erwähnt und müssen wir daher annehmen, dass dieselben resultatlos geblieben sind. Auch ist es uns nicht gelungen, in der uns zugänglichen chemischen Literatur irgend eine Erwähnung der Karetnikoff'schen Versuche zu finden. Unter solchen Umständen sind wir wohl zu der Meinung berechtigt, dass auf derlei „bloss angekündigte“ Versuche ein Prioritätsanspruch nicht gegründet werden kann. Und wenn dies schon im Allgemeinen richtig ist, so muss es besonders unserer Arbeit gegenüber gelten, über welche wir schon im Jahre 1877 (s. Akad. Anzeiger 1877, p. 178) eine vorläufige Mittheilung gemacht und die wir seitdem ununterbrochen weiter geführt haben.

---

480. C. Böttinger: Ueber die Constitution der Uvitoninsäure.

(Eingegangen am 5. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

In meiner Arbeit „Beitrag zur Kenntniss der Brenztraubensäure [1])“ findet sich unter dem Namen Uvitoninsäure ein Körper beschrieben, welcher gewonnen worden war, indem man unter besonderen Umständen Ammoniak auf Brenztraubensäure einwirken liess. An ge-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 188, 329. Diese Berichte X, 362.

nannter Stelle sind einige Eigenschaften und die Analysen der Säure, des sauren Ammoniaksalzes, des Kalk-, Baryt- und Silbersalzes mitgetheilt worden. Aus den Ergebnissen der Analysen ist geschlossen worden, dass der Uvitoninsäure die empirische Zusammensetzung $C_8H_9NO_4$ zukomme, dass sie eine zweibasische Säure sei und die Fähigkeit besitze bei der Salzbildung noch ein Molekül Wasser zu binden, dass die Salze gewissermassen Abkömmlinge einer Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{11}NO_5$ seien. Werden die mitgetheilten analytischen Werthe einer genauen Prüfung unterzogen, so findet man, dass sie sich, mit Ausnahme der für den Wasserstoff gefundenen Zahlen, mit den Formeln $C_8H_7NO_4$ und $C_8H_9NO_5$ in besserem Einklang befinden, als mit den vorhin erwähnten. Aber es ist auch stets weniger Wasserstoff gefunden worden, als diesen Formeln entspricht. Wie aus beigefügter Analyse hervorgeht, kommt der Uvitoninsäure thatsächlich die Formel $C_8H_7NO_4$ zu.

0.1883 g Subst. lieferten 0.3664 g CO_2 entspr. 0.09927 g C = 53.06 pCt. C
0.0000 g - - 0.0710 g H_2O - 0.00788 g H = 4.19 - H

	Berechnet $C_8H_7NO_4$	Gefunden jetzt	Gefunden früher	
C	53.04	53.06	52.71	52.83 pCt.
H	3.87	4.19	4.73	4.65 -

Die neuerdings ausgeführte Analyse des Silbersalzes der Uvitoninsäure ergab einen Werth, welcher mit dem früher mitgetheilten scharf übereinstimmt.

0.3144 g bei 100° getr. Subst. lieferten 0.1642 g Ag entspr. 52.22 pCt. Ag.

	Berechnet $C_8H_7NO_5Ag_2$	Gefunden jetzt	Gefunden früher
Ag	52.30	52.22	52.26 pCt.

Die folgenden Angaben über die Eigenschaften der Uvitoninsäure mögen noch Platz finden. Die Säure erscheint, mit dem Mikroskop betrachtet, in Form unregelmässiger, sechsseitiger Blättchen, ihr Geschmack ähnelt dem des Chinons, ihre wässrige Lösung giebt, mit etwas Eisenvitriol versetzt, eine intensiv violettrothe Farbenreaktion. Sie löst sich leicht in heissem Anilin, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloracetyl, Phenol, Glycerin, concentrirter Schwefelsäure ohne Farbenreaktion, wenig in siedendem Chloroform, Amylalkohol, spurenweise in siedendem Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff und Benzalchlorid. Chlorwasser und Chlorsäure gaben mit Uvitoninsäure keine Farbenreaktion.

In Berührung mit Phosphorpentachlorid färbt sich die Säure unter ziemlich lebhafter Reaktion röthlich. Uebermangansaures Kali oxydirt die Säure. Von den Salzen der Uvitoninsäure ist vielleicht noch das Bleisalz das bemerkenswertheste. Fügt man Bleiessig zur heissen

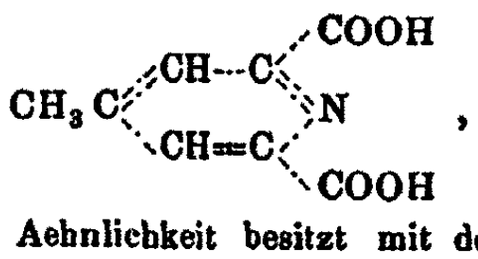
Lösung des uvitoninsauren Calciums, so scheidet sich uvitoninsaures Blei in Form eines dichten Niederschlags ab, welcher sich in überschüssigem, heissen Bleiessig löst. Aus der erkaltenden Flüssigkeit fällt ein schweres, feinkörniges Salz aus.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des uvitoninsauren Calciums in der Hitze. Neben Spuren von Pyrrol, kenntlich an der bekannten Reaktion, macht sich der intensive, durchdringende Geruch der Pyridinbasen geltend. Zur Darstellung der basischen Körper wurde das uvitoninsaure Calcium, nachdem es noch mit etwas Natronkalk vermischt war, in Reagircylindern der trocknen Destillation unterworfen. Bei der durchaus glatt verlaufenden Reaktion wurden, ausser einer in Wasser löslichen Base und sehr wenig Ammoniak, nur Spuren von Nebenprodukten erhalten, welche sich in Wasser nicht lösen und bei Behandlung des Destillats mit Bichromat und Schwefelsäure zerstört werden. Die gereinigte, mit Wasserdämpfen destillirte Base besitzt den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen; nähert man ihrer wässrigen Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so bilden sich dichte, weisse Nebel. Die Analyse des in dicken, schiefen Prismen krystallisirenden Platindoppelsalzes, welches die Farbe des sauren chromsauren Kalis besitzt, in heissem Wasser recht leicht, in kaltem ziemlich löslich ist, beweist, dass die Base Picolin ist.

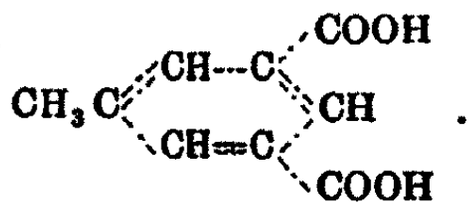
0.1836 g Salz lieferten 0.0605 g Platin entspr. 32.95 pCt. Pt.

Chlorwasserstoffsaures Picolinplatinchlorid verlangt 33 pCt. Pt.

Die Uvitoninsäure ist hiernach als ein Abkömmling des Picolins [1]), als Picolindicarbonsäure zu betrachten. Vielleicht gebührt ihr die Constitutionsformel:



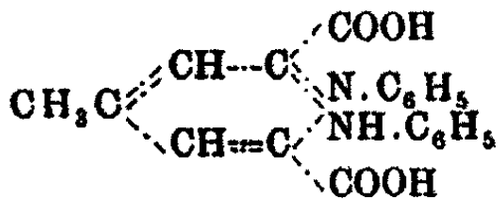
welche eine gewisse Aehnlichkeit besitzt mit der Constitutionsformel der Uvitoninsäure



Die Uvitoninsäure entsteht aus der Amidobrenztraubensäure vermuthlich in derselben Weise wie die Aniluvitoninsäure [2]) aus der Anilbrenztraubensäure. Die Aniluvitoninsäure ist, wie ich gezeigt habe,

[1]) Baeyer's Ann. Chem. Pharm. 155.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 191, 329.

gleichzeitig zweisäurige Base und zweibasische Säure, sie besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_2O_4$ und die Fähigkeit bei der Salzbildung ein Molekül Wasser zu binden. Nur im Silbersalze der Aniluvitoninsäure findet sich dieses Molekül Additionswasser nicht vor; das Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2O_4Ag_2$; in diesem Punkte weichen also die Uvitoninsäure und die Aniluvitoninsäure von einander ab. Die Aniluvitoninsäure verliert beim Erhitzen auf 110° Wasser und verwandelt sich in ein Anhydrid [1]), was bei der Anilglyoxylsäure [2]) schon bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist. Die Constitution der Aniluvitoninsäure dürfte vielleicht in dem Ausdruck:



ein Symbol finden.

Dass nicht allein Anilin, sondern auch andere Basen, z. B. Orthotoluidin mit Brenztraubensäure [3]) zu ähnlichen Combinationen zusammentreten, habe ich bereits früher erwähnt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich sollen secundäre und tertiäre organische Basen in Anwendung kommen.

München, 3. November 1880.

---

481. L. F. Nilson: Zur Frage nach dem Atomgewichte des Berylliums.

(Eingegangen am 8. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Prof. Lothar Meyer veröffentlicht in dem letzten Hefte dieser Berichte, S. 1780, einige Bemerkungen, welche er mir schon vor vier Monaten mittheilte und die sich auf eine von mir in Gemeinschaft mit Otto Pettersson unlängst publicirte Abhandlung [4]) beziehen, worin unsere, schon vorher experimentell begründete Schlussfolgerung noch mehr bestätigt wurde, dass Be = 13.65 und sein Oxyd = Be_2O_3 sei. Hr. Lothar Meyer setzt im Gegentheil Be = 9.1

---

[1]) So erklären sich die analytischen Resultate, welche ich in meiner Abhandlung über Aniluvitoninsäure mitgetheilt habe. Die Analyse der Substanz, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet war, lieferte Werthe, welche gut der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_4$ entsprachen, war die Substanz bei 110° getrocknet worden, so wurden Werthe gewonnen, welche auf die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2O_3$ hinweisen.

[2]) Ann. chem. Pharm. 198.

[3]) Diese Berichte XII, 244.

[4]) Diese Berichte XIII, 1451.

und die Erde = BeO. Die Gründe, welche ihn dazu veranlassten, erlaube ich mir hier etwas näher zu prüfen.

Der Verfasser wendet sich zuerst gegen unsere Behauptung, dass es in der That unmöglich ist, nicht nur Be = 13.65, sondern auch Te = 128, Er = 166, Yb = 173 in Mendelejeff's systematische Classification der Elemente hineinzufügen und sucht diese unläugbaren Ausnahmen von der sonst — sofern zur Zeit genau bekannt ist — regelmässigen Reihenfolge durch die Erklärung zu beseitigen 1) dass, seiner Ansicht nach Yb = 173 in die Reihe passt; 2) dass das Atomgewicht des reinen Er noch nicht festgestellt ist; 3) dass es sich bei Te nur um eine unbeträchtliche Differenz von etwa einem Procent vom Werthe des Atomgewichtes handelt; 4) dass Be = 13.65 von allen Grundstoffen der einzige sein würde, dessen Atomgewicht aus der regelmässigen Reihenfolge weit herausfiele.

Bin Blick auf die von Mendelejeff selbst oben gegebene Tabelle [1]) genügt, um sich zu überzeugen, dass weder Er = 166 noch Yb = 173 in die Gruppe III passen; auch die Einführung einer Art von Triaden, womit der Verfasser neuerdings das Mendelejeff'sche System bereicherte [2]), hat keinen besseren Erfolg und entbehrt ausserdem jeder experimentellen Grundlage. Ich gebe zwar zu, dass die reinste bisher dargestellte Erbinerde noch Spuren von Yb, Tu und Ho zurückhielt; da aber die Atomgewichte Yb und Tu nur einige Einheiten grösser und dasjenige des Ho niedriger als das des Er sein können, so hat man für die Annahme Grund, dass die Verunreinigungen einander compensiren und dass der Werth 166 dem des reinen Erbiums in der That sehr nahe liegt. Dies wird auch von dem Umstande bestätigt, dass Cleve genau dieselbe Zahl für eine noch etwas weiter gereinigte Erde, als die von uns zur Molekulargewichtsbestimmung angewandte, gefunden hat. Und endlich, wenn man auch auf das Tellur und die geringe Differenz seines Atomgewichtes keine Rücksicht nehmen würde, wie gestaltet sich die Sache bezüglich des Berylliums, wenn man mit Hrn. Lothar Meyer $\overset{II}{Be} = 9.1$ annehmen würde? Es fällt auch dann aus der regelmässigen Reihenfolge weit heraus, denn dieses Atomgewicht weicht nicht weniger als 13.75 pCt., oder dreizehn mal so viel wie dasjenige des Tellur, vom geforderten ab und $\overset{II}{Be} = 9.1$ würde demnach von allen Elementen der ersten Reihe das einzige sein, welches von den benachbarten Grundstoffen der zweiten Reihe mit weniger als 16 differirte. Nach meinem Dafürhalten ist diese Ausnahme wenigstens von eben so grosser Bedeutung wie die von Hrn. Lothar Meyer, wenn Be = 13.65 ist, hervorgehobene.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1804. [2]) Mod. Theor., 4. Aufl., S. 138, 174.

Die Zunahme der specifischen Wärme des Be, mit derjenigen des Eisens verglichen, zeigte uns, dass die Wärmecapacität der beiden Metalle mit steigender Temperatur ungefähr gleich erhöht wurde. Diese Vergleichung findet der Verfasser nun schon darum, dass Eisen lange vor dem Schmelzen erweicht [1]), aber hauptsächlich aus dem Grunde weniger berechtigt, weil wir dabei einen Umstand von durchschlagender Wichtigkeit ausser Acht gelassen hätten: die Zunahme der specifischen Wärme z. B. für einen Grad würde nämlich für alle Elemente, welche dem Gesetz von Dulong-Petit unbestreitbar folgen, entweder stets gleich oder grösser und grösser; ganz entgegengesetzt verhalten sich wieder die Grundstoffe, welche bei Mitteltemperatur dieser Regel nicht gehorchen: die Zunahme der specifischen Wärme von C, Bo und Si wächst nämlich nach Weber anfangs, wird dann kleiner und kleiner und endlich sehr klein bei Wärmegraden, innerhalb welcher sie diese Regel erfüllen. Der Verfasser glaubt nun gefunden zu haben, dass Be in dieser Hinsicht mit den letzteren drei Grundstoffen übereinstimmt und folgert daraus, dass $\overset{II}{Be} = 9.1$ zu setzen ist.

Die Bündigkeit dieser Beweisführung beruht nun darauf, ob alle die Bedingungen bei den fraglichen specifischen Wärmemessungen genau erfüllt sind, welche allein erlauben können, dass man dergleichen minutiöse Betrachtungen auf ihnen fusst. Diese Bedingungen sind nun, wie bekannt, 1) dass die untersuchten Substanzen vollkommen rein, oder wenigstens von genau bekannter Zusammensetzung sind; sonst führen die Messungen nur rein illusorische Werthe herbei. In wie fern erfüllen Webers [2]) Untersuchungen diese Forderung? Die von ihm benutzten Bor- und Siliciumpräparate sind leider nicht auf ihre Reinheit geprüft, oder analysirt und mithin von ganz unbekannter Zusammensetzung. Hampe, der die sogenannten Borkrystalle eingehend untersucht hat [3]), schliesst seine Abhandlung mit folgenden Worten: „Ob die specifische Wärme des wirklich reinen Bors auch mit der Temperatur veränderlich ist und für eine bestimmte Temperatur ein Maximum erreicht, das dem Dulong-Petit'schen Gesetze genügt, muss vorläufig dahingestellt bleiben, da die von Weber mit dem sogenannten krystallisirten Bor angestellten Versuche hinfällig geworden sind, seitdem bewiesen wurde, dass diese Substanz Kohlenstoffaluminiumbor ist.“ Beim Schmelzen von Borsäure mit Aluminium erhält man sowohl die genannte Ver-

[1]) Die höchste von uns angewandte Temperatur war + 800°; dass die specifische Wärme des Eisens dabei von seinem „Erweichen lange vor dem Schmelzen“ nicht im mindesten beeinflusst wird, zeigen übrigens die vom Verfasser selbst aus Bède's Untersuchung citirten Zahlen. [A. O. 1783.]

[2]) Pogg. Ann. 154, 367, 553.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 183, 75.

bindung $C_2Al_3B_{48}$ als auch eine andere AlB_{12}; es ist mithin unmöglich zu entscheiden, ob Webers Präparat nur aus der ersteren bestand, oder ob darin auch die letztere Verbindung vorkam. Dass jedoch der Verfasser die Mühe einer Umrechnung [1]) von Webers Zahlen auf reines Bor übernommen hat, ist nur sehr auffallend, da ihm nicht nur die Zusammensetzung der von Weber benutzten „Borkrystalle", wovon keine Analyse vorliegt, sondern ausserdem die Zunahme der specifischen Wärme des Aluminiums in der That vollkommen unbekannt sind.

Ferner haben Mixter und Dana [2]) gefunden, dass mittelst Zink dargestelle Siliciumkrystalle nicht nur Silicium, sondern auch Zink und Eisen enthielten. Die obigen Bemerkungen beziehen sich demnach auch auf das von Weber untersuchte und nach dieser Methode erhaltene Silicium. Es bleibt also zum Vergleich mit Beryllium nur der Diamant übrig. Die specifische Wärme des reinen Kohlenstoffs nimmt indessen mit steigender Temperatur in so ausserordentlicher Weise zu, dass dieser Grundstoff in der That, wie wir schon vorher bemerkt haben [3]), kein brauchbares Vergleichsobjekt für Beryllium sein kann, da die specifische Wärme des Berylliums durchaus keine ungewöhnliche Zunahme mit der Temperatur zeigt. Mit Eisen haben wir dagegen dieselbe lediglich darum verglichen, weil dieses Element, welches in so vielen andern Beziehungen von der vorzüglichsten Bedeutung ist, uns auch in der fraglichen Hinsicht als eins der am besten bekannten (durch Bède's Untersuchung) schien.

2) Dass die zu vergleichenden Werthe genau nach einer und derselben Methode und unter genau denselben Umständen bestimmt sind, Forderungen, welche wir schon mehrmals zuvor hervorgehoben haben [4]). Man kann also, streng genommen, weder die Resultate der Messungen von Bède und Byström, noch die von Weber mit den unsrigen zusammenstellen, wenigstens nicht, um aus einer Vergleichung dieser kleinen Differenzen [5]) einige theoretische Schlüsse zu ziehen. Wir sind nämlich davon überzeugt, dass, wenn einmal z. B. die specifische Wärme des Eisens nach der Eisschmelzungsmethode gemessen wird, auch diese kleinen Differenzen, welche nach Bède's Verfahren constant ausfielen, immer kleiner und kleiner mit der Temperatur werden müssen, da man beim Einwerfen der erhitzten Substanz in das Eiscalorimeter unmöglich den Verlust von ein wenig Wärme vermeiden kann, und zwar um so weniger, je

---

[1]) Mod. Theor. 4, S. 85 und diese Berichte XIII, 1784.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 169, 388.
[3]) Diese Berichte XIII, 1457.
[4]) Diese Berichte XIII, 1455, 1460.
[5]) Diese Berichte XIII, 1783, 1784.

höher die Versuchstemperatur liegt. Jedermann, der sich mit der gleichen Experimenten beschäftigt hat, muss dies zugeben.

3) Dass die Versuchsmethoden überhaupt keine Schlüsse zu ziehen erlauben. Ohne auf eine nähere Kritik der Weber'schen Versuchsmethode einzugehen, bemerke ich nur, dass die unabhängige Bewegung des Quecksilberfadens seines Eiscalorimeters — bis auf 0.45 mm in der Minute[1]) — mir allzu schnell zu sein scheint, um genaue Messungen zu erlauben; dass sein Verfahren, um die Correktion möglichst klein zu machen und dafür zu sorgen, dass die Zeit, welche verstrich, ehe die ganze in das Calorimeter eingeführte Wärme zur Eisschmelzung verwendet war, möglichst kurz ausfiel, scheint mir nicht ohne Einwirkung auf die Genauigkeit der Resultate sein zu können; ebenso wenig dürfte man nach seiner Verfahrungsweise[2]) eine völlig constante Erhitzungstemperatur erreichen, oder einem nicht unerheblichen Wärmeverlust beim Einwerfen der erhitzten Substanz in's Calorimeter entgehen können; ich zweifle demnach nicht daran, dass Hr. Weber gern selbst zugäbe, dass seine Versuche wenigstens nicht dazu geeignet sind, dergleichen haarfeinen Deduktionen wie den in Rede stehenden als Grundlage zu dienen.

Ueberdies hat Hr. Lothar Meyer einen sehr wesentlichen Theil unserer letzten thermischen Untersuchungen gänzlich ausser Acht gelassen; seinem Zwecke geziemt dieser Theil wohl auch nicht. Ich muss deshalb seine Aufmerksamkeit noch einmal darauf hinlenken, dass wir nicht nur die specifische Wärme des Berylliums bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, sondern auch die Molekularwärme sämmtlicher seltener Erden und deren Sulfate[3]) gemessen haben und dass die Werthe, welche wir dabei erhielten, für die Beurtheilung der angeregten Frage von wirklich „durchschlagender Wichtigkeit" ist. Um dies zu zeigen, entnehme ich unserer Abhandlung einige Zahlen:

		Molekularwärme		Molekularwärme
Beryllerde	$Be_2\ O_3$	18.61	$Be_2\ 3SO_4$	62.37
Thonerde	$Al_2\ O_3$	18.78	$Al_2\ 3SO_4$	63.59
Saphir	$Al_2\ O_3$	19.32	$Se_2\ 3SO_4$	62.42
Chrysoberyll	$Al^{\frac{3}{2}}_{Be^{\frac{1}{2}}}\}O_3$	19.22	$Ga_2\ 3SO_4$	61.90
Scandinerde	$Sc_2\ O_3$	20.81	$Y_2\ 3SO_4$	61.60.
Galliumoxyd	$Ga_2\ O_3$	19.50		

Das Neumann'sche Gesetz lehrt nun, dass die stöchiometrischen Quantitäten bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen gleiche

---

[1]) Der unabhängige Scalengang unseres Eiscalorimeters ist meistentheils = 0 und beträgt nur ausnahmsweise einige wenige Millimeter in der Stunde.

[2]) Welche von der unsrigen ganz verschieden ist.

[3]) Diese Berichte XIII, 1459.

specifische Wärmequantität besitzen; die Beryllerde muss demnach wie Al_2O_3, Sc_2O_3, Ga_2O_3 u.s.w. ein Sesquioxyd sein. Wenn dagegen von Hrn. Lothar Meyer so hartnäckig vertheidigte Auffassung richtig wäre, so würde die Molekularwärme der Erde, $BeO = 6.20$, und ihres Sulfats = 20.79 sein, während die nämlichen Werthe[1]) für andere Monoxyde und deren Sulfate, hauptsächlich durch Regnault folgendermaassen bestimmt sind:

	Molekularwärme		Molekularwärme
Mg O	9.8	Mg SO_4	26.6
Zn O	10.1	Zn SO_4	28.0
Cu O	11.3	Cu SO_4	29.3
Pb O	11.4	Pb SO_4	26.4
Hg O	11.2	Mn SO_4	27.5
Mn O	11.1	Ba SO_4	26.3
Ni O	12.1	Sr SO_4	26.2
		Ca SO_4	26.7.

Die Molekularwärme der Erde Be O und ihres Sulfats, Be SO_4, würde demnach Werthe annehmen, welche, wie schon vorher bemerkt wurde, im ganzen Bereich der Chemie ganz vereinzelt und ohne Beispiel bleiben müssten. Die Formel Be_2O_3 erfüllt dagegen die immer übereinstimmenden Forderungen der beiden Gesetze von Dulong-Petit und Neumann. Zwar ist die specifische Wärme des Berylliums zwischen 0—100° [5.79] etwas geringer als die normale Zahl; aber, wie wir schon bemerkt haben[2]), gleicht darin Beryllium seinen Nachbarn in der periodischen Reihe: Aluminium [5.87] und Gallium [5.59].

Bei unseren Arbeiten über Beryllium haben wir gesucht, der Frage nach seiner Valenz eine möglichst allseitige Behandlung zu widmen; unsere experimentellen Untersuchungen, welche ohne vorgefasste Meinung ausgeführt sind, ergaben ungezwungen das Resultat, dass Berzelius in diesem wie in so zahlreichen anderen Fällen richtig geurtheilt und das Rechte getroffen hatte. Nach diesen Bemerkungen zu dem letzten Versuche des Hrn. Prof. Lothar Meyer seine nicht experimentell begründete Ansicht noch einmal aufrecht zu halten glaube ich die Diskussion über diesen Gegenstand zum Abschluss gebracht zu haben und überlasse nun jedem unbefangenen Leser zu entscheiden, ob nicht nach unseren bisherigen Kenntnissen die Ansicht richtig ist, dass Beryllium ein Atomgewicht von 13.65, oder genau die Hälfte des Aluminiums = 27.3, hat und dass die Beryllerde = Be_2O_3 ist.

Upsala, Universitätslaboratorium, 5. November 1880.

---

[1]) Dem Gmelin-Krauts, Handb. der Chemie, 6. Aufl., I., 1, S. 45, 48, entnommen.

[2]) Diese Berichte XIII, 1457.

482. A. Ladenburg und L. Rügheimer: Synthese der Tropasäure.

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

In unserer Mittheilung über „Künstliche Bildung der Tropasäure“ [1]) haben wir gezeigt, dass es gelingt, Hydratropasäure, Atrolactinsäure, Atropasäure und Tropasäure der Reihe nach in einander überzuführen. Zur Vollendung der Synthese der Tropasäure erübrigte die synthetische Darstellung einer der drei erstgenannten Säuren. Nach vielen vergeblichen, zu diesem Zwecke angestellten Versuchen ist uns jetzt endlich der Aufbau der Atropasäure gelungen.

Wir gingen vom Dichloräthylbenzol, $C_6H_5CCl_2CH_3$, aus, welches man durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acetophenon erhalten kann. Friedel, der diese Reaktion zuerst studirte, hat gezeigt, dass, wenn man bei diesem Process erwärmt und schliesslich destillirt, als Hauptprodukt Monochlorstyrol entsteht. Um die Bildung des letzteren möglichst zu vermeiden, gaben wir Acetophenon in Portionen von 5 g zu etwas weniger Phosphorchlorid als die Gleichung $C_6H_5COCH_3 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2CH_3 + POCl_3$ verlangt, kühlten mit Wasser, so lange noch in der Kälte Einwirkung sichtlich war, und erwärmten erst dann nach und nach bis 40°, bei welcher Temperatur der Process zu Ende geführt werden kann, ohne dass grössere Mengen Salzsäure abgespalten werden. Nachdem alles Phosphorsuperchlorid gelöst ist, wird das Produkt in kaltes Wasser eingetragen und mit diesem zur vollständigen Zerstörung des Phosphoroxychlorids 24 Stunden in Berührung gelassen. Hierauf wird das Oel getrennt, mit Wasser wiederholt gewaschen und so verwendet.

Das aus je 20 g Acetophenon gewonnene Chlorid trugen wir, mit etwas Alkohol gemischt, in eine Lösung von 16 g Cyankalium in 160 g 50 procentigen Alkohol ein. Wir liessen 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen; es setzte sich Chorkalium ab und trat starker Blausäuregeruch auf. Wir erwärmten sodann einige Stunden gelinde und destillirten schliesslich den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und mit viel überschüssigem Barythydrat durch 8 stündiges Kochen zerlegt. Dann wurde filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, nach dem vollständigen Erkalten nochmals von dem ausgeschiedenen Oele abfiltrirt und die Lösung mit viel Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron erwärmt, und die alkalische Lösung durch Filtration von einer geringen Menge einer flüssigen Ausscheidung befreit. Sie lässt beim Ansäuern ein Oel fallen, welches bald krystallinisch erstarrt. Man filtrirt diese Kry-

[1]) Diese Berichte XIII, 373.

stalle ab, reinigt sie durch Abpressen und schliesslich durch Krystallisation aus den über 100° siedenden Antheilen des käuflichen Ligroins. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren zeigen sie den Schmelzpunkt 59.5—62°, der sich bei nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel nicht mehr verändert. Die Säure krystallisirt in kleinen Säulen und ist in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich löslich.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen, 68.28 pCt. C, 7.11 pCt. H, passen zur Formel einer äthylirten Atrolactinsäure oder Tropasäure, welche verlangt: 68.05 pCt. C, 7.22 pCt. H.

Da sie sich nach den Gleichungen:

$$C_6H_5CCl_2CH_3 + KCN + C_2H_5OH = C_6H_5C(CH_3)(OC_2H_5)(CN) + KCl + HCl \text{ und}$$

$$C_6H_5C(CH_3)(OC_2H_5)(CN) + ba(OH) + H_2O = C_6H_5C(CH_3)(OC_2H_5)(COOba) + NH_3$$

gebildet haben muss, so müsste sie nach der von uns in der oben citirten Abhandlung ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Tropasäure und Atrolactinsäure äthylirte Atrolactinsäure sein; doch behalten wir uns die thatsächliche Entscheidung dieser Frage vor.

Wir haben früher gezeigt, dass sich Atrolactinsäure durch Behandeln mit Salzsäure in Atropasäure überführen lässt. Noch leichter gelingt die Umwandlung der äthylirten Säure in Atropasäure durch dasselbe Reagenz. Man übergiesst 1 Th. der Säure mit der 50fachen Menge concentrirter Salzsäure (3 Vol. rauchende Säure vom spec. Gew. 1.19 und 1 Vol. Wasser) und erhitzt langsam zum Kochen. Dieses wird solange fortgesetzt, bis die in der Hitze geschmolzene Säure eben vollständig in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches alsbald in den charakteristischen Formen der aus Wasser krystallisirenden Atropasäure erstarrt. Die Säure zeigte nach dem Abfiltriren und Trocknen den Schmelzpunkt 103—107°. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, aus dem sie in grossblättrigen Krystallen ausfiel, die ganz das Aussehen und den Glanz der aus Tropasäure dargestellten Atropasäure besassen, schmolz sie bei 105.5—107.5°; Kraut[1]) giebt als Schmelzpunkt der Atropasäure 106.5° an.

Die Analyse lieferte:

	Gefunden	Berechnet
C	73.31 pCt.	72.98 pCt.
H	5.55 -	5.41 -

[1]) Ann. 188, 98.

Bei längerem Kochen mit Wasser geht unsere Säure in Isatropasäure über. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass wir Atropasäure in Händen haben.

Bereits früher [1]) haben wir gezeigt, dass es gelingt, an die Atropasäure unterchlorige Säure anzulagern und so eine gechlorte Säure zu erhalten, welche bei der Reduktion Tropasäure liefert. Es ist somit durch diese Untersuchungen das Problem der Synthese der Tropasäure gelöst.

---

483. Lothar Meyer: Zur Geschichte der periodischen Atomistik.

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

Wider mein Erwarten hat meine, S. 259 dieser Berichte abgedruckte, wie ich glaubte, sehr objektiv gehaltene Note eine heftige Entgegnung des Hrn. Mendelejeff hervorgerufen [2]). Um diese schon zu langen Erörterungen nicht noch weiter auszudehnen, bemerke ich darauf nur folgendes.

Was ich im December 1869 über die Periodicität der Eigenschaften schrieb, hatte ich gefunden, bevor mir der in demselben Jahre in der Zeitschrift für Chemie veröffentlichte Auszug aus Hrn. Mendelejeff's Arbeit zu Gesichte kam. Natürlich aber habe ich nur das für mich in Anspruch genommen, was dieser nicht enthielt und was mir an ihm der Verbesserung bedürftig schien. Hr. Mendelejeff giebt nun an, dass seine damaligen in russischer Sprache erschienenen Abhandlungen alles das enthalten haben, was ich verbesserte und hinzufügte, und macht mir zum Vorwurfe, dass ich mir nicht seine Originalabhandlungen verschafft habe. Mir aber scheint es eine zu weit gehende Forderung, dass wir deutschen Chemiker, ausser den in germanischen und romanischen, auch noch die in slavischen Sprachen erscheinenden Abhandlungen lesen und die deutschen Berichte über ihren Inhalt auf ihre Genauigkeit prüfen sollen.

Ferner findet Hr. Mendelejeff meinen Ausspruch, er hätte in seiner 1871 in Liebig's Annalen veröffentlichten Abhandlung meine in derselben Zeitschrift 1870 erschienene citiren sollen, ganz ungerechtfertigt. Ich bleibe der Ansicht, dass er sie hätte erwähnen sollen, selbst wenn sie nicht einmal soviel enthielt, wie er, nach seiner jetzigen Angabe (S. 1801 dieser Berichte) in einer früheren russischen Publikation in ihr als nützlich anerkannte. Er hätte damit sich selbst den bösen Schein, mich geflissentlich zu ignoriren, und uns beiden

---

[1]) Diese Berichte XIII, 376.
[2]) Diese Berichte 1769.

diese Erörterungen erspart. In letztere würde ich meinerseits überhaupt nicht eingetreten sein, hätte mich nicht der S. 6 dieser Berichte abgedruckte Brief des Hrn. Würtz dazu veranlasst. Den Vorwurf, dass ich ihn nicht genügend citirt hätte, würde mir Hr. Mendelejeff, auch wenn er wollte (vergl. S. 1798 dieser Berichte), im Ernste nicht machen können. Es hat sich wohl kaum jemand so sehr bemüht, den Ergebnissen der Forschungen des Hrn. Mendelejeff allgemeine Verbreitung und Anerkennung zu verschaffen, als ich es in den seither erschienenen drei Auflagen meiner „Modernen Theorien der Chemie“ gethan habe.

Tübingen, 31. Oktober 1880.

---

484. Ad. Claus: Ueber die Cymolsulfonsäuren.

(Eingegangen am 10. Novmeber.)

Nach dem im letzten Heft dieser Berichte (S. 1871) enthaltenen Auszug einer in der Gazz. chim. X, 254, erschienenen Mittheilung „Ueber die Sulfonsäuren des Cymols“, macht mir daselbst Hr. Spica den Vorwurf: eine seiner Ankündigungen übersehen und auch „wie gewöhnlich in Deutschland“, die älteren italienischen Arbeiten nicht erwähnt zu haben. — Demgegenüber scheint mir die Richtigstellung der Thatsachen geboten!

Zunächst ist in den älteren der von Hrn. Spica citirten Arbeiten (Gazz. chim. IV, 113) allerdings von einem zweiten cymolsulfonsauren Barytsalz die Rede, welches in geringer Menge entsteht, schwerer löslich ist als das gewöhnliche (mit $3H_2O$) und $1-1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser (also nicht 12 pCt.) enthält. Da das von uns (diese Berichte XIII, 901) erhaltene Barytsalz viel leichter löslich ist als das gewöhnliche, so konnten wir wohl nicht gut auf den Gedanken kommen, dass wir das oben erwähnte Salz des Hrn. Paterno unter Händen hätten, und da aus dem Paracymol sich wohl nur zwei Sulfonsäuren ableiten werden, so hätte ich, wenn die ältere Angabe des Hrn. Paterno absolut erwähnt werden musste, nur darauf aufmerksam machen können, dass das von ihm erwähnte Salz wohl nicht von dem Paracymol deriviren könnte, sondern irgend einer Verunreinigung seine Entstehung zu verdanken haben dürfte — dass ich dieser Bemerkung das Unerwähntlassen der eigentlich nur nebensächlich gemachten frühern Angabe vorgezogen habe, wird mir Hr. Paterno, hoffe ich, nicht übelnehmen, aber den Vorwurf, seiner älteren Arbeit „nicht die gebührende Aufmerksamkeit“ geschenkt zu haben (diese Berichte XIII, 1873), wird mir Niemand daraus machen können.

Der Inhalt der zweiten, von Hrn. Spica citirten Abhandlung (Gazz. chim. IX, 397) ist mir, da ich diese italienische Zeitschrift nicht halte, nur aus der Correspondenz des Hrn. Schiff (diese Berichte XII, 2366) und aus einem Auszug im Chem. Centralbl. (1880, 148) bis jetzt bekannt geworden: An beiden Orten ist von einer zweiten Cymolsulfonsäure mit keinem Worte die Rede. Und die dritte Citation (Gazz. chim. IX, 433) bezieht sich nach den Referaten (diese Berichte XII, 2367 und Chem. Centralbl. 1880, 147) auf eine Untersuchung, die nur von Cumolsulfonsäuren und deren Derivaten handelt. Ob Hr. Spica hier seine eigenen Arbeiten, wie es fast scheinen möchte, verwechselt hat, wage ich nicht zu entscheiden: Aber den Vorwurf, „eine Ankündigung von ihm übersehen zu haben", glaube ich mit den vorstehenden, thatsächlichen Erörterungen auf das vollständigste von mir abgewiesen zu haben.

Natürlich werde ich, der eben besprochenen Sachlage gegenüber, Hrn. Cratz nicht veranlassen, die Untersuchung der neuen Säure, mit der er sich schon seit längerer Zeit beschäftigt, zu sistiren, da der Prioritätsanspruch des Hrn. Spica auf diese Untersuchung vollkommen ungerechtfertigt ist.

Freiburg i./Br., den 5. November 1880.

---

485. Ad. Claus und P. Himmelmann: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November.)

Das zu unseren Versuchen benutzte Chinolin haben wir nach der eleganten, synthetischen Methode Skraup's dargestellt, die mit Leichtigkeit gestattet, die reine Base in beliebiger Menge zu erhalten. Da Hr. Skraup dem Einen von uns gegenüber den Wunsch aussprach ihm die Untersuchung des Methylchinolins, namentlich zu Oxydationsversuchen, zu überlassen, so haben wir uns zunächst mit dem Studium der Benzylderivate in der schon früher angegebenen Richtung begnügt und sind dabei zu so merkwürdigen Resultaten gelangt, dass eine vorläufige Mittheilung derselben wohl nicht ohne Interesse sein dürfte.

Die Darstellung des Additionsproduktes aus Chinolin und Benzylchlorid wird am besten in verschlossenen Gefässen ausgeführt, da beim Erhitzen an der Luft starkgefärbte (beim Erhitzen mit Alkohol grüne, sonst rothe) schmierige Produkte erhalten werden, aus denen die Isolirung des reinen Präparates nur schwierig gelingt. Beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Theile Chinolin und Benzylchlorid im verschlossenen Gefässe dagegen ist bei Wasserbadtemperatur

schon nach 4 Stunden das Ganze in eine feste, rothgefärbte Masse verwandelt, aus der sich leicht die reine Verbindung in grossen, fast farblosen, durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen erhalten lässt; dieselben sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Aether: sie verwittern an der Luft ziemlich schnell und schmelzen bei 65° C. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_9H_7N . C_7H_7Cl + 3H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	17.7 pCt.	17.4 pCt.
Cl	11.78 -	11.47 - .

Die bei 120° C. getrocknete Substanz ergab: 13.93 pCt., während die Formel $C_9H_7N . C_7H_7Cl$ 13.89 pCt. Cl verlangt.

Das Platindoppelsalz fällt beim Mischen der wässrigen Lösungen zum Theil als hellgelbes Pulver aus, während ein anderer, kleinerer Theil nach und nach beim Stehen der Lösung in schönen, dunkelgelben Nadeln auskrystallisirt. Beide Formen enthalten kein Krystallwasser, sind in Wasser sehr schwer löslich und fangen erst bei 246° C. unter gleichzeitiger Zersetzung und Schwärzung an zu schmelzen. Bei der Platinbestimmung wurden gefunden: 22.61 und 23.11 pCt. Pt. (Berechnet: 23.17 pCt. Pt.)

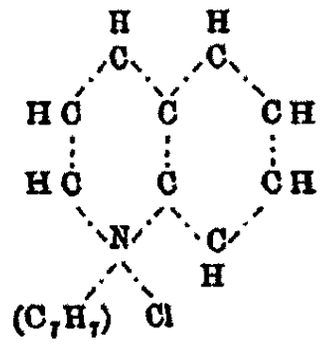
Auch mit Quecksilberchlorid bildet das Chinolinbenzylchlorid leicht eine Doppelverbindung, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, aus heissem Wasser in Form kleiner Kryställchen erhalten werden kann, deren Schmelzpunkt bei 142° C. liegt.

Schon durch Kalilauge in der Kälte, wie durch Ammoniak in der Wärme wird dem Chinolinbenzylchlorid Salzsäure entzogen, und in beiden Fällen scheidet sich eine ölartige Base ab, die, in Wasser so gut wie unlöslich, von Aether leicht aufgenommen wird. Wir haben diese neue Base, da sie sich am Licht und an der Luft roth färbt und verharzt, noch nicht im reinen Zustande isoliren und zur Analyse bringen können, aber nach ihren Eigenschaften und nach den analytischen Resultaten, die bei der Untersuchung ihrer Verbindungen erhalten wurden, kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass sie ein Benzylchinolin der empirischen Formel $C_9H_6(C_7H_7)N$ ist.

Dieselbe Base nun wird auch durch Silberoxyd aus dem Chinolinbenzylchlorid abgeschieden. Reibt man die wässrige Lösung des letzteren mit feuchtem Silberoxyd zusammen, so ist nach der Abscheidung des Chlorsilbers kaum alkalische Reaktion der wässrigen Lösung wahrzunehmen und dieselbe hinterlässt auch nach dem Eindampfen nur geringe Mengen gefärbter Schmiere; dagegen wird beim Behandeln des ganz ölig und schmierig gewordenen Chlorsilberrückstandes mit Aether von diesem ein Oel aufgenommen, welches in allen Eigenschaften mit der durch Kali abgeschie-

denen, basischen Verbindung übereinstimmt. Um die neue Base vor der so leicht erfolgenden Verharzung zu bewahren, verfährt man am besten so, dass man die Chinolinbenzylchloridlösung vor der Zersetzung, sei es durch Kali, Ammoniak oder Silberoxyd, mit Aether überschichtet und nach beendeter Reaktion die abgehobene Aetherlösung nicht erst eindunstet, sondern dieselbe sofort mit Salzsäure ausschüttelt, um die Base in das salzsaure Salz überzuführen. Die salzsaure Lösung dieses Salzes lässt sich nun, ohne dass eine wesentliche Zersetzung oder Verharzung eintritt, leicht zur Krystallisation eindampfen; das so erhaltene, salzsaure Salz aber, und das ist wohl das interessanteste und wichtigste Resultat, ist mit dem ursprünglichen Additionsprodukt von Chinolin und Benzylchlorid identisch! Wir sind eben damit beschäftigt, grössere Mengen dieses Salzes auf dem beschriebenen Wege darzustellen, um namentlich zur krystallographischen Vergleichung geeignete Krystalle[1]) zu ziehen. Allein auch so kann nach allen Eigenschaften an der Identität der beiden Verbindungen kein Zweifel aufkommen. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser (gefunden: 17.5 pCt. H_2O), verwittert leicht, schmilzt genau bei 65° C. und ergab nach dem Trocknen bei 120° C. 13.75 pCt. Cl. Ebenso bildet es ein Platindoppelsalz (wasserfrei, bei 247° C. unter Zersetzung schmelzend, mit einem Platingehalt von 23.07 pCt.) und eine Quecksilberchloridverbindung (Schmlzp. 144° C.), welche in allen Eigenschaften mit den entsprechenden Verbindungen des durch direkte Addition gebildeten Produktes vollkommen übereinstimmen.

Diese Thatsachen sind mit der üblichen Auffassung des Chinolins, die andererseits durch die neuentdeckte Synthese dieser Base eine weitere Stütze erhalten zu haben schien, nicht in Einklang zu bringen; denn wenn man mit Zugrundelegung der gewöhnlichen Strukturformel:



für das Chinolinbenzylchlorid auch wohl die Entstehung eines benzylirten Chinolins (dem wieder die analoge Struktur zukäme) durch Wanderung der Gruppe (C_7H_7) an Stelle eines Wasserstoffatomes

[1]) Aus salzsaurer Lösung erscheinen die Krystalle des Chinolinbenzylchlorids etwas anders, als wenn sie aus reinem Wasser krystallisirt sind.

ungezwungen ableiten kann, so würde doch wohl andererseits bei der Bildung des salzsauren Salzes dieses Benzylchinolins nicht wohl eine Rückwanderung der Gruppe (C_7H_7) von einem Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom angenommen werden können, so dass sich also, da bei den Eigenschaften der neuen benzylirten Base selbstverständlich an ein quaternäres Ammoniumoxyd nicht gedacht werden kann, in so ganz einfacher Weise eine Erklärung für die Identität der beiden beschriebenen Verbindungen nicht finden lassen dürfte. Vor der Hand möchte ich auch, ehe unsere Untersuchungen weitere Anhaltspunkte geliefert haben, jede darauf abzielende Speculation vermeiden. Nur das Eine sei hier erwähnt, dass er mir wünschenswerth schien, vor allem zu prüfen, ob das Chinolin auch für Addition anderer Moleküle, als solcher Alkylhalogenüre, leicht zugänglich sei. In der That ist das für Wasserstoff in statu nascendi in überraschender Weise der Fall. Behandelt man Chinolin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so verschwindet der Geruch nach Chinolin sehr schnell, die Lösung färbt sich dunkler, und wenn man dann mit Wasser versetzt, so fällt ein schwach gelb gefärbter, fester Körper heraus, der leicht in Aether und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser ist, bei 95° C. schmilzt und mit Säuren krystallisirende Salze bildet; und ebenso scheint bei vorsichtiger Leitung der Reaktion auch die Addition von Halogenmolekülen zu gelingen. Endlich habe ich auch die Einwirkung von Aldehyden auf Chinolin, und die von anderen Aminen (zunächst Anilin) auf Chinolinsalze in Angriff nehmen lassen, und da die Angaben über die Halogenalkylverbindungen des aus den Chinabasen dargestellten Cinolins (vergl. N. Handw.b. 2, 553) mit den im Obigen mitgetheilten Erfahrungen in direktem Widerspruch stehen, so sollen natürlich mit der nicht auf synthetischem Wege dargestellten Base Parallelversuche durchgeführt werden.

Freiburg, 4. November 1880.

---

486. C. Böttinger: Ueber synthetische Pyridintricarbonsäure.

(Eingegangen am 10. November.)

(Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

Durch Oxydation der Uvitoninsäure [1]) mit Kaliumpermanganat, oder weniger gut mit einer Mischung von Bichromat und verdünnter

---

[1]) Die Uvitoninsäure schmilzt und zersetzt sich unter Schwärzung bei 282°. Wird sie im Reagensrohr erhitzt, so erhält man ein nach Pyridin riechendes Sublimat, welches baumartig verzweigte Nadeln bildet, sich in Salzsäure leicht löst und sich damit verbindet. Dieses Sublimat ist nicht Uvitoninsäure, sondern wahrscheinlich Picolinmonocarbonsäure. Die Uvitoninsäure scheidet sich bei langsamem Erkalten

Schwefelsäure entsteht eine Pyridintricarbonsäure. Man löst Uvitoninsäure in überschüssigem wässrigen Alkali und kocht die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat (1 Mol. Uvitoninsäure, 2 Mol. Kaliumpermanganat) mehrere Stunden lang, zerstört hierauf das unverändert gebliebene Oxydationsmittel durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und filtrirt die siedende Flüssigkeit vom Mangansuperoxydhydrat ab. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure verdampft man das Filtrat auf dem Wasserbade, extrahirt den Rückstand mit einem Gemisch von Aether und Alkohol und verdunstet das Lösungsmittel. Es bleibt ein Gemenge von zwei Säuren zurück, welches aus unveränderter Uvitoninsäure und der neuen Säure besteht und durch Behandeln mit kaltem Wasser zerlegt werden kann. Das Wasser nimmt fast nur die neue Säure auf, die Uvitoninsäure bleibt fast völlig ungelöst. Zur vollkommenen Reinigung der neuen Säure versetzt man die wässrige Säurelösung mit essigsaurem Baryt, denn nur sie liefert ein in kaltem und heissem Wasser durchaus unlösliches Baryumsalz. Dasselbe wird mit der nöthigen Menge kochender, verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die wässrige Lösung der neuen Säure verdampft. Aus der stark eingeengten Flüssigkeit scheidet sich die Säure in wasserhaltigen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, nicht irisirenden, tafelartigen Krystallen ab, welche bei 110° unter Wasserverlust weiss werden, bei 244° schmelzen, sich aber schon bei etwa 220° graubräunlich färben. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Natronkalk den Geruch nach Pyridinbasen. Sie löst sich sehr leicht in kaltem und heissem Wasser, die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol [1]) violettrothe Farbenreaktion (Mineralsäuren hindern das Zustandekommen der Reaktion), auf Zusatz von Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag, der sich in siedender Flüssigkeit in feine Nädelchen verwandelt. Die Säurelösung giebt auf Zusatz von Bleiessig einen weissen Niederschlag, Kupferacetat erzeugt darin eine grünlichblaue Fällung. Besonders charakterisirt ist die Säure durch ihr Baryumsalz. Man erhält dasselbe durch Versetzen der kalten Säurelösung mit Baryumacetat in Form eines voluminösen, amorphen Niederschlags, welcher sich aber in feine Nadeln verwandelt, sobald er mit der Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Salz enthält Krystallwasser. Beim Erhitzen entwickelt es den Geruch nach Pyridinbasen. Die Analyse des bei 130° getrockneten Salzes ergab Werthe, welche mit der Formel

heisser, wässriger Lösungen in farblosen, durchsichtigen Krystallen aus, welche beim Trocknen an der Luft matt werden. Sie liefert mit Eisenvitriol gelbröthliche Färbung, meine diesbezügliche frühere Angabe ist nicht ganz richtig und bezog sich auf ein Präparat, welches ich mehrere Jahre in meiner Sammlung aufbewahrt hatte.

$C_8H_2Ba_3NO_6 + H_2O$ in Einklang stehen. Die neue Säure besitzt im Wesentlichen die Eigenschaften der Tricarbopyridinsäure von Hoogewerff und van Dorp [1]); ob sie mit derselben identisch oder isomer ist, wird die weitere Forschung feststellen.

München, 7. November 1880.

487. Oscar Jacobsen: Ueber die Oxyuvitinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 12. November.)

In dem mir heute zugegangenen 16. Heft der Berichte macht C. Böttinger eine Mittheilung über Oxyuvitinsäuren, welche mich bestimmt, aus einer grösseren, demnächst zu publicirenden Arbeit schon hier einige auf die beiden Oxyuvitinsäuren bezügliche Angaben mitzutheilen.

Ich habe früher eine Oxyuvitinsäure beschrieben [2]), die ich durch anhaltendes Schmelzen von Mesitol oder Orthooxymesitylensäure mit Kaliumhydroxyd erhielt. Aus der Art ihrer Bildung schloss ich zunächst, nach Analogie verschiedener von mir untersuchter, ähnlicher Vorgänge, dass die Säure beide Carboxylgruppen in Orthostellung zum Hydroxyl enthalten werde. Wider Erwarten erhielt ich aber durch Erhitzen mit Salzsäure ein Kresol, welches in der Kalischmelze Salicylsäure lieferte. Ich musste danach dies Kresol als Orthokresol und die Oxyuvitinsäure, aus der es abgespalten war, als die Orthoparasäure ansprechen.

Mittlerweile habe ich nun in erheblicher Menge auch die zweite Oxyuvitinsäure dargestellt durch gelindes Schmelzen einer Sulfaminuvitinsäure mit Kaliumhydroxyd, und zwar einer Sulfaminuvitinsäure, welche durch Oxydation sowohl aus der Ortho-, wie aus der Parasulfaminmesitylensäure gewonnen wird.

Da die so erhaltene Orthoparaoxyuvitinsäure sich als nicht identisch mit der aus Mesitol gewonnenen erwies, musste ich diese einer wiederholten Untersuchung unterziehen. Es gelang mir dann in der That Parakresol aus ihr abzuspalten und durch recht umständliche, in der vollständigen Abhandlung mitzutheilende Versuche die Ursache der früher beobachteten Bildung von Salicylsäure zu ermitteln.

Durch die weitere Oxydation der Orthooxymesitylensäure in der Kalischmelze entsteht also nicht, wie ich früher angab, die Orthopara-,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 94.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 195, 287.

sondern, wie ich *a priori* für wahrscheinlich hielt, die Diorthooxyuvitinsäure.

Die beiden Oxyuvitinsäuren haben so sehr verschiedene Eigenschaften, dass sie sich auf den ersten Blick unterscheiden lassen. Ich gebe in Folgendem eine kurze Charakteristik derselben:

Die Diorthooxyuvitinsäure bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, ziemlich lange, meistens zu baumförmigen Gruppen verwachsene Nadeln, die in der Hitze sehr viel reichlicher löslich sind als in der Kälte.	Die Orthoparaoxyuvitinsäure ist in kaltem Wasser fast garnicht und auch in heissem nur sehr wenig löslich. Sie scheidet sich aus dieser Lösung niemals in Nadeln, sondern in mikroskopisch kleinen, derben Krystallen von rhomboëderartigem Habitus aus.
Bei langsamem Erhitzen tritt schon bei etwa 230° theilweise Zersetzung und allmäliges Erweichen ein. Grössere Mengen, schnell erhitzt, kommen erst gegen 275° zum vollständigen Schmelzen.	Beginnt gegen 280° zu erweichen, schmilzt bei schnellerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung bei etwa 290°.
Durch vorsichtiges Erhitzen zwischen Uhrgläsern lässt sich die Säure zum Theil unverändert sublimiren. Das leichte, völlig verfilzte Sublimat besteht aus mikroskopischen, schön irisirenden Blättchen, die sich, mit Wasser übergossen, allmälig in lange Nadeln umwandeln.	Die durch vorsichtige Sublimation gewonnene, leichte, lockere Masse besteht aus mikroskopisch kleinen, derben Krystallen, — nicht aus Nadeln oder Blättchen.
Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird Parakresol abgespalten.	Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird Orthokresol abgespalten.
Der sehr gut krystallisirende Dimethyläther schmilzt constant bei 79°. [1])	Der sehr gut krystallisirende Dimethyläther schmilzt constant bei 128°.

[1]) Hinsichtlich der Reinigung meiner Diorthooxyuvitinsäure bemerkt Böttinger: „Jacobsen hatte seine Säure aus einem in kaltem Wasser schwer löslichen und darum als gleichartig betrachteten Cadmiumsalz abgeschieden.“ In meiner Publikation (a. a. O. S. 287) heisst der betreffende Satz: „Behufs vollständiger Reinigung wurde sie (die bereits aus dem Cadmiumsalz abgeschiedene Säure) durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre methylalkoholische Lösung in den festen Dimethyläther verwandelt, dieser mit Wasserdämpfen überdestillirt, aus Weingeist krystallisirt, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt, aus der darauf gefällten Säure wieder das Cadmiumsalz und aus diesem die nunmehr ganz reine Säure dargestellt.“

Die Salze der beiden Oxyuvitinsäuren sind, soweit ich sie untersucht habe, weniger auffallend von einander verschieden als die Säuren selbst.

Das Silbersalz der Orthoparasäure löst sich in heissem Wasser viel reichlicher als dasjenige der Diorthosäure.

Die normalen Baryumsalze zeigen beide die a. a. O. S. 288 geschilderte, eigenthümliche Beschaffenheit.

Die Zinksalze sind beide in der Kälte leicht, in der Hitze schwer löslich. Mit Eisenchlorid gaben beide Säuren eine rein rothe, durchaus nicht ins Violette spielende Färbung.

Was nun die Identität der von mir dargestellten Oxyuvitinsäuren mit Böttinger's Säuren anlangt, so musste es mir nach Böttinger's ersten, kurzen Beschreibungen wenigstens wahrscheinlicher sein, dass seine β-Säure, als seine α-Säure mit meiner jetzt als Diorthosäure erkannten identisch sei. Die am meisten in die Augen fallende Verschiedenheit der beiden Oxyuvitinsäuren besteht darin, dass die Diorthosäure von heissem Wasser sehr viel reichlicher als von kaltem gelöst wird und sich aus dieser Lösung in verhältnissmässig langen Nadeln abscheidet, während die Orthoparasäure auch in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist und daraus niemals in Nadeln, sondern nur in mikroskopisch kleinen, derben Krystallen erhalten wird.

Diese Verschiedenheit schien in Böttinger's Beschreibung wenigstens andeutungsweise dadurch zum Ausdruck zu kommen, dass von der α-Säure gesagt wird, sie sei „eine weisse, krystallinische Masse, welche sich nur schwer in Wasser löst", während die β-Säure „in kaltem Wasser fast garnicht, in heissem Wasser leichter löslich" genannt wird. Ferner war das Silbersalz von Böttinger's α-Säure „selbst in heissem Wasser schwer löslich", während dasjenige der β-Säuren „in kaltem Wasser fast garnicht, in siedendem Wasser nur sehr schwer" löslich genannt, bei der letzteren also auf die Schwerlöslichkeit der grössere Nachdruck gelegt wird.

Falls die von mir wenigstens als möglich hingestellte Identität von Böttinger's β-Säure mit meiner Diorthosäure wirklich vorläge, so käme jener β-Säure diejenige Formel zu, für welche schon Böttinger durch die Mengenverhältnisse, in denen er die betreffenden Nitrosäuren erhielt, zu der nicht anfechtbaren Ansicht geführt wurde, dass sie von den beiden möglichen vielleicht die wahrscheinlichste sei.

In seiner nunmehrigen Mittheilung erklärt aber Böttinger seine β-Säure für entschieden nicht identisch mit der von mir beschriebenen Oxyuvitinsäure (d. h. der Diorthosäure). Hinsichtlich der Identität, oder Nichtidentität der letzteren mit seiner α-Säure hat Böttinger, wie die Mittheilung erwähnt, Zweifel gehabt, welche, wenn ich recht verstehe, durch eine in neuerer Zeit ausgeführte Untersuchung gehoben sein sollen. Ob aber bei Hebung derselben die Entscheidung

nach der Seite der Identität, oder der Nichtidentität gefallen ist, vermag ich der Mittheilung nicht zu entnehmen. Ich nehme das Erstere an, da noch am 12. September d. J. Hr. Böttinger mir gütigst mittheilte, er habe seine α-Säure als identisch mit meiner (Diortho-) Oxyuvitinsäure erkannt.

Sehr leicht wäre eine bestimmte Entscheidung herbeizuführen gewesen, wenn Böttinger, der den Methyläther der α-Oxyuvitinsäure in langen, feinen Nadeln krystallisirt erhielt, nicht unterlassen hätte den Schmelzpunkt desselben zu bestimmen.

Mit Wasserdämpfen flüchtig sind beide Oxyuvitinsäuremethyläther; sie krystallisiren beide in Nadeln, unter Umständen auch in feinen Nadeln, aber der eine schmilzt bei 79°, der andere bei 128°.

Ich meinerseits kann über die Beziehungen der von Böttinger zu den von mir dargestellten Säuren nur das Folgende bemerken:

Es scheint mir nach Böttinger's bisherigen Mittheilungen möglich, dass seine β-Säure mit meiner Diorthosäure identisch ist [1]).

Es scheint mir jetzt, nachdem nunmehr auch die α-Säure als in feinen, verästelten, in der Hitze beträchtlich leichter löslichen Nadeln auftretend beschrieben wurde, ebenso möglich, dass Böttinger's α-Säure mit meiner Diorthosäure identisch ist.

Dagegen ist der Beschreibung nach entschieden keine von Böttinger's Säuren mit der Orthoparasäure identisch, — wie immer auch eine etwa nachträglich mit dem α-Oxyuvitinsäuremethyläther vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung ausfallen möge.

---

488. A. Hantzsch: Ueber die Einwirkung des käuflichen Trimethylamins auf β-Naphtol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIX.)

Wie ich vor Kurzem gezeigt habe, lässt sich das α-Naphtylamin leicht in Derivate des α-Naphtols verwandeln; es lag somit nahe, umgekehrt in Naphtalinderivaten die Ersetzung des Wasserrestes durch den des Ammoniaks oder seiner Abkömmlinge zu versuchen. Indessen sind hierauf bezügliche Versuche, welche in der β-Reihe wegen der geringen Kenntniss des β-Naphtylamins besonderes Interesse darbieten mussten, vor Kurzem bereits von Hrn. Oebler mit

---

[1]) Auf die etwas abweichenden Angaben über das Verhalten der betreffenden Säuren in der Hitze ist schon an und für sich bei diesen Körpern, die sich schon unterhalb ihres Schmelzpunktes theilweise zersetzen, kein grosses Gewicht zu legen. Vollends kann in diesem Falle die Abweichung nicht überraschen, da Böttinger's Säure schon durch die violette, oder rothviolette Färbung, welche sie mit Eisenchlorid gab, eine Verunreinigung mit einer Oxymonocarbonsäure anzeigte.

dem Ergebnisse angestellt worden, dass das β-Naphtol durch Ammoniak bei 200° in β-Naphtylamin übergeführt wird. Da es mir bis jetzt unbekannt geblieben war, dass das auf diese Reaction von Hrn. Oehler genommene Patent sich auch auf substituirte Amine ausdehnt, studirte ich die Einwirkung des Trimethylamins auf β-Naphtol, und möchte die bisher erhaltenen Resultate, welche denen des Hrn. Oehler ganz analog sind, der Gesellschaft mittheilen.

Das käufliche Trimethylamin ist bekanntlich kein reines Product, sondern enthält neben diesem seinem hauptsächlichsten Bestandtheile, abgesehen von geringen Mengen höherer Homologe, sämmtliche zwischen ihm und dem Ammoniak stehenden Basen, einschliesslich des letzteren, und diese nehmen ebenfalls an der hiernach folgendermassen allgemein zu formulirenden Reaction Theil:

$$C_{10}H_7OH + NX_3 = C_{10}H_7NX_2 + XOH$$

wobei für X Wasserstoff oder Methyl zu setzen ist. Zweckmässig erhitzt man 3 Theile β-Naphtol mit etwa 2 Theilen käuflichen Trimethylamins in eisernen Digestoren 20 Stunden lang auf 200°; Glasröhren werden durch das Amin bei dieser hohen Temperatur fast regelmässig so stark angegriffen, dass sie zerspringen. Das in eine hellere, wässrige und in eine dunklere, schwere, ölartige Schicht sich trennende Rohproduct schüttelt man nach Zusatz von Aether so lange mit Natronlauge aus, bis in derselben kein Naphtol mehr nachweisbar ist, trocknet mit Kaliumcarbonat, verdunstet den Aether und destillirt über freiem Feuer. Ueber 300° geht eine hellgelbe, aber schnell nachdunkelnde, dicke Flüssigkeit über, die etwa 80 pCt. vom Gewicht des angewandten Naphtols beträgt. Ihr Geruch ähnelt dem des Piperidins, ist aber zugleich dem der Basen der Chinolinreihe ähnlich, so dass ich einen Augenblick zweifelhaft war, ob hier nicht ein durch intermoleculare Umlagerung entstandener Körper dieser Gruppe vorläge. Diese Flüssigkeit ist indessen, wie schon bemerkt, kein einheitliches Product; mit verdünnter Schwefelsäure bildet sie zum kleineren Theil ein sehr schwer, zum grösseren Theil ein leicht lösliches Sulfat. Wird ersteres abfiltrirt und die Base aus ihm durch Alkali abgeschieden und umsublimirt, so erweist sie sich durch den Schmelzpunkt 112° und sonstige Eigenschaften als β-Naphtylamin. Die aus dem Filtrate in Freiheit gesetzten Basen destilliren etwa von 305—312°, und sind wesentlich heller gefärbt. Die Analyse des bei 100° getrockneten, leicht isolirbaren, schwer löslichen Platindoppelsalzes ergab fast genau den für Dimethylnaphtylamin geforderten Platingehalt. Dasselbe verlangt nach der Formel $[C_{10}H_7N(CH_3)_2, HCl]_2PtCl_4$ 26.2 pCt. Platin, während in dem entsprechenden Salze von $C_{10}H_7NHCH_3$ 27.2 pCt., und in dem von $C_{10}H_7NH_2$ 28.3 pCt. enthalten sein müssten. Gefunden wurden 26.3, 26.3, 26.4 pCt.

Dennoch zeigt die Substanz durch die beim Zusammenbringen mit Essigsäureanhydrid immerhin merkliche Erwärmung an, dass sie keine reine tertiäre Base, sondern von einem secundären Amin begleitet sei. Indessen sind die Versuche, die sich hierbei zweifellos bildende Acetverbindung in fassbarer Form zu isoliren, ohne Erfolg geblieben. Weder das Ausschütteln mit Aether in saurer Lösung, noch die directe Destillaton der mit Essigsäureanhydrid vermischten Flüssigkeit, welcher Methoden man sich bekanntlich für den Nachweis des Monomethylanilins im käuflichen Dimethylanilin mit Erfolg bedient, haben hier zum Ziele geführt; doch ist hierdurch wohl angezeigt, dass eine secundäre Base nur in sehr geringer Menge vorhanden sein kann.

Reines Dimethyl-β-Naphtylamin erhält man aus obiger Flüssigkeit durch die Einwirkung von Methyljodid, Verwandlung des gebildeten quartären Ammoniumjodides in das Hydrat und trockene Destillation des letzteren.

Durch Zusammenbringen gleicher Molecüle von Methyljodid und der als $C_{12}H_{13}N$ in Rechnung gezogenen Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Methylalkohol findet schon von selbst eine sich allmälig bis zum Sieden steigernde Reaction statt; dieselbe wird durch mehrstündiges Digeriren bei 100° beendet; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer hellgelben Krystallmasse, welche, erst aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt reines

Trimethyl-β-Naphtylammoniumjodid $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ (CH_3)_3 \end{matrix} NI$

ist. Es bildet atlasglänzende dünne Blätter, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze sehr leicht löslich und hat einen sehr bitteren Geschmack. Zwei Jodbestimmungen der bei 100° getrockneten Substanz bestätigen ihre Zusammensetzung, welche 40.9 pCt. Jod erfordert. Gefunden wurden 40.2 und 40.4 pCt.

Dieses durch Natronlauge nicht zersetzbare Jodid liefert beim Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd das Hydrat als stark alkalische, aber nicht sehr ätzende Flüssigkeit, welche beim längeren Verweilen im Vacuum allmälig undeutlich krystallinisch erstarrt. Es zerfällt schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung partiell, ganz glatt bei der trockenen Destillation und liefert zweifellos unter Abspaltung von Methylalkohol eine sofort krystallinisch erstarrende Base mit allen Eigenschaften der tertiären Amine. Sie ist das

Dimethyl-β-Naphtylamin $C_{10}H_7N(CH_3)_2$;

eine Stickstoffbestimmung ergab 8.5 pCt. Stickstoff; die Formel verlangt 8.2 pCt. Die Analyse des Platinsalzes lieferte 26.3 und 26.1 pCt. Platin, entsprechend der geforderten 26.2 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 46°, der Siedepunkt bei 305° uncorr.; die Salze sind sehr leicht löslich, erstarren aber doch beim Eindampfen

krystallinisch; nur das Platindoppelsalz löst sich schwer selbst in siedendem Alkohol. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung und mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung liefert die Base krystallisirende Brom- und Nitrokörper.

Da das oben beschriebene Ammoniumjodid in fast theoretischer Menge entsteht, und die Mutterlaugen desselben nur eine ganz geringe Menge niedriger substituirter, durch Alkalien fällbarer Basen enthalten, so ist auch hierdurch der Beweis erbracht, dass das rohe Einwirkungsproduct zum weitaus grössten Theile, etwa zu 90 pCt., aus Dimethyl-β-Naphtylamin besteht, wenngleich es nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Der Gehalt des käuflichen Trimethylamins an Ammoniak bewirkt die Bildung von etwas β-Naphtylamin, der an Methylamin erklärt die allerdings nur angedeutete Gegenwart von Methylnaphtylamin, wogegen aus Dimethylamin wahrscheinlich unter Wasserbildung, wie aus Trimethylamin unter Entstehung von Methylalkohol, Dimethylnaphtylamin gebildet werden dürfte.

---

489. Ferd. Tiemann und Julius Oppermann: Zur Kenntniss der drei isomeren Amidozimmtsäuren und des Carbostyrils.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXL; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. Tiemann.)

Nitrozimmtsäure ist zuerst von Mitscherlich [1]) durch Nitriren von Zimmtsäure dargestellt worden. Ein auf gleiche Weise erhaltenes Product hat E. Kopp [2]) wiederholt untersucht und Salze desselben ausführlich beschrieben. Beilstein und Kuhlberg [3]) haben später gezeigt, dass bei der Nitrirung von Zimmtsäure zwei isomere Nitrozimmtsäuren [Ortho- [4]) und Paranitrozimmtsäure] entstehen, und ein Verfahren zur Trennung derselben von einander angegeben. Die Metanitrozimmtsäure ist von R. Schiff [5]) durch Erhitzen von Metanitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt worden.

Ueber die Reduction der Nitrozimmtsäuren liegen die folgenden Angaben vor:

E. Kopp [6]) hat beobachtet, dass bei dem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium neben

---

[1]) Ann. chim. phys. (1841), IV, 78, VII, 5.
[2]) Zuerst Jahresber. 1847, 402 und Journ. d. Pharm. et de Chim. XI, 334; später Compt. rend. LIII, 684.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CLXIII, 126.
[4]) In der angezogenen Abhandlung als Metanitrozimmtsäure bezeichnet.
[5]) Diese Berichte XI, 1782.
[6]) Jahresber. 1847, 737 und Ann. Chem. Pharm. LXIV. 378.

einem krappgelben Harze eine farblose, warzenförmig krystallisirende, organische Base entsteht, welche in Alkohol und Aether löslich ist und schwierig krystallisirende Salze bildet. Später hat Chiozza [1]) nachgewiesen, dass sich durch längeres Kochen einer Auflösung von Nitrozimmtsäure in wässerigem Schwefelammonium ein indifferenter, in heissem Wasser löslicher, daraus in langen, weissen Nadeln krystallisirender, unzersetzt sublimirender Körper von der Formel C_9H_7NO gewinnen lässt, welchen er als Carbostyril bezeichnet. Boullet [2]) giebt an, durch Behandlung von Nitrozimmtsäure mit Eisen- und Essigsäure Amidozimmtsäure erhalten zu haben, ohne jedoch die Eigenschaften derselben weiter zu beschreiben. Kühner [3]) hat auf Veranlassung von F. Beilstein durch Reduction von Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure, chlorwasserstoffsaure Amidozimmtsäure und daraus schwefelsaure Amidozimmtsäure im krystallisirten Zustande bereitet und durch Destillation des gelben Harzes, welches sich bei den Versuchen zur Abscheidung der freien Amidosäure bildete, Carbostyril erhalten. Alle diese Versuche sind mit dem beim Nitriren von Zimmtsäure entstehenden Producte, mithin mit einem Gemisch aus Ortho- und Paranitrozimmtsäure angestellt worden.

A. Baeyer und O. R. Jackson [4]) theilen mit, dass die durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure aus der Orthonitrozimmtsäure dargestellte Orthoamidozimmtsäure grosse Neigung zum Verharzen habe, sich beim Erhitzen zersetze und nicht von selbt in Carbostyril übergehe; dass sich aber durch Erhitzen von Acetylorthoamidozimmtsäure leicht Carbostyril gewinnen lasse. G. Mazzara [5]) hat die Metanitrozimmtsäure mittelst Zinn- und Salzsäure zu chlorwasserstoffsaurer Metaamidozimmtsäure reducirt, die freie Amidosäure aber nicht im krystallisirten Zustande erhalten.

Die drei isomeren Amidozimmtsäuren sind, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, zur Zeit nur wenig gekannt, und auch über die Bildungsweise, sowie die Eigenschaften des Carbostyrils liegen nur spärliche Notizen vor.

Das Auffinden von Methoden zur Darstellung der genannten Körper, sowie ein genaues Studium derselben schien uns aus verschiedenen Gründen erwünscht.

Seit längerer Zeit ist die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Beziehungen der Körper der Indigogruppe zu den Verbindungen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. LXXXIII, 117.
[2]) Compt. rend. XLIII, 899.
[3]) Zeitschrift für Chemie 1865, 1.
[4]) Diese Berichte XIII, 115.
[5]) Gazzetta chimica italiana 1879, 425.

der Zimmt- resp. Styrolreihe gerichtet gewesen. J. Blyth und A. W. Hofmann [1]) weisen z. B. schon im Jahre 1845 in einer Arbeit „über das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte“ darauf hin, dass das, dem von ihnen untersuchten Nitrostyrol entsprechende Amidostyrol bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wahrscheinlich Verbindungen aus der Indigoreihe, vielleicht Isatin liefern werde. Die im Laufe der letzten Jahre, namentlich von A. Baeyer, ausgeführten Untersuchungen der Verbindungen der Indigogruppe haben die erwähnten Beziehungen immer klarer hervortreten lassen.

Das von A. Baeyer und A. Emmerling [2]) beobachtete Auftreten geringer Mengen von Indol bei dem Erhitzen des Nitroproducts der Zimmtsäure mit gepulvertem Kalihydrat und Eisenfeilspänen, sowie die bezüglich der inneren Condensation von Orthosubstitutionsproducten des Benzols neuerdings von den verschiedensten Seiten gemachten Erfahrungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass es gelingen wird, eine glatt verlaufende Umwandlung der Orthoamidozimmtsäure in Indol aufzufinden, sobald die zuerst genannte Verbindung sich ohne allzugrosse Schwierigkeit in etwas grösserer Menge beschaffen lässt.

Versuche sowohl von E. und H. Salkowski [3]), als auch von E. Baumann [4]) deuten darauf hin, dass bei der Fäulniss eiweissartiger Substanzen die mit einander nahe verwandten Verbindungen Skatol und Indol aus zunächst gebildeten aromatischen Amidosäuren entstehen.

Wenn der Process in der That in dem soeben erwähnten Sinne verläuft, muss man, soweit Indol in Frage kommt, zuerst an eine vorherige Bildung von Orthoamidozimmtsäure denken. Dem Nachweis derselben unter den Fäulnissproducten der Proteinsubstanzen stellen sich aber solange die grössten Schwierigkeiten entgegen, als die Eigenschaften der reinen Verbindung, sowie ihrer Isomeren noch unbekannt sind. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und um weitere Versuche zur Darstellung des Indols auf dem oben genannten Wege zu ermöglichen, haben wir die Amidozimmtsäuren einer Untersuchung unterworfen. Wir kommen im Folgenden zunächst kurz auch auf die Nitrozimmtsäuren zurück, weil wir bei unserer Arbeit einige Beobachtungen gemacht haben, welche die in der Litteratur vorhandenen, darauf bezüglichen Angaben ergänzen oder berichtigen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. LIII, 301.
[2]) Diese Berichte II, 680.
[3]) Ibid. XIII, 191.
[4]) Ibid. XIII, 284.

Nitrozimmtsäuren.

Ortho- und Paranitrozimmtsäure.

Wir haben dieselben nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg [1]) durch allmähliches Eintragen von Zimmtsäure (1 Th.) in auf 0° abgekühlte, rauchende Salpetersäure (etwa 6 Th.) dargestellt. Man fährt mit dem Zusatz der Zimmtsäure fort, obschon die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Brei erstarrt, trägt aber dabei für gutes Umrühren Sorge. Das Reactionsproduct wird mit Schnee vermischt und schliesslich mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen und abfiltrirten Nitroproducte werden, mit wenig Alkohol übergossen, einige Stunden sich selbst überlassen, wobei unangegriffene Zimmtsäure und kleine Mengen färbender Substanzen in Lösung gehen.

Paranitrozimmtsäure. Kocht man die so gereinigte Masse drei bis vier Mal mit grösseren Mengen von Alkohol aus, so wird von diesem ein Gemenge aus Ortho- und Paranitrozimmtsäure aufgenommen, während Paranitrozimmtsäure ungelöst zurückbleibt. Dieselbe wird gewöhnlich durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in reinem Zustande gewonnen. Die von Orthonitrozimmtsäure vollständig freie Paranitrozimmtsäure schmilzt bei 285—286° und nicht bei 265°, wie Beilstein und Kuhlberg angeben. Sie krystallisirt aus siedendem Alkohol in wohlausgebildeten, glänzenden Prismen, welche sich am Boden des Krystallisationsgefässes abscheiden, und nicht in feinen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Nadeln, welche Krystallisationsweise stets eine Verunreinigung der Paranitrozimmtsäure mit Orthonitrozimmtsäure anzeigt.

Die Paranitrozimmtsäure kann längere Zeit auf eine Temperatur von 280—290° erhitzt werden, ohne vollständig zersetzt zu werden. Etwa darin vorhandene geringe Mengen von Orthonitrozimmtsäure finden sich in dem dabei gebildeten Sublimat. Um uns von der Reinheit der zu unseren Versuchen verwandten Säure zu überzeugen, haben wir darin den Stickstoff und in ihrem Silbersalz das Silber bestimmt. Die dabei erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

	Berechnet für $C_9H_7NO_4$	Gefunden
N	7.25 pCt.	7.65 pCt.

	Berechnet für $C_9H_6AgNO_4$	Gefunden
Ag	36 pCt.	35.99 pCt.

Wir haben uns ferner vergewissert, dass die von uns benutzte Säure durch Oxydation in Paranitrobenzoësäure umgewandelt wird.

Orthonitrozimmtsäure. Behufs Isolirung derselben haben wir, ähnlich wie Beilstein und Kuhlberg, das aus den früher erwähnten vier Alkoholauszügen gewonnene Nitrosäuregemisch mit

[1]) loc. cit.

absolutem Alkohol übergossen und durch Einleiten von Salzsäuregas in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich paranitrozimmtsaurer Aethyläther sofort in reinem Zustande in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln aus, welche bei 137—138° schmelzen. Nach etwa einer Stunde filtrirt man und fällt aus dem Filtrat die gelöst gebliebenen Nitrozimmtsäureäther durch Wasser. Die völlig erstarrte, zwischen Fliesspapier getrocknete Masse wird in nicht zu wenig siedendem Alkohol gelöst; man lässt krystallisiren, filtrirt, fällt von Neuem mit Wasser, und wiederholt diese Operationen, solange man beim Umkrystallisiren noch die oben beschriebenen, feinen Nadeln erhält. Aus der Lösung, welche selbst nach längerer Zeit nicht mehr Krystalle absetzt, scheidet Wasser reinen orthonitrozimmtsauren Aethyläther zunächst als Oel ab. Die nach einiger Zeit erstarrende Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol in grossen, wohlausgebildeten Krystallen, dem Anschein nach Combinationen aus Würfel und Octaëder, erhalten werden, welche den von Beilstein und Kuhlberg gefundenen Schmelzpunkt von 42° zeigen. Die aus dem reinen Aethyläther durch Verseifen erhaltene Orthonitrozimmtsäure schmilzt etwas höher, als dies Beilstein und Kuhlberg angeben, nämlich nicht bei 232° sondern bei 237°, und zeigt im Uebrigen die von den genannten Forschern mitgetheilten Eigenschaften.

Metanitrozimmtsäure. Dieselbe wurde nach R. Schiff's [1]) Vorgange durch vierstündiges Erhitzen von Metanitrobenzaldehyd (10 Th.) mit Essigsäureanhydrid (14 Th.) und Natriumacetat (6 Th.) dargestellt. Man erhält sie schnell in reinem Zustande, wenn man das erkaltete Reactionsproduct in Wasser aufnimmt, die trübe Flüssigkeit mit Aether auszieht und die ätherische Lösung mit Sodalösung schüttelt. Aus letzterer fällt verdünnte Schwefelsäure die gebildete, bei 196—197° schmelzende Metanitrozimmtsäure. Auch in diesem Falle haben wir, wie bei der Paranitrozimmtsäure, beobachtet, dass bereits sehr geringe Verunreinigungen, welche den Schmelzpunkt nicht mehr beeinflussen, im Stande sind, die Art und Weise der Krystallisation sehr erheblich zu modificiren. Wenn man bei der Bereitung von Metanitrozimmtsäure von reinem bei 58° schmelzendem, in wohlausgebildeten Nadeln krystallisirendem Metanitrobenzaldehyd ausgeht, so erhält man ohne Weiteres eine in deutlichen Nadeln krystallisirende Verbindung; wenn man dagegen dieselbe Nitrosäure aus undeutlich krystallisirendem Metanitrobenzaldehyd darstellt, so wird eine Substanz gewonnen, welche allerdings ebenfalls bei 196—197° schmilzt, sich jedoch trotz wiederholtem Umkrystallisiren, Aufnehmen in Natriumcarbonatlösung

[1]) loc. cit.

etc. stets als feines Krystallpulver und nicht in den vorhin erwähnten, wohlausgebildeten Nadeln aus ihren Lösungen abscheidet.

Amidozimmtsäuren.

Die drei isomeren Amidozimmtsäuren lassen sich nach den von uns gemachten Erfahrungen am leichtesten rein und im krystallisirten Zustande gewinnen, wenn man die denselben entsprechenden Nitrozimmtsäuren nach einem von L. Claisen und C. M. Thompson [1]) angegebenen Verfahren in einer Auflösung in Barytwasser mittelst Eisenvitriols reducirt.

Die dabei innezuhaltenden Bedingungen sind die folgenden:

10 Th. mit Wasser fein angeriebene Nitrozimmtsäure werden in einem 6000 Th. Wasser fassenden Kolben unter Zusatz von 30 Th. Bariumhydrat (das ist die zur Bildung von nitrozimmtsaurem Barium nöthige Menge) in etwa 2000 Th. heissen Wassers gelöst. Man fügt darauf eine Auflösung von 90 Th. krystallisirten Eisensulfats und schliesslich zur vollständigen Zersetzung der Eisensalze eine Lösung von 120 Th. Bariumhydrat hinzu. Man erhitzt den Kolben unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis der vorhandene Niederschlag die rothbraune Farbe des Eisenoxydhydrates angenommen hat, filtrirt, und fällt aus dem noch heissen Filtrat das überschüssige Bariumhydrat durch Kohlensäure. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit, welche das Bariumsalz der gebildeten Amidozimmtsäure in Auflösung enthält, wird eingedampft.

Orthoamidozimmtsäure.

$$C_6 H_4 (\overset{(1)}{N}H_2) (CH{=}{=}C\overset{(2)}{H}{-}{-}{-}COOH).$$

Wenn man zur Reduction der Orthonitrozimmtsäure genau die nach der Gleichung:

$$R{-}{-}{-}NO_2 + 6[Fe(OH)_2] + 4H_2O = R{-}{-}{-}NH_2 + 3[Fe_2(OH_6)]$$

erforderliche Menge von Eisenvitriol anwendet, so erscheint die vom Eisenoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit im durchfallenden Lichte hell bis dunkelgrün, im auffallenden Lichte hellsaftgrün. Die Substanz, welche die Färbung der Lösung bedingt, wird bei dem Ausfällen des überschüssigen Bariumhydrats durch Kohlensäure theilweise mit niedergeschlagen und lässt sich der Flüssigkeit durch Kochen mit Thierkohle vollständig entziehen. Sie ist ein Nebenproduct, welches durch die oxydirende Einwirkung des Eisenoxydhydrats auf Orthoamidozimmtsäure entsteht; ihre Bildung lässt sich vermeiden, wenn man von vornherein einen geringen Ueberschuss von Eisenvitriol anwendet. In diesem Falle ist das Ende der Reaction nicht aus dem Ansehen des

[1]) Diese Berichte XII, 1946.

Eisenniederschlages zu erschliessen, welcher dauernd dunkel und missfarbig bleibt. Unsere Versuche haben nun gezeigt, dass bei Anwendung überschüssigen Eisenvitriols ein etwa vierstündiges Digeriren auf dem Wasserbade genügt, um die Umwandlung der Orthonitrozimmtsäure in Orthoamidozimmtsäure zu bewirken. Die von dem missfarbigen Eisenniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist hellgelb und nur dann dunkler gefärbt, wenn man das Erhitzen zu lange fortgesetzt hat.

Wenn man den Bariumcarbonatniederschlag, in welchen geringe Mengen der färbenden Materie übergegangen sind und welcher daher eine grüne Farbe angenommen hat, erhitzt, so tritt ein Geruch auf, welcher zugleich an den des Indigos und des Indols erinnert. Es liegt nahe, an Beziehungen des fraglichen Farbstoffs zu dem Indigo zu denken; es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, die chemische Natur desselben weiter aufzuklären.

Bei dem Eindampfen der auf die eine oder andere Weise erhaltenen hellgelben Auflösung von orthoamidozimmtsaurem Barium scheidet sich zunächst noch etwas Bariumcarbonat, gefärbt durch mit niedergerissene Zersetzungsproducte aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird weiter eingeengt, bis sie sich beim Erkalten mit einer Krystallhaut bedeckt. Bei mehrstündigem Stehen setzen sich dann am Boden der Schale farblose Krystalldrusen von orthoamidozimmtsaurem Barium ab, welche von feinen, büschelförmig vereinigten, langen Nadeln von Carbostyril durchsetzt sind. Die letztere Verbindung ist in heissem Wasser leichter löslich, als das orthoamidozimmtsaure Barium und kann von diesem dadurch getrennt werden, dass man die Flüssigkeit gerade so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die langen weissen Fäden gelöst sind, und dann filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das unter den angegebenen Bedingungen allerdings in nur geringer Menge gebildete Carbostyril in reinem Zustande ab. Das auf dem Filter zurückbleibende orthoamidozimmtsaure Barium wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwierig löslich ist, gereinigt. Das reine Salz krystallisirt in äusserst lockeren, weissen, sternförmig vereinigten Prismen, welche unter dem Mikroskop als auf beiden Seiten zugespitzte Tafeln erscheinen. Seine wässerige Lösung zeigt besonders an den Rändern eine schöne blaugrüne Fluorescenz. Wenn man eine Auflösung des reinen Bariumsalzes in siedendem Wasser soweit abkühlen lässt, dass soeben einige Krystalle beginnen sich auszuscheiden, und dann der noch immer heissen Flüssigkeit genau die für die Zersetzung des darin gelösten Bariumsalzes erforderliche Menge von Salzsäure hinzufügt, so krystallisirt beim Erkalten die freie Orthoamidozimmtsäure alsbald in gelben Nadeln aus. Dieselben lassen sich in kleinen Portionen leicht umkrystallisiren; bei dem für das Auflösen grösserer Mengen nothwendigen längeren Erhitzen tritt stets ein theilweises

Verharzen ein. Wenn man bei dem Zersetzen des Bariumsalzes nicht genau die angegebenen Vorsichtsmaassregeln innehält, so gewinnt man die Orthoamidozimmtsäure als lockereres Krystallpulver, aus welchem die beschriebenen Nadeln nur äusserst schwierig zu erhalten sind. Die gutkrystallisirte Verbindung hält sich an der Luft unverändert und erleidet auch beim Trocknen keine Zersetzung. Sie schmilzt in reinem Zustande bei 158—159° unter Gasentwickelung, ist schwierig in kaltem, und ziemlich leicht in heissem Wasser, sowie Alkohol und Aether löslich. Ihre Auflösungen fluoresciren intensiv blaugrün. Beim Erhitzen der freien Säure entwickelt sich, ebenso wie bei dem Erhitzen ihres Bariumsalzes, ein indolartiger Geruch; Carbostyril wird dabei nicht gebildet. Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
C_9	108	66.26	66.23	—
H_9	9	5.52	5.85	—
N	14	8.60	—	8.64
O_2	32	19.62	—	—
	163	100.000.		

Die Orthoamidozimmtsäure ist sowohl in verdünnten Säuren, als auch in verdünnten Alkalien leicht löslich. Von concentrirten Säuren wird die Verbindung erst beim Kochen aufgenommen. Bei dem Erkalten der so erhaltenen Lösungen scheiden sich Salze aus, welche hartnäckig mehr Säure zurückhalten, als der Formel $C_9H_9NO_2$, HR entspricht, wobei R irgend einen einwerthigen Säurerest bezeichnet. Die nämlichen Salze werden gefällt, wenn man Lösungen der Orthoamidozimmtsäure in verdünnten Säuren mit einem grösseren Ueberschuss concentrirter Säuren versetzt. Die betreffenden Verbindungen werden von Wasser leicht gelöst. Ob das hartnäckige Anhaften überschüssiger Säure, welches wir wiederholt durch die Analyse constatirt haben, von einer losen Verbindung der Elemente der Säure mit der Kohlenstoffseitenkette der Orthoamidozimmtsäure herrührt, ist bis jetzt durch den Versuch nicht festgestellt worden.

Chlorwasserstoffsaure Orthoamidozimmtsäure,

$$C_6H_4(\overset{1}{N}H_2)(CH{=}\overset{2}{C}H{-}COOH), HCl.$$

Das normale Salz krystallisirt aus einer heissen Lösung von Orthoamidozimmtsäure in verdünnter Salzsäure beim Erkalten in zu Warzen vereinigten, harten, derben Prismen, welche leicht löslich in Wasser sind. Die Bestimmung der Salzsäure in der bei 100° getrockneten Verbindung führte zu folgendem Ergebniss:

	Berechnet für $C_9H_9NO_2$, HCl	Gefunden
HCl	18.29 pCt.	18.17 pCt.

Orthoamidozimmtsaures Barium,

$$\left[C_6 H_4 (\overset{1}{N}H_2) (CH{=}{=}\overset{2}{C}H{-}{-}CO . O)\right]_2 Ba.$$

Die Verbindung ist bereits beschrieben worden; sie enthält kein Krystallwasser. Die Bestimmung des Bariums in der bei 100° getrockneten Substanz ergab das nachstehende Resultat:

	Theorie	Versuch
Ba	29.79 pCt.	29.55 pCt.

Metaamidozimmtsäure,

$$C_6 H_4 (\overset{1}{N}H_2) (CH{=}{=}\overset{3}{C}H{-}{-}COOH).$$

Die Reduction der Metanitrozimmtsäure verläuft unter den beschriebenen Bedingungen glatt; es entstehen dabei keine farbstoffartigen Zersetzungsproducte, auch wenn man genau die von der früher angeführten Gleichung geforderte Menge Eisenvitriol anwendet. Das gebildete metaamidozimmtsaure Barium ist in Wasser sehr leicht löslich, bleibt beim Verdampfen der schwach gelb gefärbten Lösung in krystallinischen Krusten zurück und wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich aus der durch Thierkohle entfärbten heissen Lösung beim Erkalten in glänzenden, farblosen Blättchen aus.

Bei dem Zersetzen einer concentrirten, wässerigen Lösung des Bariumsalzes mit Salzsäure oder essigsaurem Natrium und Salzsäure wird die freie Metaamidozimmtsäure als krystallinischer Niederschlag gefällt; man erhält sofort deutlich ausgebildete Krystalle, wenn man verdünnte, warme Lösungen anwendet. Die Metaamidozimmtsäure besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und scheidet sich aus Lösungen in heissem Wasser beim Erkalten in langen, stern- oder fächerförmig gruppirten Nadeln, welche hellgelb mit einem Stich in's Grüne gefärbt sind und bei 180—181° schmelzen, ab. Die Verbindung ist schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Mazzara[1]) giebt an, dass er aus der mittelst Zinn und Salzsäure aus Metanitrozimmtsäure dargestellten chlorwasserstoffsauren Metamidozimmtsäure die freie Amidosäure nicht habe im krystallisirten Zustande gewinnen können. Wir haben auf analogem Wege Metanitrozimmtsäure reducirt, nämlich mittelst der von Limpricht[2]) empfohlenen Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure, und uns überzeugt, dass aus dem nach dem Ausfällen des Zinns bei dem Eindampfen der Lösung krystallisirenden salzsauren Salze durch Versetzen seiner noch etwas sauren Auflösungen mit Natriumacetat ohne

[1]) loc. cit.
[2]) Diese Berichte XI, 95.

Schwierigkeit die oben beschriebene, schön krystallisirende Metaamidozimmtsäure abgeschieden werden kann.

Elementaranalyse der freien Metaamidozimmtsäure:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	66.26	66.17	—
H_9	9	5.52	5.91	—
N	14	8.60	—	8.71
O_2	32	19.62	—	—
	163	100.00.		

Die Metaamidozimmtsäure löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkalien; aus Auflösungen in ersteren werden auf Zusatz concentrirter Säuren schön krystallisirende Salze abgeschieden. Dieselben halten nicht, wie die auf gleichem Wege bereiteten Salze der Orthoamidozimmtsäure, hartnäckig überschüssige Säure zurück, sondern haben genau die von der Formel $C_9 H_9 NO_2$, HR geforderte Zusammensetzung, wobei wiederum durch R irgend ein einwerthiger Säurerest bezeichnet ist.

Chlorwasserstoffsaure Metaamidozimmtsäure, $C_6 H_9 NO_2$, HCl.

Das auf die soeben erwähnte Weise bereitete Salz bildet glänzende, farblose Blättchen. In der bei 100° getrockneten Substanz wurde die nachstehend verzeichnete Menge Salzsäure gefunden:

	Berechnet	Gefunden
HCl	18.29 pCt.	18.20 pCt.

Salpetersaure Metaamidozimmtsäure, $C_9 H_9 NO_2$, HNO_3.

Das auf gleichem Wege dargestellte salpetersaure Salz krystallisirt in feinen, nahezu farblosen Nadeln. Die Salpetersäure wurde in der bei 100° getrockneten Verbindung nach dem von dem einen von uns modificirten Verfahren von Schulze[1]) bestimmt.

	Berechnet	Gefunden
HNO_3	27.87 pCt.	27.65 pCt.

Metaamidozimmtsaures Barium $(C_9 H_8 NO_2)_2 Ba + 2aq$.

Das bereits beschriebene Bariumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche es bei 100° verliert. Bestimmung des Krystallwassers:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.24 pCt.	6.83 pCt.

Die Bariumbestimmung in der bei dieser Temperatur getrockneten Verbindung lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Ba	29.79 pCt.	29.57 pCt.

[1]) Diese Berichte VI, 1041.

Paraamidozimmtsäure

$$C_6 H_5 \overset{(1)}{(NH_2)} (\overset{(4)}{CH}{=}{=}CH\cdots COOH).$$

Bei der Reduction der Paranitrozimmtsäure nach der beschriebenen Methode werden hellgelbe Lösungen von paraamidozimmtsaurem Barium erhalten. Nur wenn man das Erhitzen sehr lange fortgesetzt hat, nimmt die Flüssigkeit eine dunklere Farbe an. In diesem Falle wird bei dem Hinzufügen von Salzsäure ein sich in schwarzen Flocken abscheidendes Zersetzungsproduct gefällt. Die Lösung wird zunächst auf dem Wasserbade, später unter der Glocke einer Luftpumpe eingedampft; das Bariumsalz bleibt dabei als harte, braune, amorphe Masse zurück, aus welcher wir deutliche Krystalle nicht haben gewinnen können. Wir haben aus diesem Grunde von einer Analyse desselben Abstand genommen. Die Auflösungen des Bariumsalzes können auf dem Wasserbade nicht zur Trockne gebracht werden, ohne dass die Verbindung dabei Zersetzung erleidet und im Wasser theilweise unlöslich wird.

Aus möglichst concentrirten Auflösungen des Bariumsalzes wird bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure die freie Paraamidozimmtsäure als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Die zuerst fallenden Antheile sind reiner als die später ausgeschiedenen, welchen sich ein dunkel missfarbiges, in Wasser unlösliches Zersetzungsproduct beimischt. Besser krystallisirt gewinnt man die Paraamidozimmtsäure, wenn man die noch heisse Lösung ihres Bariumsalzes mit Natriumacetat und Salzsäure vermischt. Bei dem Erkalten scheiden sich dann zunächst farblose, kuglige, sehr lockere Krystallgruppen ab, welche bald eine schmutzig graue Farbe annehmen. Man saugt davon die Lösung auf einem Filter möglichst rasch mittelst einer Wasserpumpe ab und krystallisirt den Rückstand aus den schon bei der Orthoamidozimmtsäure angeführten Gründen in kleinen Portionen, am besten in Reagirgläsern um. Es bleibt dabei stets eine dunkel blaugrüne Masse ungelöst zurück, welche von Alkohol zunächst mit intensiv blauer Farbe, von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird. Setzt man die Substanz einige Stunden der Einwirkung der Luft aus, so löst sie sich in Alkohol mit rother Farbe. Ob und in welchen Beziehungen dieser Farbstoff zu dem bereits bei der Beschreibung der Orthoamidozimmtsäure erwähnten steht, haben wir bis jetzt nicht näher untersucht.

Aus den, eventuell durch Thierkohle gereinigten Lösungen in heissem Wasser scheidet sich die Paraamidozimmtsäure bei dem Erkalten in kugelförmigen, aus feinen hellgelben Nadeln bestehenden Krystallaggregaten ab. Die reine Verbindung schmilzt unter Gasentwickelung bei 175—176°, sie ist leicht löslich in heissem, weniger

leicht in kaltem Wasser, unschwer auch in Alkohol und Aether. Die Paraamidozimmtsäure ist eine ungemein leicht zersetzbare Substanz; wenn man dieselbe z. B. in Aether aufnimmt und diesen verdunstet, so bleibt nicht die unveränderte Verbindung, sondern ein rothes Harz zurück.

Elementaranalyse der Paraamidozimmtsäure:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	66.26	65.91	—
H_9	9	5.52	6.02	—
N	14	8.60	—	8.89.
O_2	32	19.62	—	—
	163.	100.00.		

Von verdünnten Säuren und Alkalien wird die Paraamidozimmtsäure mit grösster Leichtigkeit aufgenommen. Aus Auflösungen in verdünnten Säuren fällen concentrirte Säuren krystallisirende Salze, Chlorwasserstoffsäure z. B. eine in farblosen, glänzenden Blättchen sich abscheidende Verbindung. In den auf diese Weise dargestellten Salzen haben wir, wie in den unter gleichen Bedingungen aus der Orthoamidozimmtsäure gewonnenen Salzen, durch die Analyse stets mehr Säure nachgewiesen, als der Formel $C_9 H_9 NO_2, HR$ entspricht.

Chlorwasserstoffsaure Paraamidozimmtsäure, $C_9 H_9 NO_2, HCl$.

Das normale Salz erhält man, wenn man die Auflösung der Paraamidozimmtsäure in verdünnter Salzsäure vorsichtig eindampft. Aus der concentrirten Lösung, welche eine braune Farbe angenommen hat, scheiden sich zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln ab. Dieselben sind ungemein leicht löslich in Wasser und daher äusserst schwierig umzukrystallisiren. Wir haben dieselben auf einem Filter gut abgesogen, bei 100° getrocknet und direkt zur Analyse verwendet. Es wurde darin die nachstehend verzeichnete Menge Salzsäure gefunden:

	Berechnet	Gefunden
HCl	18.29	18.46.

Weitere Eigenschaften der drei isomeren Amidozimmtsäuren.

In schwach ammoniakalischen Auflösungen der Amidozimmtsäuren werden durch die hierunter angeführten Salzlösungen die folgenden Reactionen hervorgerufen:

Durch Lösung von	in schwachammoniaklischen Lösungen von		
	Orthoamidozimmtsäure	Metaamidozimmtsäure	Paraamidozimmtsäure
Zinksulfat	weisse, krystallinische Fällung, unlöslich selbst in heissem Wasser,	weisse krystallinische Fällung, schwer löslich in heissem Wasser, beim Erkalten der Lösung in Nadeln ausfallend,	weisse flockige, in heissem Wasser lösliche Fällung.
Silbernitrat	weisser, käsiger Niederschlag, löslich in viel heissem Wasser, beim Erkalten in undeutlichen Krystallaggregaten ausfallend,	weisse flockige Fällung, sehr schwer löslich in heissem Wasser,	weisser käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser, beim Kochen braun werdend.
Kupfersulfat	hellgrüne Fällung, welche namentlich beim Kochen rasch nachdunkelt,	dunkelgrüner Niederschlag, welcher beim Erhitzen dem Anschein nach keine Veränderung erleidet,	schmutzig braune, flockige Fällung.
Bleiacetat	hellgelbe Fällung, welche sich beim Erhitzen harzig zusammenzieht, sich dann löst, und beim Erkalten in undeutlichen Krystallaggregaten wieder abscheidet,	weisser flockiger Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen löst, ohne sich harzig zusammenzuballen und beim Erkalten in Nadeln wieder abscheidet,	weisse flockige Fällung, welche sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten krystallinisch abscheidet.

Fehling'sche Lösung wird bei längerem Kochen durch Paraamidozimmtsäure reducirt, schwieriger durch Orthoamidozimmtsäure und am schwierigsten durch Metaamidozimmtsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst Orthoamidozimmtsäure auf, ohne dass die Lösung sich färbt; Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure bewirkt eine rothbraune Färbung. Metaamidozimmtsäure wird von derselben Säure ebenfalls ohne charakteristische Farbenerscheinungen gelöst; kleine Mengen rauchender Salpetersäure rufen in der Lösung keine Farbenveränderung hervor. Gegen Paraamidozimmtsäure verhält sich concentrirte Schwefelsäure und ein Gemisch derselben mit rauchender Salpetersäure wie gegen die Orthoamidozimmtsäure.

Auf Zusatz von Platinchlorid scheiden sich aus einer Lösung des salzsauren Salzes:

1) der Orthoamidozimmtsäure nach langer Zeit kleine, an den Enden stumpf zugespitzte Tafeln,
2) der Metaamidozimmtsäure ein gelber, krystallinischer Niederschlag,
3) der Paraamidozimmtsäure bei mehrstündigem Stehen lange, spitze Nadeln aus.

Die drei isomeren Amidozimmtsäuren schmelzen im reinen Zustande bei den folgenden Temperaturen:

	Ortho-	Meta-	Paraamidozimmtsäure
Schmelzpunkt	158—159°	180—181°	175—176°

Die Metaamidozimmtsäure ist die beständigste der drei Verbindungen, die Orthoamidozimmtsäure wird leichter verändert und die Paraamidozimmtsäure ist von den dreien die am leichtesten zersetzliche Säure.

Carbostyril, $C_6H_4 \begin{cases} NH \\ CH \end{cases} \!\!>\!\! CH \cdots CO$.

Dass das von Chiozza aufgefundene Carbostyril sich durch Wasserabspaltung aus der Orthoamidozimmtsäure und nicht aus Isomeren derselben nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH \end{cases} \!\!>\!\! CH \cdots COOH = C_6H_4 \begin{cases} NH \\ CH \end{cases} \!\!>\!\! CH \cdots CO + H_2O$$

bildet, war nach den bezüglich der inneren Condentation von Orthosubstitutionsproducten des Benzols von so vielen Seiten gemachten Erfahrungen vorauszusehen und ist auch in den letzten Jahren ziemlich allgemein angenommen worden. A. Baeyer und O. R. Jackson haben (*loc. cit.*) durch Darstellung von Acetorthoamidozimmtsäure und Erhitzen derselben Orthoamidozimmtsäure zuerst glatt in Carbostyril umgewandelt; sie heben hervor, dass die freie Orthoamidozimmtsäure bei höherer Temperatur nicht in Carbostyril übergehe, sondern dabei

eine weitergehende Zersetzung erleide. Wir können diese Beobachtung durchaus bestätigen.

Das von Chiozza nachgewiesene Auftreten von Carbosytril bei der Reduction eines Gemisches von Ortho- und Paranitrozimmtsäure mit wässerigem Schwefelammonium, sowie die von uns beobachtete Bildung der nämlichen Verbindung bei dem Erhitzen von orthonitrozimmtsaurem Barium mit Bariumhydrat und Ferrohydrat, zusammen mit den Beobachtungen von Baeyer und Jackson zeigen, dass das Carbostytril unter mannichfach verschiedenen Bedingungen entsteht. Wir sind denselben etwas weiter nachgegangen und haben gefunden, dass die Orthoamidozimmtsäure sich am glattesten durch längeres Erhitzen einer mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzten wässerigen Auflösung ihres chlorwasserstoffsauren Salzes am Rückflusskühler in Carbostyril umwandeln lässt. Während das lufttrockne, normale, salzsaure Salz sich, ohne verändert zu werden, längere Zeit auf 100° erhitzen lässt, spalten sich unter den genannten Bedingungen daraus allmählich Salzsäure und Wasser ab, und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten nach einiger Zeit ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, welcher sich nicht mehr, wie die salzsaure Orthoamidozimmtsäure, in kaltem Wasser, oder wie die freie Orthoamidozimmtsäure, in verdünntem Ammoniak löst, nicht mehr Salzsäure enthält und von heissem Wasser unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge eines bräunlichen Harzes aufgenommen wird. Die Lösung trübt sich beim Erkalten zunächst milchig, später erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen, kleinen Nadeln. Durch Umkrystallisiren wird die Verbindung im reinen Zustande gewonnen. Sie bildet dann lange, äusserst dünne, fadenähnliche, seidenglänzende Nadeln, welche um einen Mittelpunkt gruppirt sind und bei 196° schmelzen.

Die Substanz ist völlig geruchlos; ein bei der Reduction der Orthonitrozimmtsäure stets auftretender, eigenthümlicher Geruch rührt von anderweitigen Umwandlungsproducten her.

Die von Chiozza angegebenen Eigenschaften des Carbostyrils können wir bestätigen. Dasselbe löst sich kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Von viel Salzsäure wird es aufgenommen, ohne damit aber eine beständige Verbindung einzugehen; in verdünntem Ammoniak ist es unlöslich. Dieses Verhalten gestattet eine leichte Trennung des Carbostyrils von Spuren unzersetzter Orthoamidozimmtsäure.

Geschmolzenes Carbostyril bildet ein hellgelb gefärbtes Oel, aus welchem bei andauerndem Erhitzen glänzende weisse Nadeln der unveränderten Verbindung sublimiren.

Elementaranalyse:

			Versuch	
	Theorie		I.	II.
C_9	108	74.48	74.15	—
H_7	7	4.83	5.13	—
N	14	9.66	—	9.75
O	16	11.03	—	—
	145	100.00		

Das bei der Reduction von Orthonitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Bariumhydrat in geringer Menge sich bildende Carbostyril wird sofort im chemisch reinen Zustande gewonnen; bei der Reduction von Gemischen aus Ortho- und Paranitrozimmtsäure mit wässerigem Schwefelammonium erhält man zunächst ein gelbes, krystallinisches Product, welches sich nur schwierig in reines Carbostyril überführen lässt. Wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle oder Sublimation führen noch am besten zum Ziele.

Carbostyril, $C_6H_4\begin{cases}NH\text{———}\\ CH=CH-CO,\end{cases}$ und

Cumarin, $C_6H_4\begin{cases}O\text{———}\\ CH=CH-CO,\end{cases}$

sind analog zusammengesetzte Verbindungen, insofern als Carbostyril als Cumarin aufgefasst werden kann, in welchem der am Benzolkern haftende Sauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt ist. Eine gewisse Analogie offenbart sich auch in dem im Ganzen indifferenten Verhalten beider Verbindungen. Der Gedanke liegt nahe, die eine in die andere überzuführen. Wir haben bis jetzt vergeblich versucht, aus Cumarin durch Digestion mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak unter Druck und bei höherer Temperatur Carbostyril zu erhalten; dagegen haben wir constatirt, dass bei dem Behandeln wässeriger Lösungen von Carbostyril mit salpetriger Säure ein cumarinartiger Geruch auftritt, ohne dass es uns jedoch bislang gelungen wäre, Cumarin aus der erwähnten Lösung zu isoliren. Carbostyril entsteht aus Orthoamidozimmtsäure, wie aus der Bildung desselben bei der Reduction von Orthonitrozimmtsäure durch Schwefelammonium, sowie durch Eisenvitriol und Bariumhydrat einerseits und aus der beschriebenen Condensation der Orthoamidozimmtsäure bei längerem Kochen ihrer Auflösungen in wenig überschüssiger Salzsäure andererseits hervorgeht, sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung; für die Umwandlung von Orthocumarsäure ist dagegen bis jetzt nur ein Weg, Erhitzen von Acetorthocumarsäure, aufgefunden worden. [1])

Die erwähnte, schon durch die rationellen Formeln beider Verbindungen angedeutete, übrigens auch bereits von Baeyer

[1]) Tiemann und Herzfeld, diese Berichte X, 287

und Jackson [1]) betonte Analogie zwischen Cumarin und Carbostyril erstreckt sich in gewisser Beziehung auch auf die Muttersubstanzen: Orthocumarsäure und Orthoamidozimmtsäure, und documentirt sich namentlich durch die leichte und weitgehende Zersetzung, welche beide beim Erhitzen im trockenen Zustande erleiden, und durch die charakteristische Fluorescenz, welche in Lösungen beider Säuren, sowie ihrer Salze hervortritt.

Dass aus Meta- und Paraamidozimmtsäuren unter den erwähnten, die innere Condensation von Orthoamidozimmtsäure ermöglichenden Bedingungen kein Carbostyril oder keine carbostyrilartige Verbindung entsteht, haben wir mehrfach durch den Versuch constatirt. Bei dem Erhitzen saurer, salzsaurer Auflösungen von Metaamidozimmtsäure ist z. B. durchaus keine Veränderung der betreffenden Substanz zu beobachten; Paraamidozimmtsäure wird unter gleichen Umständen in ein braunes, amorphes Harz umgewandelt.

Darstellung von Orthoamidozimmtsäure aus Gemischen von Orthonitrozimmtsäure und Paranitrozimmtsäure.

Von den Bariumsalzen der drei Amidozimmtsäuren ist nur das der Orthoamidozimmtsäure in Wasser schwer löslich. Dieses Verhalten berechtigte zu der Hoffnung, dass es gelingen möge, aus Gemischen von Ortho- und Paranitrozimmtsaure, wie sie bei der Nitrirung von Zimmtsäure erhalten werden, durch Reduction mit Eisenvitriol und Bariumhydrat alsbald reine Orthoamidozimmtsäure zu gewinnen, mithin bei der Darstellung derselben die lästige, zeitraubende und nur geringe Ausbeuten gebende, vorherige Isolirung von Orthonitrozimmtsäure zu umgehen. Diese Voraussetzung ist durch das Experiment bestätigt worden. Wir haben zu unseren Versuchen die an Orthonitrozimmtsäure reichen, ersten alkoholischen Auszüge aus den Nitrirungsproducten der Zimmtsäure angewandt. Die Reduction wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Nach dem Eindampfen der durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Bariumhydrat befreiten Lösung schied sich ein Bariumsalz in glänzenden, stahlfarbenen Blättchen, untermischt mit den charakteristischen Fäden des Carbostyrils, in ziemlich erheblicher Menge ab, welches nicht durch blosses Umkrystallisiren, leicht aber unter Zuhülfenahme von Thierkohle von dem anhaftenden Farbstoff befreit werden konnte. Das von dem Carbostyril getrennte Salz zeigte die dem orthoamidozimmtsauren Barium eigenthümlichen Formen. Durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zu einer heissen Auflösung desselben liess sich leicht reine Orthoamidozimmtsäure gewinnen.

[1]) loc. cit.

Wir hoffen, durch die vorstehende Arbeit zur Charakterisirung der drei isomeren Amidozimmtsäuren in Etwas beigetragen und den Weg zur Darstellung besonders von Orthoamidozimmtsäure weiter geebnet zu haben. Der eine von uns beabsichtigt, die auf Umwandlung der Orthoamidozimmtsäure in Indol abzielenden Versuche fortzusetzen [1]).

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber eine Beziehung zwischen den Atomvolumen gewisser Elemente und den Bildungswärmen einiger ihrer Verbindungen von Walter Weldon (*Chem. News* 42, 171). Der Verfasser hat gefunden, dass die Bildungswärme correspondirender Verbindungen desselben negativen Elements mit einander nahestehenden positiven Elementen um so grösser ist, je grösser das Atomvolum des positiven Elements. Dies scheint ein allgemein giltiges Gesetz zu sein, da alle bisher bekannten Thatsachen sich demselben unterordnen. Nur Mangan und, sofern man es dem Zink zugesellt, Cadmium, machen eine Ausnahme. Letzteres folgt jedoch auch dem Gesetz, sofern man es mit Magnesium vergleicht. Das Verhältniss nun, in welchem die Grösse der Bildungswärme von correspondirenden Verbindungen ähnlicher Metalle zum Atomvolum der letzteren steht, ist ein sehr einfaches. In vielen Fällen nämlich sind die Bildungswärmen der Verbindungen desselben negativen Elements aus gleichen Volumen ähnlicher Metalle einander gleich, in anderen verhalten sie sich wie 1 : 2, 2 : 3, 4 : 5 u. s. w. Man erhält daher, wenn man die Bildungswärmen von Verbindungen desselben negativen Elements mit einander nahestehenden Metallen durch das Atomvolum der letzteren dividirt, Quotienten, welche einander gleich sind, oder in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen. Zum leichteren Verständniss ist eine Zusammenstellung von Beispielen in der folgenden Tafel gegeben, deren zweite bis sechste Verticalcolumne

[1]) Inzwischen haben Versuche, die Orthoamidozimmtsäure durch die Einwirkung von Fäulnissfermenten in Indol umzuwandeln, welche Herr E. Baumann die Güte gehabt hat, für mich anzustellen, ein positives Ergebniss bis jetzt nicht geliefert. Es fragt sich daher, ob die von E. und H. Salkowski, sowie von E. Baumann beobachteten Zersetzungsproducte eiweissartiger Substanzen, welche unter gleichen Bedingungen in Indol resp. Skatol umgewandelt werden und welche wir in der vorstehenden Abhandlung zunächst als Amidosäuren angesprochen haben, nicht bereits condensirte, aromatische Orthoamidosäuren sind. Derartige Verbindungen würde man als Indol resp. Skatol auffassen können, in denen ein Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe ersetzt ist und die Zusammensetzung derselben würde vorerst durch die Formeln: $C_6H_6N(COOH)$ resp. $C_8H_8N(COOH)$ auszudrücken sein. Ferd. Tiemann.

Pb	206.4	11.37	18.153	$PbCl_2$	85.2	4.693 = 1.0	$PbBr_2$	77.0	4.235 = 1.0
Cu	63.3	8.94	7.0805	Cu_2Cl_2	66.2	4.674 = 1.0	Cu_2Br_2	60.0	4.237 = 1.0
Mg	24.0	1.7	14.117	$MgCl_2$	151.0	10.696 = 1.5	$MgBr_2$	140.0	9.917 = 1.5
Zn	64.9	7.15	9.0796	$ZnCl_2$	97.2	10.708 = 1.5	$ZnBr_2$	86.2	9.496 = 1.5
Cd	111.6	8.65	12.907	$CdCl_2$	93.2	7.22 = 1.0	$CdBr_2$	84.2	6.523 = 1.0
Hg	199.8	13.59	14.7019	$HgCl_2$	62.8	4.268 = 1.5	Hg_2Br	60.8	4.185 = 1.5
Hg	-	-	-	Hg_2Cl_2	82.6	2.807 = 1.0	Hg_2Br_2	78.4	2.666 = 1.0
Ag	107.66	10.47	10.2827	AgCl	29.2	2.839 = 1.0	AgBr	27.7	2.693 = 1.0
Hg	199.8	13.59	14.7019	$\underline{Hg_2Cl_2}$	41.3	2.807 = 1.0	$\underline{Hg_2Br_2}$	39.2	2.666 = 1.0
Tl	203.6	11.86	17.1669	TlCl	48.6	2.831 = 1.0	TlBr	46.4	2.679 = 1.0
Sr	87.2	2.5	34.88	$SrCl_2$	184.6	5.29 = 4.0	$SrBr_2$	168.0	4.813 = 4.0
Ca	39.9	1.57	25.414	$CaCl_2$	170.2	6.70 = 5.0	$CaBr_2$	151.6	5.972 = 5.0
Sr	87.2	2.5	34.88	$SrCl_2$	184.6	5.29 = 9.0	$SrBr_2$	168.0	4.813 = 9.0
Pb	206.4	11.37	18.153	$PbCl_2$	85.2	4.693 = 8.0	$PbBr_2$	77.0	4.235 = 8.0
Li	7.02	0.59	11.9						
Na	23.0	0.97225	23.656						
K	39.14	0.865	45.259						
Tl	203.6	11.86	17.1669						
Mn	54.8	8.019	6.8337	$MnCl_2$	112.0	16.404 = 1.5	$MnBr_2$	100.0	14.633 = 1.5
Fe	55.9	7.8	7.2	$FeCl_2$	82.0	11.38 = 1.0	$FeBr_2$	70.0	9.72 = 1.0
Co	58.6	8.5	6.9	$CoCl_2$	76.4	11.00 = 1.0			
Ni	58.6	8.8	6.7	$NiCl_2$	74.6	11.12 = 1.0			
P	31.0	2.34	13.2	PCl_3	75.8	5.74 = 1.0			
As	74.9	5.76	13.0	$AsCl_3$	74.6	5.74 = 1.0			
As	74.9	5.67	13.0	$AsCl_3$	74.6	5.65 = 6.0			
Sb	122.0	6.7	18.2	$SbCl_3$	86.3	4.73 = 5.0			
Si	28.0	2.49	11.2449	$SiCl_4$	159.2	14.01 = 7.0			
Sn	117.8	7.29	16.1	$SnCl_4$	127.2	8.00 = 4.0			
K	39.14	0.865	45.259	KCl	105.0	2.31 = 5.0	KBr	100.4	2.218 = 4.0
Na	23.0	0.97225	23.656	NaCl	97.7	4.13 = 9.0	NaBr	90.7	3.834 = 7.0
Na	23.0	0.97225	23.656						
Li	7.02	0.59	11.9						
Na	23.0	0.97225	23.656	NaCl	97.7	4.13 = 7.0	NaBr	90.7	3.834 = 7.0
Ag	107.66	10.47	10.2817	AgCl	29.2	2.83 = 5.0	AgBr	27.7	2.693 = 5.0

PbJ_2	53.8	2.765 = 1.0	PbO	51.4	2.824 = 1.0			
Cu_2J_2	48.8	2.960 = 1.0	Cu_2O	40.8	2.881 = 1.0			
ZnJ_2	60.0	6.610 = 1.5						
CdJ_2	55.8	4.223 = 1.0						
HgJ_2	44.8	3.046 = 1.5	HgO	31.0	2.108 = 1.5			
Hg_2J_2	58.4	1.983 = 1.0	Hg_2O_2	42.2	1.435 = 1.0			
AgJ	15.9	1.546 = 1.5				Ag_2S	6.0	0.29 = 1.0
$\frac{Hg_2J_2}{2}$	29.2	1.983 = 2.0				HgS	18.8	1.16 = 4.0
TlJ	35.6	2.073 = 2.0						
SrJ_2	136.0	3.610 = 4.0	SrO	158.2	6.1 = 1.5	SrS	99.2	2.842 = 4.0
CaJ_2	118.6	4.669 = 5.0	CaO	149.5	4.52 = 1.0	CaS	92.0	3.622 = 5.0
SrJ_2	136.0	3.610 = 4.0				SrS	99.2	2.842 = 3.0
PbJ_2	53.8	2.765 = 3.0				PbS	17.8	0.98 = 1.0
			Li_2O	166.6	7.0 = 6.0	Li_2S	115.2	4.9 = 4.0
			Na_2O	224.2	4.755 = 4.0			
			K_2O	208.6	2.305 = 2.0	K_2S	112.6	1.247 = 1.0
			Tl_2O	39.2	1.146 = 1.0			
MnJ_2	68.0	10.14 = 2.0	$MnO aq$	94.8	13.872 = 1.5	MnS	45.2	6.6 = 2.0
FeJ_2	38.0	5.26 = 1.0	$FeO aq$	69.0	9.583 = 1.0	FeS	23.8	3.3 = 1.0
			$CoO aq$	63.4	9.2 = 1.0			
			$NiO aq$	60.8	9.1 = 1.0			
			As_2O_3	146.0	5.51 = 6.0			
			Sb_2O_3	168.0	4.61 = 5.0			
			SiO_2	219.0	19.47 = 9.0			
			SnO_2	141.2	8.434 = 4.0			
KJ	85.2	1.882 = 3.0	K_2O	208.6	2.305 = 1.0	K_2S	112.6	1.247 = 3.0
NaJ	74.2	3.137 = 5.0	Na_2O	224.2	4.755 = 2.0	Na_2S	103.2	2.18 = 5.0
			Na_2O	224.2	4.755 = 1.0	Na_2S	103.2	2.18 = 3.0
			Li_2O	166.6	7.00 = 1.5	Li_2S	115.2	4.9 = 7.0
NaJ	74.2	3.137 = 2.0						
AgJ	15.9	1.546 = 1.0						

die Molecularbildungswärmen, die Quotienten der Bildungswärme dividirt durch das Atomvolum des Metalls und die Reduktion dieser Quotienten auf die einfachste Verhältnisszahl enthält, während in der ersten Columne die erste Zahl das Atomgewicht, die zweite das Volumgewicht und die dritte das Atomvolum des Metalles bezeichnet. Mylius.

Ueber Guthrie's Kryohydrate von H. Offer (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI, II, 1058). Guthrie gelangte bei seinen Versuchen über die Gefrierpunkte verschiedener Salzlösungen zur Entdeckung eigenthümlicher Erstarrungsprodukte, die er mit dem Namen Kryohydrate bezeichnete; sie haben einen festen Gefrier- und Schmelzpunkt und eine constante Zusammensetzung. Nach einer mathematischen Betrachtung von Pfaundler, welche man in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, VIII. Aufl., Band II, Abth. II, findet, kommen diese Eigenschaften auch Gemengen von Eis und Salz zu. Der Verfasser kommt nun auf Grund einer Reihe von Beobachtungen zu demselben Schluss, dass die Kryohydrate keine chemischen Individuen sind. Ihre Zusammensetzung widerspricht den Gesetzen der Stöchiometrie; man hat nie deutliche, reine Krystalle beobachtet; Alkohol löst das Eis aus den Kryohydraten so heraus, dass ein Skelett von unlöslichem Salz zurückbleibt; giebt man umgekehrt die Kryohydrate in kaltes Wasser, so löst sich das Salz und eine, den Kryohydraten in Gestalt und Grösse fast gleiche Eisrinde schwimmt auf dem Wasser. Calorimetrische Untersuchungen zeigen, dass, wenn einerseits Kryohydrate und wenn andererseits Gemische von Eis und Salz gelöst werden, keine Differenz im Temperaturabstieg stattfindet. Wenn auch die ausgeführten Bestimmungen der specifischen Gewichte nicht erlaubten, auf eine Constanz des Volumens mit Bestimmtheit zu schliessen, so kann doch keinesfalls bei Bildung eines Kryohydrates eine bedeutende Volumänderung stattfinden. Auszunehmen sind für diesen letzten Fall Chlorkalium und Chlornatrium, welche, wie es von Chlornatrium schon bekannt ist, intermediäre Hydrate bilden, die sich durch Abkühlen einer bei 0° gesättigten Lösung auf —5° sehr leicht darstellen lassen; die Kryohydrate jener Salze sind also gewissermaassen die Kryohydrate dieser intermediären Hydrate. Schotten.

Ueber Borodeciwolframsäure und ihre Natriumsalze von D. Klein (*Compt. rend.* 91, 474—475). Wird überschüssige Wolframsäure mehrere Stunden mit einer Lösung von Borax, welche mit einer seinem doppelten Molekulargewicht entsprechenden Menge krystallisirter Borsäure versetzt ist, gekocht, darnach die ungelöste Wolframsäure und nach dem Erkalten die Abscheidungen von Borsäure und Natriumpolyboraten abfiltrirt, so restirt eine Mutterlauge, welche im Vacuum ausser Borax sehr lösliche, schlecht ausgebildete, dem klinorhombischen System angehörende Krystalle abscheidet: diese

erwiesen sich nach der Formel $2Na_2O.2H_2O.10WoO_3.Bo_2O_3 + 11$ aq. zusammengesetzt, sind also als Natriumborodeciwolframat aufzufassen (vergl. *diese Berichte* XIII, 1861, woselbst ein gleiches Salz ohne Constitutionswasser beschrieben war). Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Quecksilbersalz versetzt einen Niederschlag, aus welchem sich die freie Borodeciwolframsäure isoliren lässt; ihre Salze zeigen in Zusammensetzung und Eigenschaften Analogie mit den entsprechenden Silicodeciwolframaten. Gabriel.

Ueber Boroduodeciwolframsäure und deren Kalisalze von D. Klein (*Compt. rend.* 91, 495—498). Die früher (*diese Ber.* XIII, 1977) erwähnte Wolframoborsäure krystallisirt in kleinen Quadratoctaëdern, welche die Formel $9WO_3 . Bo_2O_3 . 4H_2O + 16$ aq. besitzen; sie erweicht bei 40°, schmilzt bei 49°.

Trägt man in eine kochende Lösung von Kaliumpentametaborat ($Bo_5O_{10}KH_4 + 2H_2O$) nach und nach einen sehr grossen Ueberschuss von Wolframsäurehydrat ein, unterhält das Sieden mehrere Stunden und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser, ohne dass dadurch die Flüssigkeit erheblich abgekühlt wird, so scheidet sich nach der Filtration zunächst Borsäure und darnach eine neue Verbindung in feinen Krystallnadeln ab, welche in kaltem Wasser sehr löslich sind und folgende Formel aufweisen: $2K_2O.Bo_2O_3.12WO_3.H_2O + 15$ aq., d. h. Bikaliumboroduodeciwolframat (vergl. *diese Berichte* XIII, 1239, woselbst ein gleiches Salz ohne Constitutionswasser beschrieben ist).

In den Mutterlaugen dieses Salzes fanden sich zu wiederholten Malen fettglänzende, anscheinend orthorhombische Tafeln von der Zusammensetzung $4K_2O . Bo_2O_3 . 12WO_3 + 21$ aq., d. h. Tetrakaliumboroduodeciwolframat; es wird im Gegensatz zum Bikaliumsalz durch Salzsäure zerlegt unter Abscheidung von Wolframsäure.

Aus dem Kaliumsalz der Boroduodeciwolframsäure erhält man auf Zusatz von Mercuronitrat eine weisse, flockige Fällung, aus welcher durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure und schliesslich durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber abgeschieden und die freie Boroduodeciwolframsäure isolirt werden kann: sie lässt sich auf dem Wasserbad zu einem Syrup eindampfen, der bei weiterer Concentration in der Wärme Wolframsäurehydrat abscheidet; das klare Filtrat einer solchen partiell zersetzten Säure giebt durch Hitze und schliesslich im Vacuum eingeengt gelbliche, zerfliessliche Octaëder, welche annähernd einem Hydrat der Säure $10WO_3 . Bo_2O_3$ entsprechen, erst beinahe in der Rothgluth ihr Wasser gänzlich verlieren und dabei in ein Gemisch von Bor- und Wolframsäure zerfallen. Gabriel.

Ueber eine neue Borkupferverbindung B_2Cu_3 von S. Marsden (*Chem. societ. 1880*, I, 672). Wird Kupfer mit überschüssigem, amorphem

Bor in einem Porzellantiegel geschmolzen, der in einem Graphittiegel steht, während der Zwischenraum mit Kohle ausgefüllt ist, so resultirt ein Regulus, umgeben von einem grauen Pulver, welches aus Bornitrid besteht und vom Stickstoff der Luft und dem überschüssigen, Bor stammt. Der Regulus ist gelb, härter als Bronce, spröde, aber doch hämmerbar, vom spec. Gew. 8.116; er hat nach der Analyse wobei das Bor nicht direkt, sondern nur durch Differenz bestimmt wurde, die Zusammensetzung Cu = 79.75; Si = 10.84; B = 9.41. Nach Abzug des Siliciums berechnet sich die Formel B_2Cu_3.

Schotten.

Ueber die Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte des Uranylsulfids von Clemens Zimmermann (*Ann. Chem.* **204**, 204). Die am Ammoniumsulfid beobachtete Fähigkeit zuweilen gefälltes Uranylsulfid zu lösen beruht auf einem Gehalt des Reagens an Kohlensäure. — Der bekannte Zerfall des Uranylsulfids in eine Sauerstoffverbindung des Urans und Schwefel wurde eingehend untersucht mit dem Resultat, dass diese Zersetzung einfach nach der Gleichung $Ur_2O_2S = 2UrO + S$ stattfindet. — Die Untersuchung der Umwandlung, welche Uranylsulfid in Gegenwart von überschüssigem Schwefelammonium erfährt, ergab, dass zur Bildung des Uranroths ein Gehalt des Ammoniumsulfids an unterschwefligsaurem Salz erforderlich ist, während eine schwarze Verbindung sich bildet, wenn man Urannitrat mit Schwefelammonium (im Ueberschuss) fällt, welches frei von Hyposulfit ist und den Niederschlag bei Luftabschluss mit der Flüssigkeit in Berührung lässt. Die Analyse eines solchen schwarz gewordenen Niederschlags führte zu der Formel $Ur_7O_{10} = 3Ur_2O_3 + UrO$. — Das Uranroth wurde im Gegensatz zu den Angaben von Remelé niemals krystallisirt erhalten, sondern immer als amorpher Niederschlag, der sich nach dem Trocknen sehr schwer zerreiben liess. Die in demselben oft (wenn bei Luftzutritt dargestellt) vorhandenen Krystalle sind Schwefeloctaëder, welche durch Schwefelkohlenstoff leicht entfernt werden können. Das mittels hyposulfithaltigen Ammoniumsulfids dargestellte Uranroth enthält Ammoniak. Es geht durch Kochen mit Lösungen starker Basen unter Entweichen des Ammoniaks in ebenfalls rothe Körper über, welche statt Ammoniak die äquivalente Menge der stärkeren Base enthalten. Derartige rothe Verbindungen lassen sich darstellen, indem man ein Uranylsalz mit überschüssigem Sulfhydrat von Kalium, Natrium oder Baryum zum Kochen erhitzt. Das mittels Kaliumsulfhydrat durch Erwärmen dargestellte Uranroth hatte bei 150 und 100° getrocknet eine Zusammensetzung, welche auf von Wasser und Verunreinigungen freie Substanz berechnet, für reines Uranroth die Formel $Ur_6SK_2O_9 = 2Ur_2O_3 + Ur_2O_2\begin{matrix}OK\\SK\end{matrix}$ wahrscheinlich macht.

Myhus.

Ueber das Erglühen des Kupferantimoniats bei starkem Erhitzen von C. L. Allen (*Chem. News* 42, 193). Die von Berzelius mitgetheilte Erscheinung des Erglühens beim Kupferantimoniat wurde erneuter Beobachtung unterworfen. Das angewendete Salz war zusammengesetzt $Cu(SbO_3)_2 + 4H_2O$, gab bei 260° $3H_2O$, bei 360° noch 3.36 pCt., den letzten Rest bei dunkler Gluth ab. Das Erglühen trat beim Erhitzen über dem Gebläse ohne Gewichtsverlust ein. Nach dem Glühen besass das anfänglich bläulich grüne Salz eine graugrüne Farbe, nicht wie Berzelius angiebt, eine schwarze. Wahrscheinlich enthielt das von Berzelius angewendete Salz etwas Kupferhydroxyd. Mylius.

Ueber die Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff in Wasser von W. T. Page (*Chem. News* 42, 195). Die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Wasser nimmt mit steigender Temperatur nach folgender Tabelle ab:

100 Th. Wasser	von	12—13°	lösen	0.200	Th. Schwefelkohlenstoff.
- - -	-	15—16	-	0.191	- -
- - -	-	25—27	-	0.168	- -
- - -	-	30—33	-	0,145	- - Mylius.

Ueber den Krystallwassergehalt des Strontiumnitrats von A. L. Baker (*Chem. News* 42, 196). Von einigen Forschern ist der Wassergehalt des krystallisirten, gewässerten Strontiumnitrats zu 5 Mol. angegeben werden. Vielfach abgeänderte Krystallisationsversuche haben nun ergeben, dass nur das wasserfreie Salz und das mit 4 Mol. Krystallwasser existirt. Mylius.

Organische Chemie.

Chinologische Bemerkungen von O. Hesse (*Arch. Pharm.* XIV, 276). Die Abhandlung, welche sich mit der Geschichte und der Nomenklatur der Chinabasen beschäftigt, ist gegen einen Artikel von Kerner (*Arch. Pharm.* XIII, 259) gerichtet und lässt sich im Auszug nicht wiedergehen. Mylius.

Synthesen mittels Malonsäureester von M. Conrad u. C. A. Bischof (*Ann. Chem.* 204, 121).

1) **Darstellung des Malonsäureesters** von M. Conrad (121).

2) **Allgemeine Uebersicht über die Darstellung der mono- und diallylsubstituirten Malonsäuren** von M. Conrad (127).

3) **Aethylmalonsäure** von demselben (134).

4) **Diäthylmalonsäure u. Diäthylessigsäure** von demselben (138).

5) **Isopropyl- und Aethylmethylmalonsäure, Isopropryl- und Aethylmethylessigsäure** von M. Conrad und C. A. Bischof (143).

6) **Dioctylmalonsäure und Dioctylessigsäure** von denselb. (162).

7) **Allyl- und Diallylmalonsäure, Allyl- und Diallylessigsäure** von denselben (166).

8) **Benzylmalonsäure und Hydrozimmtsäure** von **M. Conrad** (174).

Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlungen ist bereits in diesen Berichten mitgetheilt.

9) **Ueber Benzylmethylmalonsäure, Benzylmethylacetessigester, Benzylmethylessigsäure und die Constitution der bisher bekannten Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_5 . C_nH_{2n-2}COOH$** von M. Conrad und C. A. Bischof (177).

Es muss auf das Original verwiesen werden.

Ueber Dampfspannungen homologer Reihen und das Kopp'sche Gesetz constanter Siedepunktsdifferenzen von A. Winkelmann (*Ann. Chem.* 204, 251). Siehe das Original.

Zwei bemerkenswerthe Fälle von Metamerie bei organischen Verbindungen von L. Schreiner (*Journ. pr. Chem.* [2] 22, 353). Um die bisher immer noch offene Frage, ob die beiden Valenzen der Gruppe CO^{II} gleichwerthig sind, einer neuen Prüfung zu unterwerfen, stellte der Verfasser Methyläthylkohlensäureäther einerseits durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethyläther auf Natriumäthylat, anderseits aus Chlorkohlensäureäthyläther und Natriummethylat dar. Er erhielt im ersten Fall den Aether (Aethylkohlensäuremethyläther) von dem Volumgewicht 1.0016 und dem Siedepunkt 115.5° bei 730.1 mm Druck, während das auf dem zweiten Wege gewonnene Produkt (Methylkohlensäureäthyläther) das Volumgewicht 1.0372 und den Siedepunkt 104° besass. Da die Präparate verschiedener Darstellungen mit der Formel gut stimmende Zahlen bei der Analyse und der Dampfdichtebestimmung gaben, so sprechen die Differenzen im Volumgewicht und Siedepunkt hinlänglich für die vorhandene Metamerie. Auf einem ähnlichen Wege wurde ein Beweis für den verschiedenen Werth der beiden Amide im Harnstoff geliefert. Während nämlich der aus Aethylamidoameisensäureäthyläther (Siedepunkt 175°) und alkoholischem Methylamin bei 200° gewonnene Aethylmethylharnstoff (lange, seidenglänzende, zerfliessliche, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln) bei 105° schmilzt, besitzt der aus Methylamidoameisensäureäthyläther und methylalkoholischem Aethylamin erhaltene Harnstoff von gleicher Zusammensetzung bei nur wenig abweichendem Aussehen den Schmelzpunkt 75°. Beide Harnstoffe scheinen sich durch öfteres Umschmelzen in ein Gemenge von Dimethyl- und Diäthylharnstoff zu verwandeln, da sie dadurch die Eigenschaft annehmen von 92—112° (letzteres ist der Schmelzpunkt des Diäthylharnstoffs) zu schmelzen. — Um die Reihe der Kohlensäureäther zu vervollständigen, wurde endlich noch der

Kohlensäuremethyläther dargestellt (durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethyläther auf Natriummethylat). Das spec. Gew. desselben ist 1.060, sein Siedepunkt bei 732 mm Druck 91°. Vergleicht man die hier genannten vier Kohlensäuräther als Oxyameisensäureäther mit den analogen Oxyessigsäureäthern, so findet man bei beiden Aetherreihen eine übereinstimmende Gesetzmässigkeit in Bezug auf Volumgewicht und Siedepunkt. In der folgenden Tabelle bezeichnet das vornstehende Symbol Me oder Ae, dass bei der Darstellung des betreffenden Aethers Methylat oder Aethylat verwendet worden ist.

	Oxyameisensäureäther.		Oxyessigsäureäther.	
	Siedepunkt	Spec. Gew.	Siedepunkt	Spec. Gew.
Me—Me	91.0°	1.0600	134.5°	1.0845
Me—Ae	104.0	1.0372	138.6	1.0746
Ae—Me	115.5	1.0016	142.0	1.0105
Ae—Ae	125.0	0.9735	158.4	0.9960

In einer **Bemerkung zu vorstehender Abhandlung** reservirt sich Hr. G. Hüfner (S. 360) die weitere Arbeit über die Frage der Metamerie ähnlicher Verbindungen und in einer weiteren **Bemerkung zu obiger Abhandlung** (S. 361) wird von Hrn. H. Kolbe aufs Neue auf die Anfechtbarkeit der Dogmen der heutigen Chemie hingewiesen. Mylius.

Ueber die Elektrolyse organischer Substanzen in wässriger Lösung von J. Habermann (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI, II, 747). Verfasser giebt vorläufig das Verfahren an, welches er bei seinen Versuchen einhalten will. Er will die Elektrolyse so gestalten, dass allemal nur entweder der Oxydations- oder der Reductionsprocess zur Wirkung kommt. Zu dem Ende bindet er für den ersten Fall den Wasserstoff, indem er eine Kathode aus Quecksilber bildet, welche mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von sehr fein gepulvertem Quecksilberoxyd bedeckt ist, während als Anode ein Platinblech verwendet wird. Für den Reduktionsfall bindet er den Sauerstoff durch Anwendung einer Anode aus Zinkamalgam mit etwa 10 pCt. Zinkgehalt. Der Verfasser macht noch auf die Wichtigkeit einer bestimmten Concentration der Lösung aufmerksam. Kaliumacetat, in gesättigter Lösung der Wirkung des Sauerstoffs ausgesetz, zerfällt unter Abscheidung genau der, nach der Gleichung $2C_2H_3O_2K + O = C_2H_6 + CO_2 + CO_3K_2$ geforderten, relativen Menge Kohlensäure, während bei Anwendung verdünnterer Lösungen 2.2 resp. 2.5 Volumina Kohlensäure auf ein Volum des brennbaren Gases kommen. Schotten.

Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub. I. Abh.: Die Alkohole von H. Jahn (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI, II, 756). Methylalkohol zerfällt beim Ueberleiten über Zinkstaub, der auf 300—350° erwärmt ist, ziemlich glatt in 1 Volumen Kohlenoxyd und 2 Volumina Wasserstoff. Das Gas, welches der in gleicher Weise behandelte Aethylalkohol abscheidet, besteht aus Aethylen und Wasserstoff. Verfasser glaubt, dass der Zinkstaub durch Contactwirkung den Alkohol in Aethylen und Wasser spaltet, welch letzteres sich mit dem Zink weiter in Zinkoxyd und Wasserstoff umsetzte. Wird der Zinkstaub bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so zerfällt der Aethylalkohol analog dem Methylalkohol nach der Gleichung $C_2H_6O = CH_4 + CO + H_2$. Propyl- und Isopropylalkohol liefern neben Wasserstoff dasselbe Propylen. Den Umstand, dass sowohl das Volum des Aethylens, als das des Propylens relativ zu gering gefunden wurde, schreibt der Verfasser einer Polymerisation zu. Isobutylalkohol liefert, über Zink geleitet, Wasserstoff und Butylen. (Vergl. diese Berichte XIII, 983.) Schotten.

Zur Kenntniss der Röstprodukte des Kaffees von O. Bernheimer (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI, II, 1032).

Hauptprodukte:		Nebenprodukte:
Palmitinsäure	ca. 0.48 pCt.	Hydrochinon.
Caffeïn	0.18—0.28 -	Methylamin.
Caffeol	0.04—0.05 -	Pyrrol.
Essigsäure.		Aceton (?).
Kohlensäure.		

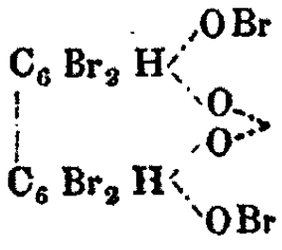
Das Caffeol ist ein bei 195—197° siedendes Oel, welches in hohem Maasse das Aroma des Caffees besitzt. Es hat die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_2$; es verbindet sich mit concentrirter Aetzkalilösung; durch schmelzendes Kali oder durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es zu Salicylsäure oxydirt; es zeigt grosse Neigung zu verharzen. Nach diesen Eigenschaften vermuthet der Verfasser, dass es ein Methyläther des Saligenins oder ein Methylsaligenin ist. Mit dem Brenzcatechin steht es jedenfalls in keinem nahen Zusammenhang, da es, mit Jodwasserstoffsäure und mit alkoholischem Kali behandelt, niemals Brenzcatechin liefert. Die Caffeegerbsäure, welche vom Brenzcatechin derivirt, scheint beim Rösten wenigstens zum grössten Theil in den Bohnen zurückzubleiben. Sie könnte dennoch die Muttersubstanz des Caffeols sein, zumal sie beim Erhitzen einen an Caffee erinnernden Geruch verbreitet.

Das Methylamin tritt wahrscheinlich als Zersetzungsprodukt des Caffeïns auf; das Hydrochinon als solches der Chinasäure; das Pyrrol verdankt seine Entstehung dem in den Bohnen enthaltenen Legumin. Schotten.

Ueber directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren III von C. Senhofer und C. Brunner (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI, II, 1044). Die Pyrogallussäure liefert, in derselben Weise, wie das Orcin, mit kohlensaurem Ammon behandelt, eine Trioxyphtalsäure, die sog. Gallocarbonsäure und eine Isomere der Gallussäure, die Pyrogallocarbonsäure. Die Ausbeute beträgt 10—12 pCt. der ersteren und 50—55 pCt. der letzteren. Die Gallocarbonsäure entsteht auch bei der Digestion von Gallussäure mit Ammoniumcarbonat. Sie krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in feinen Nadeln mit 3 Mol. aq. Bei 0° bedarf sie über 2000 Th. Wasser zur Lösung. Sie bildet gut krystallisirende Salze; mit verdünnter Eisenchloridlösung giebt sie eine violette, mit concentrirter eine grünbraune Farbenreaktion; mit Eisenoxydulsalz versetzt bleibt sie zuerst farblos und geht dann beim Stehen an der Luft in violett über, während sich ein dunkel gefärbter Niederschlag ausscheidet. Kocht man eine wässrige Lösung der Säure mit magnesia- oder kalkhaltigem Wasser z. B. mit gewöhnlichem Brunnenwasser, so fällt ein roth-violetter Niederschlag. Die Säure schmilzt unter Zersetzung oberhalb 270°; von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei 140° noch nicht zersetzt.

Die Pyrogallocarbonsäure, durch das leichter lösliche Barytsalz von jener getrennt, krystallisirt mit ½ Mol. aq.; sie löst sich in 767 Th. Wasser von 12.5°; in ihrem Verhalten zu Metallsalzen gleicht sie der oben beschriebenen Säure. Reibt man sie mit trocknem Kaliumpermanganat zusammen, so oxydirt sie sich unter Funkensprühen und Knistern. Sie schmilzt nicht ohne Zersetzung gegen 200°, bei schnellem Erhitzen 10—15° höher. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie kein Condensationsprodukt, wie die isomere Gallussäure; steigert man die Temperatur über 140°, so tritt unter lebhafter Gasentwicklung Zersetzung ein. Schotten.

Ueber Bromoxylderivate des Benzols von R. Benedikt (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI, II, 659). Das Pentabromresorcin oder Tribromresorcinbrom giebt beim Erhitzen ein Bromatom aus dem Kern und eins aus einer Bromoxylgruppe ab; es treten damit zwei Moleküle zu der Verbindung



zusammen, welche durch Reduktion Tetabrom-β-Diresorcin liefert. (Vgl. hiermit die Ansicht von Liebermann und Dittler, *Ann. Chem.* 169, 252). — Tribromphenolbrom wird selbst von erwärmten concentrirten

Laugen nicht angegriffen; schüttelt man aber eine Lösung desselben mit verdünnter wässriger Kali- oder Ammoniaklösung, so erhält man Tribromphenol. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird das Tribromphenolbrom in das isomere Tetrabromphenol übergeführt. Wird letzteres, in Wasser suspendirt, mit Brom behandelt, so wird der Wasserstoff des Hydroxyls gegen Brom ausgetauscht. Das Tetrabromphenolbrom, Schmp. 121°, gleicht in seinen Eigenschaften dem Tribromphenolbrom; es wird auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure in sein Isomeres übergeführt. Im Pentabromphenol wird ebenso leicht, wie im Tetrabromphenol, der Hydroxylwasserstoff durch Brom ersetzt. Das dadurch entstehende Hexabromphenol, Schmp. 128°, löst sich in kaltem Alkohol nicht auf; beim Kochen bildet sich Pentabromphenol; beim Erhitzen mit Anilin Pentabromphenol neben Tribromanilin. — Das nach Claassen dargestellte Tetrabromresorcin wird, in Wasser suspendirt, durch Brom in Hexabromresorcin übergeführt, Schmp. 136°; durch Zinn und Salzsäure wird das Ausgangsprodukt wieder hergestellt. Hydrochinon und seine Bromderivate werden durch Bromwasser in Chinon, resp. gebromtes Chinon übergeführt. Das Phloroglucin giebt Phlorobromin, C_6Br_9HO; beim Umkrystallisiren aus Chloroform wurden einmal in den Mutterlaugen Krystalle gefunden, deren Bromgehalt annähernd mit der für Hexabromphloroglucin, $C_6Br_6O_3$, berechneten Menge Brom übereinstimmte. Die sauren Methyläther des Hydrochinons und Resorcins verlieren bei der Behandlung mit Brom die Methylgruppe; es entsteht im ersten Fall Dibromchinon, im zweiten erfolgt weiter gehende Zersetzung.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Naphtochinon von R. T. Plimpton (*Chem. societ.* 1880, I, 633). Ammoniak verwandelt das α-Naphtochinon in das von Laurent entdeckte und letzthin von A. Guyard (*Bull. soc. chim.* [2], **31**, 64) durch Oxydation von Naphtalin gewonnene „Carminaphe“. Die primären Amine verbinden sich mit dem Chinon unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff zu Körpern, die kein durch Acetyl oder Benzoyl ersetzbares Wasserstoffatom mehr enthalten. $C_{10}H_6O_2 . NC_6H_5$, durch Eintragen von überschüssigem Anilin in alkoholische Lösung des Chinons erhalten, bildet glänzende rothe Nadeln von Schmp. 190 bis 191°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe lösen und von Wasser unverändert wieder ausgefüllt werden. Bei der Reduktion des Körpers konnte Anilin, aber kein Naphtochinol nachgewiesen werden. Para- und Orthotoluidin wirken wie Anilin. Methyl- und Aethylamin werden in neutraler essigsaurer Lösung angewendet. Statt des Naphtochinons lässt sich bei den primären Aminen mit demselben Erfolg das Naphtochinol anwenden. Dimethylamin in neutraler essigsaurer Lösung wirkt auf alkoholische Naphtochinonlösung

unter Bildung von rothen Nadeln von der Formel $C_{10}H_5(CH_3)_2N.O_2$; Schmp. 118°. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes, welches das Diphenylamin bei Gegenwart von Salzsäure bildet, ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt; es sind dunkelviolette Nadeln (Schmp. 164°), die ein gut krystallisirendes Acetylderivat liefern. Tertiäre Amine scheinen weder für sich, noch in Gegenwart von Salzsäure auf Naphtochinon zu wirken. Schotten.

Ueber Dibromhydrochinon von R. Benedikt (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI, II, 655). Während eine wässrige Hydrochinonlösung, mit Bromwasser versetzt, in Chinhydron und weiter in Chinon übergeht, lässt sich in Eisessig gelöstes Hydrochinon sehr leicht in Dibromhydrochinon überführen. Zu dem Ende lässt man in die heisse Lösung von 1 Theil Hydrochinon in 10 Theilen Eisessig tropfenweise 3 Theile, mit dem doppelten Volum Eisessig vermischtes, Brom einfliessen. Der nach dem Verdunsten des Eisessigs bleibende Rückstand wird aus verdünntem Alkohol und Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So dargestellt bildet das Dibromhydrochinon lange Nadeln vom Schmp. 186°; es ist identisch mit dem von Wichelhaus (*diese Berichte* XII, 1500) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chinon in geringer Menge neben Monobromhydrochinon gewonnenen Produkt. Durch Bromwasser wird es in Dibromchinon übergeführt; dieses wird durch Kalilauge nicht in Dioxychinon, sondern in Dibromhydrochinon verwandelt. Neben letzterem ist wahrscheinlich Bromanilsäure entstanden nach der Gleichung:

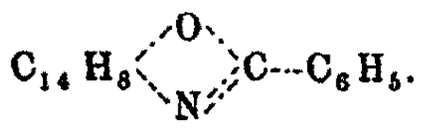
$$3C_6Br_2H_2O_2 + H_2O = 2C_6Br_2H_2(OH)_2 + C_6Br_2O_2(OH)_2.$$

Beim Vermischen von Dibromchinon in alkoholischer Lösung mit concentrirter Hydrochinonlösung scheidet sich sofort bromfreies Chinhydron ab. — Als Hydrochinon in concentrirter salzsaurer Lösung mit Brom behandelt wurde, konnten Trichlormonobromchinon und Dichlordibromchinon aus dem Reaktionsprodukt isolirt werden. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenanthrenchinon, für sich allein und in Gegenwart von Ammoniak von F. Japp und E. Wilcock (*Chem. societ.* 1880, I, 661). Durch sechsstündiges Erhitzen von Phenanthrenchinon mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht des Aldehyds im geschlossenen Rohr auf 250—270° und Auskochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol erhält man eine graue Masse, die aus Steinkohlentheeröl vom Siedep. 150—170° und nachmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, in farblosen, rechtwinkligen Plättchen erscheint von der Formel $C_{35}H_{24}O$, Schmp. 229.5°. Aus einer in der Siedhitze bewirkten rothen Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser eine rothe, in einem Ueberschuss lösliche Verbindung. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat entsteht

Phenanthrenchinon und Benzoësäure, bei der Destillation über Zinkstaub nur Phenanthren. Zinkäthyl wirkt nicht auf den Körper. (Das Zinkäthyl empfiehlt Verfasser als allgemeines Reagens. Entwickelt sich bei Zusatz desselben kein Gas, so enthält die untersuchte Substanz keinen Hydroxyl- und keinen typischen Ammoniakwasserstoff.) Der Körper wird als ein Phenanthryläther von Phenyl-Phenanthrylcarbinol aufgefasst: $CH^{III} . C_6H_5 . C_{14}H_9 . OC_{14}H_9$; er soll Phenanthren-Benzalchin heissen.

Wird Phenanthrenchinon mit blausäurehaltigem Benzaldehyd auf 230°, oder wird mit besserem Erfolg Phenanthrenchinon, Aldehyd und concentrirtes wässriges Ammoniak auf 200° erhitzt, so bildet sich ein Körper $C_{21}H_{13}NO$: farblose Nadeln vom Schmp. 202°, löslich in kochendem Benzol und CS_2, sublimirbar, von grosser Beständigkeit. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° wird er nicht verändert, bei 250° in Benzoësäure, Ammoniak und eine harzige Masse gespalten, die wahrscheinlich Phenanthrenchinol enthält. Der Körper löst sich in heisser concentrirter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure und zeigt sich so als schwache Base. Er wird Benzenylamidophenanthrol genannt, seine Bildung soll in drei Phasen erfolgen, analog der Bildung von Ladenburg's Aethenyl- und Benzenylamidophenol (*diese Berichte* IX, 1524). Zunächst soll aus Phenanthrenchinon und Ammoniak Phenanthrenchinonimid entstehen, welches dann durch Benzaldehyd und Wasser zu Orthoamidophenanthrol reducirt würde unter gleichzeitiger Bildung von Benzoësäure; letztere beide Körper condensirten sich dann unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu



Schotten.

Eine Synthese des Chinolins von Zd. H. Skraup (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI, II, 593). Chinolin entsteht sowohl, wenn Nitrobenzol, als auch wenn Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt wird; die beste Ausbeute wird aber erhalten, wenn Nitrobenzol und Anilin gleichzeitig in Anwendung kommen, 25 pCt. dieses Gemenges. Hier fördern sich die in den folgenden Gleichungen ausgedrückten Reaktionen gegenseitig:

$$C_6H_5NO_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + H_2O + O_2$$
$$C_6H_5NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + H_2O + H_2.$$

Die Entdeckung fusst auf der Annahme Gräbe's (*diese Berichte* XII, 1416), dass das aus Nitroalizarin und Glycerin gewonnene Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$, ein dihydroxylirtes Chinon des aus ihm durch Destillation mit Zinkstaub gewonnenen Anthrachinolins sei, welch letzteres zum Anthracen in derselben Beziehung stehe, wie das Chinolin zum Benzol. Auch die Bildung des Chinolins beim Ueberleiten von Allylanilin über

erhitztes Bleioxyd, (Königs, diese Berichte XII, 453) steht mit der vorliegenden im Zusammenhang. — Verfasser hofft, durch Behandeln von Glycerin mit Nitroäthan und Aethylamin und deren Homologen zum Pyridin und dessen Homologen zu gelangen; er behält sich dieses Arbeitsfeld vor. — Im Anschluss hieran theilt der Verfasser mit, dass die Jodmethylverbindung des Chinolins beim Erhitzen mit Aetzkalilösung neben einem violettblau tingirenden Farbstoff ein Oel liefert, dessen niedrigst siedende Fraktionen die Zusammensetzung des Lepidins besitzen; dasselbe kann nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$2C_9H_7N.CH_3J + K_2O = 2C_9H_6N.CH_3 + H_2O + 2KJ.$$

Schotten.

Ueber den Purpur der Alten von E. Schunck (*Chem. societ.* 1880, I, 613). Das Färben mit Schalthieren, welches in der alten Welt schon seit lange nicht mehr betrieben wird, ist noch ziemlich gebräuchlich in Amerika, namentlich an den Küsten von Nicaragua und Costa Rica. Verfasser hat nicht feststellen können, ob die Verwendung der Schalthiere zum Färben Erfindung der Eingeborenen, oder von Europäern importirt ist. Das in Amerika vorkommende Thier, Purpura patula, hat grosse Aehnlichkeit mit Purpura lapillus unserer Küsten, ist aber viel grösser. Die Untersuchung einer Probe von an der Westküste von Nicaragua gefärbter Wolle, die übrigens eine nur matte Purpurfarbe hatte, ergab, dass sich zunächst mittels verdünnter Salzsäure anorganische Salze extrahiren liessen, die vom Meerwasser herrührten; dann mittels Aether eine blassrothe Masse, die grösstentheils aus Fettsäuren bestand und aus dem Zellgewebe des Thiers herrührte. Die Wolle, die so 4.5 g von 24 g an Gewicht verloren hatte, zeigte jetzt mehr Glanz als vorher. Siedendes Anilin nahm den Farbstoff auf, indem es sich dunkelgrün färbte; die Wolle behielt einen braunen Ton, wahrscheinlich die Ursache der matten Färbung. Beim Erkalten des Anilins setzte sich der Farbstoff in Menge von 0.099 g als dunkelpurpurrothes, krystallinisches Pulver ab. Er ist unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Eisessig, leicht löslich in heissem Anilin. Die heisse Lösung zeigt einen nach Roth zu scharf abgegrenzten Absorptionsstreifen zwischen C und D, schmaler als der Indigostreifen und nicht so weit nach Roth hingehend. Nach einigem Stehen ist er verschwunden, während sich der Indigostreifen lange hält. In heissem Phenol löst sich der Farbstoff mit himmelblauer Farbe. Die matt purpurrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure hat einen Absorptionsstreifen zwischen D und E. Beim Erhitzen oder längern Stehen geht die Farbe in grün über, während der Streifen verschwindet. Wasser fällt aus der grünen Lösung allen Farbstoff als flockigen, purpurrothen Niederschlag; der Farbstoff bildet also keine in Wasser lösliche Sulfosäure. Salpetersäure und Chromsäure greifen ihn auch in der Wärme nur langsam an; Brom ver-

wandelt ihn in einen, in gelben Nadeln krystallisirenden, in Alkohol löslichen Körper. Alkalische Zinnoxydlösung nimmt den Farbstoff auf und setzt ihn beim Stehen an der Luft in Form einer blauen Haut wieder ab. Die sublimirten Farbstoffkrystalle erscheinen im reflektirten Licht broncefarbig, im durchgelassenen tiefblau, oder, wenn sie sehr dünn sind, purpurroth. Die Sublimationstemperatur ist 190°; bei Indigoblau 170°; bei Indirubin 140°. Der Farbstoff ist offenbar identisch mit dem früher beschriebenen Punicin von Purpura Lapillus.

Schotten.

Ueber Organometalle mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen von J. Sakural (*Chem. societ.* 1880, I, 658). Wenn man Methylenjodid mit Quecksilber und Quecksilberjodid mehre Tage in geschlossener Röhre mit einander in Berührung lässt, so bildet sich neben einem unlöslichen Körper, wahrscheinlich $CH_2(HgJ)_2$, ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte nicht, wohl aber in heissem Alkohol, und noch besser in heissem Methylenjodid löslicher, in weissen Nadeln krystallisirender Körper: $JCH_2 . HgJ$, Schmp. 108—109°. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zerfällt er unter Bildung von Methylenjodid und HgJ_2. — Der Verfasser arbeitet in der angegebenen Richtung noch fort. Schotten.

Ueber das ätherische Oel der Salbei von Pattison Muir (*Chem. societ.* 1880, I, 678). Das Oel enthält ein mit dem französischen Terpentinöl wahrscheinlich identisches Terpen, $C_{10}H_{16}$; möglicher Weise ein isomeres, vom Sdp. 171°; Salviol, $C_{10}H_{18}O$, Sdp. gegen 200°; Campher und einen bei etwa 260° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{24}$. Das Mengenverhältniss variirt mit dem Alter. Durch Oxydation von $C_{10}H_{16}$ an der Luft im Sonnenlicht wächst der Gehalt an Salviol und Campher. Die Hauptprodukte der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salviol sind Polymere von $C_{10}H_{16}$, ein Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, Sdp. gegen 130°, und ein paraffinähnlicher, zwischen 170 und 180° siedender; Cymol wurde nicht gefunden. Der Campher gleicht in seinen chemischen Eigenschaften dem gewöhnlichen von Laurus Camphora, doch ist er optisch inactiv. Kohlensäure wirkt in Gegenwart von Natrium auf diesen Campher unter Bildung eines optisch inactiven Camphols, Schmp. 199—200°. Verfasser schliesst hieran eine Betrachtung über die Verkettung der Kohlenstoffatome in den Bestandtheilen des Salbeiöls auf Grund ihres Refraktionsvermögens, mit Benutzung der von Brühl (*diese Berichte* XII, 2135) gegebenen Formel. Schotten.

Ueber das ätherische Oel der Buccoblätter von Flückiger (Separatabdruck aus *Pharm. Journ.*). Durch Destillation von runden Buccoblättern (Barosma betulina) mit Wasserdampf wurden 0.5 pCt. ätherisches Oel erhalten, welches durch Schütteln mit Natronlauge in

einen darin unlöslichen Bestandtheil und 20 pCt. eines Phenols zerlegt werden konnte. Das Phenol besass die allgemeinen Eigenschaften dieser Körperklasse: Es löste sich in alkalischen Laugen, auch in 50 Theilen Barytwasser (1 : 20), ohne dass durch Verdampfen dieser Lösungen definirbare Salze zu erhalten gewesen wären. Die Zusammensetzung dieses Phenols, welchem der an Diosma anklingende Name Diosphenol gegeben wird, entspricht der Formel $C_{14} H_{22} O_3$. Es löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, sehr wenig in kaltem Wasser. Aus ätherisch-alkoholischer Lösung (1 Volum Alkohol auf 5 Volume Aether) krystallisirt es in farblosen monosymmetrischen Prismen, welche durch A. Cathrein krystallographisch untersucht worden sind (Details siehe in *Pharm. Journ.*). Bei 100° sublimirt es in 2 Zoll langen dünnen Prismen, schmilzt bei 83° und siedet bei gewöhnlichem Druck (unter theilweiser Zersetzung) bei 233°. Die alkoholische und wässrige Lösung des Diosphenols wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, ebenso das rohe Oel und das mit überdestillirte Wasser.

Der in Natronlauge nicht lösliche Theil des Oels der Buccoblätter wirkt nicht auf polarisirtes Licht, siedet bei 205—210°, ist entsprechend der Formel $C_{10} H_{18} O$ zusammengesetzt und riecht pfeffermünzartig. — Salicylsäure konnte in dem untersuchten Oel nicht gefunden werden.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Beitrag zur Lehre des Peptons von Bekelharing (*Pflüger's Archiv* 22, 185).

Ueber Lecithin und Nuclein in der Hefe von O. Loew (*Pflüger's Archiv* 22, 62—68).

Ueber die Wärmetönung bei der künstlichen Verdauung von R. Maly (*Pflüger's Archiv* 22, 111). Bei der bei Körpertemperatur ablaufenden Verdauung von Fibrin und Eiweiss durch Pepsin und bei der Einwirkung von diastatischen Fermenten auf Stärke tritt ein so bedeutender Wärmeverbrauch ein, dass derselbe durch das Thermometer deutlich nachgewiesen werden kann. Baumann.

Ueber Wärmetönung bei Fermentwirkungen von Nägeli (*Pflüger's Archiv* 22, 310). Die von A. Kunkel beobachtete Temperaturerhöhung bei der Invertirung von Rohrzucker wird mit Rücksicht auf die Dichtigkeitsverhältnisse von Rohrzucker- und Traubenzucker-Lösungen erörtert; zugleich vertheidigt der Verf. seine Theorie der Gährung gegen Einwände, welche Kunkel auf Grund der von ihm gemachten Beobachtung gegen dieselbe erhoben hatte. Baumann.

Ueber den Einfluss einiger Salze und Alkaloïde auf die Verdauung von Louis Wolberg (*Pflüger's Archiv* 22, 291). Alkalisalze hemmen im Allgemeinen die Verdauung von Fibrin durch künstlichen Magensaft; besonders stark zeigen diese Eigenschaft das schwefelsaure und borsaure Natrium, während Salmiak und salpetersaures Ammoniak in dieser Hinsicht viel schwächer wirken. Durch Zusatz kleiner Mengen giftiger Alkaloïde wird das Verdauungsvermögen des Magensaftes nicht bemerkenswerth geändert. Baumann.

Die Natur des Leberzuckers von J. Seegen und F. Kratschmer (*Pflüger's Archiv* 22, 206). Der aus der Leber durch Dialyse des Leberextractes gewonnene Zucker erwies sich ausschliesslich als Traubenzucker (vergl. Musculus und v. Mering, *diese Berichte* 12, 701).

Ueber Zuckerbildung in der Leber von J. Seegen und F. Kratschmer (*Pflüger's Archiv* 22, 214). Der Gehalt normaler Hundeleber beträgt unmittelbar nach dem Tode 0.46—0.55 pCt. Zucker und ist, wie es scheint, unabhängig von der Nahrung. Beim Liegen der Leber nimmt in den ersten 24 Stunden der Zuckergehalt zu und zwar in höherem Maasse, als der gleichzeitigen Abnahme des Leberglycogens entspricht; das Glycogen wird zum grösseren Theile erst später umgesetzt; aber durch diese Umsetzung wird der Zuckergehalt der Leber nicht mehr vermehrt. Der Leberzucker kann daher nicht ausschliesslich aus Glycogen gebildet werden, sondern muss auch aus anderem Material entstehen. Beim Liegen von Kalbslebern nimmt nicht bloss der Leberzucker zu, sondern auch die Substanz, welche durch Erhitzen mit Säuren in Zucker umgewandelt wird. Der Glycogengehalt der Lebern zeigt im Allgemeinen erst 48 Stunden nach dem Tode eine wesentliche Abnahme, nur bei Kaninchen tritt eine energische Umsetzung des Glycogens in der Leber gleich nach dem Tode auf. Baumann.

Ueber die hydrolytischen Wirkungen des Pankreas und des Dünndarms von Horace T. Brown und John Heron (*Chem. News* 42, 63 und *Ann. Chem.* 204, 228). Bei der Einwirkung von wässerigem Pankreasauszug auf Stärke entsteht, wie Musculus und v. Mering [1]) fanden, Maltose. Die Bildung der Maltose hört im Wesentlichen auf, wenn 80.8 pCt. derselben gebildet worden sind. Pankreasdiastase bewirkt bei lange fortgesetzter Einwirkung eine langsame Umwandelung der Maltose in Traubenzucker. Pflanzliche Diastase vermag diese Umsetzung auch unter den günstigsten Umständen nicht hervorzurufen. — Weder der Pankreassaft noch das Gewebe der Drüse enthält ein Ferment, welches fähig wäre, den

[1]) Diese Berichte XII, 700.

Rohrzucker zu invertiren. Der Dünndarm besitzt dagegen die Fähigkeit, Rohrzucker zu invertiren, Maltose in Traubenzucker umzuwandeln und wirkt auf Stärke wie ein schwach diastatisches Ferment. Der wässerige Auszug des Dünndarms besitzt die aufgezählten Eigenschaften nicht in so hohem Maasse als der Dünndarm selbst. Auch die einzelnen Theile des Dünndarms sind ungleich wirksam; die Energie ihrer Wirksamkeit scheint durch die Vertheilung der Peyerschen Drusen bedingt zu sein. *Baumann.*

Ueber das Fibrinogen (zweiter Abschnitt) von O. Hammarsten (*Pflüger's Archiv* **22**, 431—502). Chornatriumhaltige Lösungen des Fibrinogens werden wie die Lösungen anderer Globuline durch Wasser gefällt. Der allmählich sich absetzende Niederschlag wird schon nach wenigen Stunden unlöslich oder schwer löslich in verdünnter Kochsalzlösung und wird allmählich ebenso unlöslich als Fibrin. Das Paraglobulin verändert sich unter den gleichen Umständen viel langsamer. Auf die Veränderungen der Globuline unter Wasser scheint der Salzgehalt der Lösungen von Einfluss zu sein. Bei längerem Durchleiten von Kohlensäure durch eine chlornatriumhaltige Fibrinogenlösung wird das Fibrinogen theilweise gefällt, indem es in einen, dem Acidalbumin ähnlichen Stoff umgewandelt wird. Andere sehr verdünnte Säuren bewirken ähnliche Fällungen wie die Kohlensäure. Der Niederschlag ist immer ein Umwandlungsprodukt des Fibrinogens, niemals aber Fibrin. Wird den Fibrinogenlösungen eine geringe Menge Alkali zugesetzt, so entsteht auch bei längerem Durchleiten von Kohlensäure kein Niederschlag mehr; setzt man dagegen vor dem Durchleiten der Kohlensäure eine geringe Menge Fibrinferment zu der Fibrinogenlösung, so entsteht ein flockiger Niederschlag von verändertem Fibrinogen. Dieser auch durch Kohlensäure aus dem alkalischen Blutplasma fällbare Niederschlag ist nicht die Muttersubstanz des Fibrins, sondern ist identisch mit dem von Al. Schmidt und Hammarsten schon früher beschriebenen Zwischenprodukt, das auch durch Einwirkung von Fibrinferment auf das Fibrinogen und Salzzusatz gewonnen werden kann. — Beim Vermischen gleicher Volumina Fibrinogenlösung und gesättigter Kochsalzlösung entsteht ein Niederschlag, auch wenn die Lösung sehr wenig Fibrinogen enthielt. Chlorbarium oder Chlorammoniumlösungen bewirken keine oder eine sehr unvollständige Fällung. — Durch Gefrieren wird eine Fibrinogenlösung nicht verändert; auch bei längerem Erwärmen auf 37—40° zeigen reine Fibrinogenlösungen keine Gerinnung, sie werden aber nach zwei oder mehr Tagen in der Weise verändert, dass sie ihre Gerinnungsfähigkeit verlieren, beim Erwärmen auf 55° nicht mehr coaguliren und durch Zusatz von überschüssigem Chlornatrium nicht mehr gefällt werden. Auch durch anhaltende Dialyse können Fibrinogenlösungen die Fähigkeit verlieren, beim Erhitzen auf 56—58° zu coaguliren. — Reine

Fibrinogenlösungen gerinnen bei 52—55°; auf die Gerinnungstemperatur ist, wie Frederiq beobachtet hat, der Salzgehalt der Lösung von einigem Einfluss. — Die Zusammensetzung des in verschiedener Weise gereinigten Fibrinogens aus Pferdeblut ist im Mittel aus 30 Analysen: C 52.93, H 6.9, N 16.66, S 1.25, O 22.26 pCt. Fibrin aus Pferdeblut lieferte die Werthe: C 52.68, H 6.83, N 16.91, S 1,1 und O 22.48 pCt. Nach Al. Schmidt's Methode dargestelltes Paraglobulin aus Pferdeblut hat die Zusammensetzung: C 52.71, H 7.01, N 15.85, S 1.11, O 23.32 pCt. — Die Ergebnisse der Analysen stimmen überein mit Hammarsten's Auffassung der Faserstoffbildung, nach welcher das Fibrinogen allein die Substanz ist, aus welcher durch Einwirkung des Fibrinfermentes das Fibrin entsteht, während das Paraglobulin (fibrinoplastische Substanz) bei der Fibrinbildung unbetheiligt ist. — Bei der Gerinnung von Fibrinogenlösungen bei 56—60° tritt eine Spaltung des Fibrinogens ein, bei welcher das eine Produkt in Lösung bleibt. Der bei 56° ausgeschiedene Eiweiskörper hat die Zusammensetzung: C 52.46, H 6.84, N 16.93, S 1.24, O 22.53 pCt. Die Analyse des löslichen Spaltungsproduktes, welches durch Dialyse vom Salz befreit und mit Alkohol gefällt wurde, ergab im Mittel folgende Werthe: C 52.84, H 6.92, N 16.25, S 1.05, O 22.96 pCt. Baumann.

Einige Versuche mit keimender Gerste von Guthbert Day (*Chem. societ.* 1880, I, 645). Eine Absorption von Stickstoff findet beim Keimen der Gerste nicht statt. Es wird mehr Sauerstoff absorbirt, als zur Bildung der beim Keimen entstehenden Kohlensäure nothwendig ist; dieser Ueberschuss von Sauerstoff steht aber mit der Reaction, in welcher sich die Kohlensäure bildet, in keinem Zusammenhang. Neben der Kohlensäure scheidet sich Wasser ab und zwar für jedes Atom Kohlenstoff 1 Molekül Wasser. Dies stimmt mit der Gleichung, welche den vollständigen Zerfall einer Glycose darstellt: $n(CH_2O) + n.O_2 = nCO_2 + n.H_2O$. Schotten.

Ueber die Blaufärbung des Brodes durch Rhinanthin und dessen Vorkommen in einigen anderen Pflanzen von C. Hartwich (*Arch. Pharm.* XIV, 289). Es wird ein Fall der Blaufärbung von Brod durch die Samen von Melampyrum arvense beschrieben und die Vermuthung ausgesprochen, dass Rhinanthin nicht nur in Melampyrum arvense und Rhinanthus vorkommen möchte, sondern in allen ähnlichen Halbschmarotzern, deren Laub beim Trocknen schwarz wird. In der That liess sich durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure an der eintretenden Grünfärbung ein Gehalt an Rhinanthin nachweisen in den Samen von Melampyrum cristatum, Euphrasia Odontites, Pedicularis palustris, Bartschia alpina und Euphrasia officinalis, nicht aber in Pedicularis sylvatica. Myllus.

Analytische Chemie.

Erwiderung auf die Mittheilung des Hrn. Kerner: Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloïde von O. Hesse (*Arch. Pharm.* 14, 268). Der Inhalt ist im Wesentlichen mitgetheilt *diese Berichte* XIII, 1517. Myllus.

Ueber die Reaktion der Uransalze auf Curcumapapier von Clemens Zimmermann (*Ann. Chem.* 204, 224). Alle Uranylsalze färben Curcumapapier braun noch in Verdünnungen 1 : 1000, Uranylnitrat selbst bei 1 : 10000, während Lacmuspapier dadurch mehr oder minder geröthet wird. Bei angesäuerten Lösungen tritt diese Bräunung nicht ein. Mit Natriumcarbonat betupft, geht die braune Farbe in Violettschwarz über, welches durch Salzsäure wieder in die ursprüngliche Farbe des Curcumapiers verwandelt wird. Myllus.

Ueber die Fällung von Eisen mit Ammoniumsuccinat von S. Young (*Chem. societ.* 1880, I, 674). Verfasser findet die Angabe von Fresenius, dass der Niederschlag von bernsteinsaurem Eisen in der Wärme in Folge frei werdender Bernsteinsäure zum Theil wieder gelöst wird, unrichtig. Nach ihm enthält das Filtrat von dem in der Kälte gefällten Niederschlag, wenn auch nur eine sehr geringe Menge, so doch mehr Eisen, als das Filtrat von dem in der Wärme gefällten. Wenn der heiss oder kalt gefällte Niederschlag mit heisser Bernsteinsäurelösung behandelt wurde, ging nur sehr wenig Eisen in Lösung, viel mehr, wenn ein kalt gefällter Niederschlag mit kalter Bernsteinsäure behandelt wurde. Es empfiehlt sich demnach, das Eisen mit bernsteinsaurem Ammon in der Wärme zu fällen und noch 2 bis 3 Minuten zu kochen, wonach sich der Niederschlag gut absetzt und leicht abfiltriren lässt. Schotten.

Zur Scheidung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe von Clemens Zimmermann (*Ann. Chem.* 204, 226). Die in *diesen Berichten* XII, 2254 mitgetheilte Trennungsmethode hat die Unbequemlichkeit, dass die Lösung vollkommen neutral gemacht werden muss, bevor ihr Rhodanammonium zugefügt wird. Viel bequemer erreicht man die quantitative Trennung des Zinks von den übrigen Gliedern der Schwefelammoniumgruppe, wenn man die Flüssigkeit, welche die zu scheidenden Metalle enthält, mit Natriumcarbonatlösung übersättigt, hierauf durch Rhodanwasserstoffsäure (durch Zersetzen von Rhodanblei mit Schwefelwasserstoff gewonnen) den entstandenen Niederschlag wieder löst, Schwefelwasserstoff einleitet, gelinde erwärmt und im Uebrigen verfährt, wie a. a. O. angegeben worden ist. Myllus.

Ueber die Bestimmung der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten von F. Fleissner (*Wien. Acad. Ber.* LXXXI,

II, 561). Die Bromate und Jodate werden in neutraler wässriger Lösung, die Chlorate noch unter Zusatz von Essigsäure eine Stunde lang mit überschüssigem Zinkstaub gekocht; aus der filtrirten Lösung werden nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Hologene mit Silbernitrat ausgefällt. Eine Anzahl gut stimmender Beleganalysen wird vom Autor mitgetheilt. — Ueberchlorsaure Salze lassen sich auf die angegebene Weise nicht reduciren. Schotten.

Bestimmungen kleinster Mengen Arsen, Blei, Kupfer u. dgl. im Urin von E. Reichardt. Bei langsamen Arsenvergiftungen, z. B. von Bewohnern von Zimmern mit arsenhaltigen Tapeten gelang es, Arsen im schwach angesäuerten Harn durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff ohne vorherige Zerstörung der organischen Substanz nachzuweisen. (Auf dieselbe Weise lassen sich auch Blei, Wismuth, Antimon, Kupfer, Quecksilber auffinden.) Nach Verlauf von 12—24 Stunden wird der entstandene Niederschlag abfiltrirt, das Filter mit Bromwasser behandelt und weiter verfahren, wie *diese Berichte* XIII, 1888 angegeben ist. Bei Anwesenheit der kleinsten Menge Arsen erhält man noch einen spiegelnden Anflug von der Farbe der Arsenflecken am Ende der in die Silberlösung tauchenden Röhre. Myllus.

Aufsuchung von Phosphor im Harn bei Vergiftungsfällen und die dabei angetroffenen Produkte von Franc. Selmi (*Arch. Pharm.* 14, 253.) Ein Mann von 31 Jahren hatte Abends 7 Uhr ein Glas voll Wasser getrunken, in welchem 4 Zündholzschachteln macerirt worden waren. 24 Stunden nach Einführung des Giftes war er in ein Hospital aufgenommen worden, um am nächsten Tage einer Terpenthinölkur unterworfen zu werden. Von ihm wurden 3 Proben Harn, die erste in der ersten Nacht nach Aufnahme ins Hospital, die beiden anderen aus den nächstfolgenden Nächten gewonnen. — Die Probe I wurde mit Barythydrat alkalisch gemacht und mit 2 Volumen absoluten Alkohols gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde in einen Wasserstoffentwickler gegeben und das Gas in Silbernitrat geleitet. Es schieden sich in letzterem schwarze Flocken aus, während Phosphorsäure in Lösung ging. Die alkoholische Lösung des Harns wurde in einem Strom von Kohlensäure destillirt, welcher in Silbernitrat geleitet wurde. Auch hier liess sich ein Phosphorgehalt des Gases nachweisen. Der Retortenrückstand erwies sich frei von freiem Phosphor und Phosphorwasserstoff. Das alkoholische Destillat wurde nach dem Ansäuern nochmals im Kohlensäurestrome destillirt und der Rückstand nach Uebersättigen mit Baryt mit Aether ausgeschüttelt, in welchen eine nicht phosphorhaltige Base überging. Die mit Aether erschöpfte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt und im Vacuum verdunstet. Der alkoholische Auszug des Rückstandes hinterliess beim Verdunsten bei niederer Temperatur ein weisses krystallinisches Salz,

welches mit Tannin, jodhaltiger Jodwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid Niederschläge gab, nicht aber mit Platinchlorid und Goldchlorid. In diesem Salze liess sich nach dem Abdampfen und Glühen unter Zusatz von Salpetersäure und einer Spur Kochsalz durch Molybdänsäure Phosphorgehalt nachweisen. — Aus dem ersten Destillationsrückstande wurde, nachdem die darin eingetretene saure Reaktion durch überschüssigen Baryt beseitigt worden war, durch Chloroform ein Alkaloïdgemenge gewonnen, aus welchem sich eine nicht flüchtige und eine flüchtige Base isoliren liess. In diesen war ein Phosphorgehalt nicht zu constatiren. — Die beiden Harnproben II und III wurden gemeinschaftlich untersucht. Auch hier entwickelte das durch Alkohol gebildete Präcipitat mit Schwefelsäure und Zink Phosphorwasserstoff. Ebenso liess sich ein Phosphorgehalt der Kohlensäure nachweisen, welche während des Abdestillirens des Alkohols durch den Apparat geleitet wurde. Der abdestillirte alkalische Alkohol wurde nach dem Ansäuern nochmals abdestillirt und mit Chlor behandelt. Nach dem Abdampfen u. s. w. enthielt er Phosphorsäure. Der saure Rückstand der zweiten Destillation enthielt das Salz eines flüchtigen, phosphorhaltigen Alkaloïdes, während aus dem ersten Destillationsrückstand durch Chloroformausschüttelung u. s. w. das Salz eines nicht flüchtigen Alkaloïdes gewonnen wurde, welches mit Jodjodwasserstoff braunen, nach 2 Stunden krystallisirenden Niederschlag, ein Platinsalz von grösserer Löslichkeit als Platinsalmiak, ein sehr schwer lösliches Goldsalz, mit Quecksilberchlorid nach 1 Stunde eine Trübung, mit Kaliumwismuthjodjod sofort eine gelbe Fällung gab, welche später mennigroth wurde. Phosphormolybdänsäure gab sofort weisse Fällung. Das Salz war ebenfalls phosphorhaltig. Von der in dem ersten Harn enthaltenen, nicht flüchtigen Base war diese letzte verschieden. — Bei der grossen Aehnlichkeit gewisser Erscheinungen des Phosphorismus acutus mit Icterus gravis war es nicht unwahrscheinlich, dass auch bei letzterem eine Zersetzung der Eiweisskörper unter Bildung phosphorhaltiger Basen zu beachten wäre. Eine auf diese Annahme hin vorgenommene Untersuchung des Harnes von einem an Icterus gravis Leidenden ergab jedoch, dass phosphorhaltige Basen in demselben nicht vorhanden waren. Mylius.

Ueber die Beschaffenheit der Chininharne von A. Bornträger (*Arch. Pharm.* XIV, 118). Die Harne von Fieberkranken, welche Chinin erhalten hatten, bewirkten an einem Soleil-Ventzke'schen Diabetometer bei 10 cm langer Röhre eine Ablenkung von —0.4 und —0.3. Eine verstärkte reducirende Kraft von nach Chiningenuss gelassenen Harnen konnte nicht beobachtet werden. Mylius.

Ueber den Uebergang des Morphiums in den Harn von A. Bornträger (*Arch. Pharm.* XIV, 119). Um die Ansicht von Dragendorff, dass sich nach Morphiumgenuss das Alkaloïd noth-

wendig im Harn finden müsse, zu prüfen, hat der Verfasser die Harne verschiedener Personen untersucht, welche zum Theil 0.5 — 1 g Morphium täglich als subcutane Injectionen erhielten. Er konnte jedoch durchaus nicht regelmässig, sondern nur in einzelnen Fällen Morphium im Harn derselben entdecken. Mylius.

Ueber rechtsdrehende zuckerfreie Harne von A. Bornträger (*Arch. Pharm.* XIV, 293). Die Harne zweier in einer Entwöhnungskur begriffener Morphiophagen, welche vor 3 und 8 Tagen die letzte Morphiumdosis erhalten hatten, zeigten eine Rotation von + 0.4° und 0.6°, welche nicht von Zucker herrührte. Dieselbe verschwand durch Ausfällen der Harne mit Bleiessig. Mylius.

Ueber das Verhalten des Traubenzuckers zu Kupferoxydhydrat. — Ueber das Verhalten des Traubenzuckers zu Kupferoxydhydrat und Alkali. — Ueber die Reduktion des Kupferoxydhydrates mittelst des Traubenzuckers in neutraler und saurer Mischung. — Ueber die Reduktion des Kupferoxydhydrates mittelst des Traubenzuckers in alkalischer Flüssigkeit. — Die Empfindlichkeit der Trommer'schen Probe; Fehling's Lösung als qualitatives Reagens auf Zucker. Worm Müller und J. Hagen (*Pflüger's Arch.* 22, 325—374). — **Ueber den Vorgang bei der Trommer'schen Probe** von denselben. (*Pflüger's Arch.* 22, 391.)

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs in Ackererde von R. Warington und W. A. Peake (*Chem. societ.* 1880, I, 617). Sind Carbonate in der Erde vorhanden, so sind diese zunächst dadurch zu zerstören, dass die feingepulverte Erde in einer flachen Schale mit einer starken Lösung von schwefliger Säure erwärmt wird, bis die Flüssigkeit verdampft ist. Die getrocknete Erde wird dann in ein Platinschiffchen gebracht und die organische Substanz mit Hülfe eines Sauerstoffstroms und vorgelegten Kupferoxyds in einem Verbrennungsrohr verbrannt. Zur Absorption von Oxyden des Stickstoffs wird eine dreifach durchbohrte Flasche mit concentrirter Schwefelsäure vorgelegt, dann ein U-Rohr mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure getränkt sind, endlich zur Absorption der Kohlensäure zwei U-Röhren mit Natronhydrat gefüllt. Die Methode, mit Chromsäure zu oxydiren, lässt nur circa 80 pCt., die mit Permanganat etwa 90 pCt. der nach der beschriebenen Methode gefundenen Menge Kohlenstoff finden. Die Methode, den Kohlenstoff durch den Glühverlust der bei 150° getrockneten Erde zu bestimmen, liefert bei Weitem zu hohe Resultate. Schotten.

Weitere Bemerkungen über Petroleumäther und verwandte Flüssigkeiten von Alfred H. Allen (*Chem. News* 42, 189). Folgende Tabelle zeigt Unterschiede von Petroleumbenzin, Schiefernaphta und Steinkohlenbenzin:

	Petroleumäther	Schiefernaphta	Steinkohlenbenzin
Hauptbestandtheil	Heptan	Hepten	Benzol
Siedepunkt	55°	56°	80°
Spec. Gewicht	0.690	0.718	0.876
Verhalten gegen Steinkohlenpech	Wirkt kaum lösend	Wirkt kaum lösend	Wirkt lösend
Verhalten von 3 Vol. zu 1 Vol. wasserfreier Carbolsäure	Löst nicht merkbar	Liefert homogenes Gemenge	Liefert homogenes Gemenge.

Petroleum- und Schieferäther unterscheiden sich auch sehr wesentlich durch ihr Verhalten gegen rauchende Salpetersäure, welches dadurch bedingt ist, dass im Petroleum wesentlich Paraffine, im Schieferöl ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Während nämlich die aufeinander folgende Behandlung von Petroleumäther mit rauchender Salpetersäure (1.45 spec. Gew.), Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure und Natronlauge 75 pCt. unverändert lässt, liefert Schiefernaphta unter gleichen Umständen nur 15—30 pCt. unangegriffenes Oel. Aehnlich verhalten sich die beiderseitigen Photogene von etwa 0.800 spec. Gew. und 160° Siegepunkt. Während Petroleumphotogen 50—80 pCt. Paraffine liefert, werden aus Schieferphotogen nur 35—40 pCt. Paraffine erhalten. Mylius.

Ueber die Identitätsreaktionen der Theerfarbstoffe von John Spiller (*Chem. News* 42, 191). Es wird empfohlen, zur Identificirung von Farbstoffen die Fähigkeit der Theerfarbstoffe zu benutzen, sich in concentrirter Schwefelsäure mit charakteristischer Färbung zu lösen. Mylius.

Prüfung von Terpenen auf Cymol mittels des ultravioletten Spectrums von W. N. Hartley (*Chem. societ.* 1880, I, 676). Alkoholische Terpenlösungen, die $\frac{1}{20000}$ ihres Volums an Cymol enthalten, zeigen noch deutlich einen Absorptionsstreifen an der Cadmiumlinie No. 17; eine schwache Andeutung davon zeigt sich noch bei 30000facher Verdünnung. Schotten.

490. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Georg Borsche in Leopoldshall. Verfahren zur Verarbeitung des Kainits auf Kalimagnesia. (D. P. 10642 v. 4. November 1879.) Der rohe Kainit wird in Wasser von mittlerer Temperatur (30 bis 35°) gelöst. Die gesättigte Lösung von 1.25 Vol. Gewicht wird mit krystallisirtem Magnesiumsulfat (40 Th. auf 100 Kainit)

versetzt und durchgeführt. Während das Bittersalz sich löst, krystallisirt Kalium-Magnesiumsulfat von grosser Reinheit aus. Die Mutterlauge wird eingedampft bis zur Salzhaut und mit einer heissen Lösung von Chlormagnesium von etwa 1.32 bis 1.33 Vol. Gewicht versetzt. Es scheidet sich dann fast das gesammte Chlornatrium, welches im Kainit enthalten war, als Krystallmehl ab. Dasselbe wird abfiltrirt und durch Decken gereinigt. Die Lauge wird bis auf ein Volumengewicht von 1.33 eingedampft, wobei sich Magnesiumsulfat ausscheidet. Die davon abgelassene Lauge scheidet beim Erkalten sehr reinen Carnallit aus. Die Endmutterlauge enthält fast nur noch Chlormagnesium und kann zur Abscheidung des Chlornatriums, wie oben angegeben, verwendet werden. Man erhält nach diesem Verfahren von dem im Kainit enthaltenen Kaliumsulfat etwa 50 pCt. als reines Kalium-Magnesiumsulfat, 40 pCt. als reinen Carnallit.

Patentirt ist nur — wohl in Hinblick auf frühere Patente — die Fällung des Chlornatriums aus Kainitlösung durch Zusatz von Chlormagnesium.

R. Grüneberg in Altdamm. Verbessertes Verfahren der Kainitverarbeitung. (D. P. 10754 v. 18. December 1879.) Der Kainit wird mit einer kalt gesättigten Lösung von Schönit ($K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,H_2O$) macerirt. Es geht Chlornatrium und Chlormagnesium in Lösung; es wird also der Kainit zu Schönit. Die davon abfiltrirte Lauge wird zum Lösen von rohem oder künstlichem Carnallit verwendet. Die dabei gewonnene Krystallisation von Chlorkalium ist von der Zusammensetzung der in der Chlorkaliumfabrikation resultirenden ersten Krystallisation.

Firmin Jullien in Lorient. Gewinnung von Jod aus Seepflanzen. (Engl. P. 5041 v. 9. December 1879.) Die Seepflanzen oder auch der Varek werden systematisch ausgelaugt. Aus den Laugen wird das Jod durch Zusatz von Kupfervitriol und Eisenvitriol (2 bezw. 3 Th. auf 1 Th. Jod) gefällt. Der Niederschlag wird durch Decantation der überstehenden Flüssigkeit gewonnen und in einem Retortenofen der Destillation unterworfen. Dabei soll die aus dem Eisensulfat freiwerdende Schwefelsäure das Jod des Kupferjodürs in Freiheit setzen. In ähnlicher Weise soll aus Bromkupfer Brom gewonnen werden.

August Hegener in Köln. Neuerungen an Apparaten zur Entwickelung von Ammoniak aus Gaswässern. (D. P. 11669 v. 11. März 1880.) Ueber dem Gaswasserkessel befinden sich übereinander zwei Behälter. Der obere ist offen und empfängt die Kalkmilch, welche durch einen Hahn in den untern Behälter gelassen wird. Dieser Hahn wird geschlossen und der zum Ammoniakwasserkessel führende geöffnet, sobald dieser mit Kalkmilch versehen wer-

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

den soll. Dabei wird noch ein Hahn geöffnet, welcher gestattet, dass Dämpfe aus dem Kessel auf die Oberfläche der Kalkmilch drücken können.

J. P. Kagenbusch in Leeds. Gewinnung von Aluminium und Gold aus Thon. (Engl. P. 4811 v. 25. November 1879.) Der Erfinder behauptet, Thon, der durch Zusatz von Flussmitteln geschmolzen ist, bei Anwendung von Elektricität, durch Zusatz von Kupfer und Zink erzeugt, zu zersetzen, das Aluminium in Bleilegirung überzuführen und daraus durch Cupellation zu gewinnen (!). In ähnlicher Weise, so behauptet der Erfinder, lasse sich Gold aus Thon gewinnen.

Otto E. Pohl in Liverpool. Darstellung von Sulfat. (Engl. P. 5031 v. 9. December 1879.) Der Erfinder will aus Chlornatriumlösung Sulfat darstellen, indem er während des Verdampfens Schwefligesäuregas und erhitzte Luft damit in Berührung bringt.

Actiengesellschaft Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren der Oxydation von Leukobasen und deren Sulfosäuren mit Hülfe von gechlorten Chinonen. (D. P. 11412 v. 11. November 1879.) Unter Leukobasen sind nicht nur Leukanilin und entsprechende Basen gemeint, sondern auch die durch Vereinigung von Aldehyden oder Säurechloriden mit primären, secundären und tertiären aromatischen Monaminen entstehenden Basen.

Die Darstellung von grünen Farbstoffen geschieht hauptsächlich durch Oxydation der methylirten, äthylirten, phenylirten und benzylirten Abkömmlinge des Diamidotriphenylmethans und seiner Homologen.

Das Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5 . CH . (C_6H_4 . NH_2)_2$ giebt bei der Oxydation mit gechlorten Chinonen, z. B. mit Chloranil, einen rothblauen, nicht sonderlich schönen Farbstoff. Dagegen geben die methylirten, äthylirten, phenylirten und benzylirten Abkömmlinge dieser Base sehr schöne, zum Theil direkt wasserlösliche Farbstoffe. Durch Oxydation der aus den secundären und tertiären, aromatischen Monaminen durch Vereinigung mit Benzaldehyd, Tolylaldehyd, Salicylaldehyd u. s. w. direkt erhaltenen methylirten, äthylirten, phenylirten oder benzylirten Abkömmlinge des Diamidotriphenylmethans und seiner Homologen werden diese Farbstoffe erhalten.

Man erwärmt z. B. zwei Theile Dimethylanilin, einen Theil Benzaldehyd und einen Theil festes Chlorzink so lange, bis die Masse nicht mehr nach Benzaldehyd riecht (an Stelle von Benzaldehyd lässt sich auch Benzalchlorid oder Benzoylchlorid anwenden). Das Chlorzink wird der Masse mit kochendem Wasser entzogen, und die so erhaltene Base wird auf geeignete Weise mit dem halben bis gleichen

Gewicht Chloranil innigst gemischt und längere Zeit auf 50 bis 60° C. erwärmt.

Mit Natronlauge wird die Base frei gemacht, dieselbe wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kochsalz und Chlorzink gereinigt und als Chlorzinkdoppelsalz in den Handel gebracht; er färbt genau wie Malachitgrün und ist wahrscheinlich identisch mit demselben.

Ersetzt man in dieser Vorschrift das Dimethylanilin durch Monomethylanilin, so erhält man ein bedeutend blaueres Grün.

Durch Anwendung von Tolylaldehyd oder Salicylaldehyd an Stelle von Benzaldehyd erhält man eine Reihe bedeutend gelberer Farbstoffe.

Die phenylirten und benzylirten Abkömmlinge des Diamidotriphenylmethans geben nur spritlösliche Farbstoffe, die sich nach bekannten Methoden in wasserlösliche Sulfosäuren überführen lassen. Es können jedoch auch die Leukobasen zuerst in Sulfosäuren übergeführt und diese alsdann auf geeignete Weise mit Chloranil oxydirt werden.

In gleicher Weise wie die Leukobasen des Triphenylmethans lassen sich alle Leukobasen der Rosanilinschmelze mittelst Chloranil in Farbstoffe verwandeln.

Ein Theil Leukanilin wird in geeigneter Weise mit dem halben bis gleichen Gewichte Chloranil innigst gemischt und die Mischung nach längerem schwachen Erwärmen mit Natron ausgekocht. Die so erhaltene Rosanilinbase wird in Salzsäure gelöst, mit Kochsalz gefällt, umkrystallisirt und in den bekannten Krystallen in den Handel gebracht. In gleicher Weise wie das Leukanilin oxydirt sich die Sulfosäure desselben mit grosser Leichtigkeit zu Rosanilinsulfosäure.

Actiengesellschaft Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Neuerungen in der Herstellung von Farbstoffen mit Hülfe von gechlorten Chinonen. (D. P. 11811 vom 12. November 1879. Zusatzpatent zu No. 8251 vom 24. Juni 1879.) Die durch Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin erhaltene Masse wird mit Natronlauge zur Base gekocht, die gut gewaschene Base wird in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung der Farbstoff mit Kochsalz oder ähnlichen Fällungsmitteln gefällt. Durch mehrmals wiederholtes Umlösen wird der Farbstoff gereinigt.

Durch Anwendung der verschiedenen mono- und dimethylirten, mono- und diäthylirten Basen erhält man Farbstoffe in verschiedenen Nüancen von rothviolet bis blauviolet, die sämmtlich in angegebener Weise als wasserlösliche Körper erhalten werden.

Gebrüder Ramdohr in Wansleben. Verfahren zur Darstellung von kaustischer Magnesia aus Chlormagnesium durch Glühen in oxydirender Flamme unter Ueberleitung von

Wasserdampf. (D. P. 11540 v. 9. Oktober 1879.) Die allgemein bekannte Reaction wird in der Weise ausgeführt, dass Chlormagnesiumlauge bis nahezu zur Trockne eingedampft wird. Die aus magnesiahaltigem Chlormagnesium bestehende Masse wird ohne weiteres, oder nachdem sie in die Form von Ziegeln gebracht worden ist, in Schachtöfen oder am besten in einem Casseler Ziegelofen dem Brennprocess unterworfen. Bei Anwendung von Rostfeuerung ist genügender Ueberschuss an Sauerstoff in der Verbrennungszone enthalten. Der Wasserdampf wird durch Verwendung feuchten Brennmaterials erhalten oder durch Einleitung überhitzter Wasserdämpfe. Die entweichende Salzsäure wird condensirt.

Hermann Günther in Berlin. Neuerungen in dem Verfahren zur Herstellung schwarzer Buchdruckfarben. (D. P. 11930 v. 8. Mai 1880, Zusatz zu D. P. 9566 v. 28. Oktober 1879 vgl. S. 942.) Das schwere Theeröl von der Anthracengewinnung wird mit 10 pCt. Kupferchlorid, in Wasser gelöst, gekocht. Das Oel nimmt dabei eine schwarzbraune Farbe an und bedarf einer weit geringeren Menge Anilinviolet, als im Hauptpatent angegeben war, nur etwa 2 pCt., um die dunkelste Farbe hervorzurufen.

Moritz Weinrich in Wien. Behandlung von Zuckerlösungen. (Engl. P. 4831 v. 26. November 1879.) Zur Darstellung von Zuckerkalk soll die erhitzte Melasse mit pulverförmigem Kalkhydrat und Kalkmilch behandelt werden.

Ernest Mourlot in Paris. Ersatz für Guttapercha. (Engl. P. 4846 v. 27. November 1879.) Es ist der Theer, welcher bei der trockenen Destillation von Birkenrinde in der Retorte zurückbleibt.

Nächste Sitzung: Montag, 22. November 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Berichtigungen.

Jahrgang	XIII,	No.	14,	S.	1501,	Z.	26 v. o.	lies: „nicht“ statt „auch“.
-	-	-	-	-	1502,	-	18 v. o.	lies: „Stehen“ statt „Verdunstung“.
-	-	-	-	-	1502,	-	30 v. o.	lies: „ Natriumhyposulphit “ statt „Natriumbisulfit“.
-	-	-	-	-	1503,	-	9 v. o.	lies: „Hyposulphit“ statt „ Sulfite“.
-	-	-	-	-	1503,	-	13 v. o.	lies: „Constitution“ statt „Zusammensetzung“.
-	-	-	-	-	1503,	-	15 v. o.	lies: „Tetrathio-sulfat“ statt „Tetrasulfit“.
-	-	-	-	-	1503,	-	16 v. o.	lies: „Monothio-sulfat“ statt „Monosulfid“.
-	-	-	-	-	1503,	-	20 v. o.	lies: „Thio-sulfat“ statt „-sulfit“.
-	-	-	-	-	1503,	-	21 v. o.	lies: „Thio-sulfat“ statt „-sulfid“.
-	-	-	15,	-	1819,	-	12 v. u.	ist „nicht“ zu streichen.
-	-	-	-	-	1819,	-	15 v. u.	lies: „Petroleums in der Kälte nicht“ statt „Petroleums nicht“.

Sitzung vom 22. November 1880.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer bemerkt, dass durch ein Versehen es unterlassen sei unter den, als in der Sitzung vom 25. October c. anwesenden und vom Vorsitzenden begrüssten auswärtigen Mitgliedern, auch Herrn A. Hilger aus Erlangen zu nennen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Hercher, Offenbach a./M.;
Karl Wallin, Lund;
Mitsuru Kubara, Baltimore;
Heinrich Boner, Chur;
Dr. J. D. Boeke, Alkmaar;
Carl Schmidt, München.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Robert Wollner, Berlin, Univers.-Laborat. (durch F. Tiemann und E. Baumann);

Robert Hollidan,
August Scheitlin,
Alfred Dickson,
Henry Marriott,
} Huddersfield (durch A. Wolf und F. Tiemann);

H. Elion, Leiden (durch J. M. van Bemmelen und A. P. N. Franchimont);

W. Kochs, Bonn (durch O. Wallach und L. Claisen);

Mosco Russo, Wien (durch L. von Barth und G. Goldschmiedt);

O. Trinius, Strassburg (durch S. Levy und G. Schultz);

Dr. L. Grothe, Hannover (durch A. Pichler und W. Borchers);

Gustav Bellenot,
Géza Billitz,
Joachim Brunnschweiler,
Karl August Collin,
Karl Hauser,
August Korr,
Ernst Lurati,
Erwin Müller,
Rudolf Schoch',
Vittorio Villavecchia,
} Zürich, techn. chem. Laborator. (durch G. Lunge und C. Heumann);

Emil Elsaesser, Tübingen, Assistent im Laboratorium für angew. Chemie (durch G. Hüfner und E. Baumann);

Gustav Zebel, Mannheim (durch E. Kachel und E. Baumann);

Carl Treumann, St. Petersburg (durch H. Wichelhaus und von Dechend);

Telemachos Komninos,
Henri Ziegler,
Georg Alibegoff,
Hermann Reisenegger,
Edward Renouf,
Emil Ehrensberger,
} München, Chem. Laborat. der Acad. (durch Emil Fischer und W. Koenigs);

Gustav v. Zwehl,
Otto Freiherr v. d. Pfordten,
Ludwig Knorr,
} München, (durch E. Fischer und W. Koenigs).

W. North B. A. London (durch W. R. Hodgkinson und A. J. Greenaway).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

66. Polytechnisches Notizblatt. Jahrg. XXXV (1880). No. 21 und 22. (Vom Herausgeber.)
366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 1. Liefrg. Leipzig 1880. (Vom Verleger.)
367. Kekulé, Aug. Chemie der Benzolderivate oder der Aromatischen Substanzen. Fortgesetzt unter Mitwirkung von R. Anschütz und G. Schultz. Zweiter Band, 1. Liefrg. Stuttgart 1880. (Verf.)
1091. Papilsky, Samuel. Beiträge zur Kenntniss der Phenylessigsäure. Inaug.-Diss. Göttingen 1880. (Verf.)
82. Chemiker-Kalender auf das Jahr 1881. Herausg. von R. Biedermann. 2. Jahrg. 2 Theile. Berlin 1881. (Vom Herausgeber.)

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

Mittheilungen.

491. Hans Jahn: Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

II. Mittheilung.

Der k.k. Akademie d.Wissenschaften vorgelesen in der Sitzung v. 15. Juli 1880.]

(Eingegangen am 15. November.)

Ich habe am Schlusse meiner ersten Mittheilung[1]) der Anschauung Ausdruck gegeben, dass die Entstehung der Olefine aus den Alkoholen durch eine Wasserabspaltung zu erklären sei. Es erschien mir nun möglich, durch einen einfachen Versuch die Berechtigung dieser Anschauung zu prüfen. Der Aether nämlich musste eine wesentlich verschiedene Zersetzung erleiden, je nachdem der Zinkstaub wirklich reducirend oder einfach Wasser abspaltend wirkte, denn während im ersten Falle aller Wahrscheinlichkeit nach Butan, beziehlich Butylen entstehen würde, musste im zweiten Falle nur Aethylen und Wasserstoff entstehen.

Aeltere Versuche machten es mir von vornherein wahrscheinlich, dass die Zersetzung im letzteren Sinne verlaufen würde, insofern alle Beobachter übereinstimmend angeben, dass beim Durchleiten von Aetherdampf durch glühende Röhren sich Aethylen bilde. So fanden Reiset und Millen[2]) Aethylen, Wasserstoff, Aldehyd und Wasser, Weimann[3]) fand gleichfalls Aethylen und zwar bis zu 50 pCt. des entweichenden Gases und Liebig[4]) endlich wies neben dem Aethylen in den gasförmigen Zersetzungsprodukten noch Grubengas nach. Von besonderem Interesse für mich war eine Angabe von Reiset und Millen, dass Aetherdampf nicht zersetzt werde, wenn man ihn durch ein leeres auf 300—350° C. erhitztes Rohr leitet; da nun die Temperatur bei meinen Versuchen diese Grenzen nie wesentlich überschritt, so musste also die Zersetzung, falls sie eintrat, durch die Gegenwart des Zinkstaubes bedingt sein.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Schütteln mit Wasser von Alkohol befreiten und durch Destillation über metallischem Natrium entwässerten Aether. Derselbe wurde über trocknen, auf 300—350° C. erhitzten Zinkstaub destillirt. Die entweichenden Gase leitete ich zunächst durch einen leeren Kolben, der mit einer Mischung von zerstossenem Eis und Chlorcalcium gut gekühlt wurde, dann durch einen mit Wasser gefüllten Kolben in ein System Bunsen'scher

[1]) Diese Berichte XIII, 988.
[2]) Gmelin, Handbuch IV, 531.
[3]) l. c. S. 581.
[4]) Ebendaselbst.

Röhren, aus denen das Gas durch eine weitere Waschflasche in einen kleinen Gasometer gelangte.

Der Versuch ergab ziemlich unzweideutig, dass die wesentlichen Zersetzungsprodukte Aethylen und Wasserstoff sind. So fand ich in einer Gasprobe:

Wasserstoff	0.408
Aethylen	0.634
	1.042.

	Berechnet	Gefunden
Verbrauchter Sauerstoff	2.106.	2.154.

Die Abweichungen finden ihre Erklärung in der unvermeidlichen Verunreinigung des Gases durch Aetherdampf, sowie in dem Umstande, dass neben der angedeuteten Zersetzung noch ein secundärer Process verläuft, dessen gasförmige Produkte sich mit Sicherheit in dem durch Brom vom Aethylen befreiten Gase nachweisen liessen.

Ich leitete das Gas durch Brom, das in einem Pettenkoferschen Rohre unter Wasser geschichtet war, und fing das nicht absorbirbare Gas in Bunsen'schen Röhrchen auf. Ich erhielt so zunächst eine Flüssigkeit, die nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Alkali und Entwässerung durch geschmolzenes Chlorcalcium den Siedepunkt 127° C. zeigte und durch zwei Brombestimmungen auf das Untrüglichste als Aethylenbromür identificirt wurde. Ich fand nämlich:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Br	84.34	85.11 pCt.	85.10 pC.

Die Untersuchung des mit Brom behandelten Gases endlich ergab, dass dasselbe seiner überwiegenden Menge nach aus Wasserstoff besteht, dem geringe Quantitäten von Grubengas und Kohlenoxyd beigemengt sind. Das Gas enthält in der Volumeinheit:

Wasserstoff	0.849
Grubengas	0.103
Kohlenoxyd	0.048
	1.000

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	0.654.	0.654.

Den Schlüssel für die Erklärung der Entstehung von Grubengas dürfte die übereinstimmende Beobachtung von Reiset, Millen und Liebig liefern, dass überhitzter Aetherdampf Aldehyd liefert, der dann durch die Einwirkung des Zinkstaubes in Grubengas und Kohlenoxyd gespalten werden könnte[1]). Man würde demnach also zwei neben einander verlaufende Processe zu unterscheiden haben:

[1]) Ich hoffe diese Frage in Bälde einer experimentellen Prüfung unterziehen zu können.

I.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = 2\,C_2H_4 + H_2O$$

$$H_2O + Zn = ZnO + H_2.$$

II.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = C_2H_4 + C_2H_4O + H_2$$

$$C_2H_4O = CO + CH_4.$$

Wie dem auch sei, so ist doch auf Grund meiner Versuche der Process I als der wesentliche anzusehen, so dass ich die Richtigkeit der von mir ausgesprochenen Anschauungsweise als erwiesen betrachten möchte.

Ich habe mich nunmehr dem Studium der Einwirkung des Zinkstaubes auf einbasische fette Säuren zugewendet.

Ameisensäure.

Das Arrangement des Apparates war genau so, wie es eben bei dem Versuche mit Aether beschrieben wurde. Destillirt man krystallisirbare Ameisensäure über gut getrockneten Zinkstaub, so tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein, so wie der Dampf der Ameisensäure mit dem Zinkstaub in Berührung kommt, während in dem leeren gekühlten Kolben keine Flüssigkeit sich ansammelt. Die Ameisensäure liefert also nur gasförmige Zersetzungsprodukte, und zwar bestehen dieselben im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, denen je nach der Temperatur wechselnde geringe Mengen von Grubengas beigemengt sind. So erhielt ich bei einem Versuche ein Gas, das in der Volumeinheit enthielt:

Wasserstoff	0.469
Grubengas	0.019
Kohlenoxyd	0.512
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	0.529.	0.528.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich ein Gas, welches folgende Zusammensetzung hatte:

Wasserstoff	0.506
Grubengas	0.112
Kohlenoxyd	0.382
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	0.668.	0.668.

Die Entstehung des Wasserstoffes und des Kohlenoxyds war wohl a priori zu erwarten, während das Grubengas, dessen Vorhandensein beide Versuche übereinstimmend erweisen, vielleicht auf die Entstehung von Formaldehyd aus der Ameisensäure zurückzuführen wäre. Da nun das Grubengas auf Grund von mir mitgetheilter Versuche durch die Reduktion des Kohlenoxyds nicht entstanden sein kann, so bietet sich vielleicht für die drei beobachteten Zersetzungsprodukte folgende Erklärung als die natürlichste dar: Die Ameisensäure wird durch den Zinkstaub in Formaldehyd verwandelt, der sich zum überwiegenden Theile alsbald in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt:

$$CH_2O = CO + H_2.$$

Ein Theil des in der ersten Phase entstehenden Formaldehydes wird jedoch durch den reichlich vorhandenen nascirenden Wasserstoff zu Methylalkohol reducirt:

$$CH_2O + H_2 = CH_4O,$$

und dass dieser bei der Einwirkung von Zinkstaub neben Kohlenoxyd und Wasserstoff Grubengas liefert, haben meine früheren Versuche dargethan.

Diese Deutung liess nun eine zweifache Erwartung für die Zersetzung der höher zusammengesetzten Säuren zu; denn insofern der Formaldehyd das Prototyp sowohl der Aldehyde als der Ketone ist, konnte sich z. B. aus Essigsäure entweder Acetaldehyd bilden, oder Aceton. Im ersteren Falle mussten die gasförmigen Produkte Aethylen enthalten, im letzteren Propylen. Der Versuch entschied für das letztere.

Destillirt man starken Eisessig über getrockneten Zinkstaub, so beobachtet man eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung, während sich in dem leeren, gekühlten Kolben eine nicht unbedeutende Menge einer frappant nach Aceton riechenden Flüssigkeit ansammelt. Die letztere wurde nach der Neutralisation durch einige Tropfen Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbade destillirt. Es ging eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die nach dem Trocknen durch calcinirtes Kupfersulfat vollständig zwischen 56 und 58° C. überdestillirte und durch Elementaranalyse, sowie eine Dampfdichtebestimmung als Aceton identificirt wurde. Die erstere ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	61.89 pCt.	62.07 pCt.
H	10.59 -	10.34 - .

Die Dampfdichtebestimmung, nach Hofmann's Methode im Wasserdampf ausgeführt, ergab:

	Gefunden	Berechnet
D	1.948.	2.008.

Uebrigens ist die Entstehung des Acetons aus Essigsäure unter ähnlichen Umständen durchaus nichts Neues. Schon Liebig und Pelouze erhielten bei der Destillation der Essigsäure durch schwach glühende Eisenröhren fast reines Aceton, eine Beobachtung, die Berthelot [1]) später bestätigte.

Ueber die gasförmigen Zersetzungsprodukte der Essigsäure liegen stark einander widersprechende Angaben vor. So erhielt Trommsdorf ein brennbares Gas, dass nach seinen Versuchen 1 Vol. Kohlensäure und 3 Volumina Grubengas enthielt, Cheneoix beobachtete Kohlensäure und nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe, Liebig und Pelouze sprachen nur von einem brennbaren Gasgemenge und Berthelot berichtet über stark empyreumatisch riechende, stark kohlensäurehaltige Gase.

Ich habe mehrere bei verschiedenen Versuchen gewonnene Gasproben analysirt und stets gefunden, dass das Gas aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Propylen besteht, vorausgesetzt, dass genügende Mengen von Zinkstaub vorhanden sind.

So fand ich in einer Gasprobe:

Wasserstoff	0.614
Propylen	0.167
Kohlenoxyd	0.219
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	1.169.	1.168.

und in einer zweiten:

Wasserstoff	0.612
Propylen	0.217
Kohlenoxyd	0.171
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	1.187.	1.184.

Um den Befund der Analysen des ursprünglichen Gases einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wurde eine grössere Quantität desselben mit Brom behandelt. Es resultirte eine bei 142—143° C. siedende Flüssigkeit — also Propylenbromür — und ein nicht absorbirbares Gas, das aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Die Analyse ergab:

Wasserstoff	0.714
Kohlenoxyd	0.298
	1.012.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 81, 114.

	Gefunden	Berechnet[1])
Verbrauchter Sauerstoff	0.518.	0.50.

Sonderbarer Weise ist die Entstehung des Propylens aus Essigsäure bisher, wie es scheint, ganz übersehen worden; ich habe wenigstens in der mir zugänglichen Litteratur ausser einer Bemerkung von Berthelot[2]), der bei der Destillation von Acetaten mit überschüssigem Natronkalk viel Propylen beobachtet hat, nichts darüber finden können. Ueber den Ursprung des Propylens konnte man wohl nicht lange im Zweifel sein, die Frage war nur, ob das Aceton direkt zu Propylen reducirt werden könne — wobei dann eine Atomwanderung im Moleküle stattfinden müsste — oder ob der neben dem Aceton entstehende Wasserstoff dasselbe zu Isopropylalkohol reducirt, welcher letztere dann durch die Einwirkung des Zinkstaubes Propylen und Wasserstoff liefern würde. Beide Auffassungen haben etwas für sich, und ich nehme Anstand, mich ausdrücklich für die eine oder die andere zu erklären, da es mir nicht gelungen ist, zu vollkommen reinen Beobachtungen zu gelangen; wenngleich ich nicht verhehlen möchte, dass mir die letzte Erklärung die natürlichere zu sein scheint. Destillirt man reines, trocknes Aceton über sorgfältig getrockneten Zinkstaub, so erhält man kein reines Propylen, sondern ein Gas, das neben Propylen noch Kohlenoxyd und Wasserstoff enthält. Es tritt nämlich eine Spaltung des Moleküls ein, nach der Gleichung:

$$C_3H_6O = CO + C_2H_2 + H_4,$$

und zwar wies ich das Acetylen nach, indem ich das Gas durch einen mit stark ammoniakalischer Silberlösung beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat streichen liess. Es bildeten sich nicht unbedeutende Mengen des charakteristischen Acetylensilberniederschlages, der sich in verdünnter Salpetersäure fast vollständig unter Ausstossung eines intensiven Acetylengeruches auflöste. Es konnte wegen dieser Spaltung der Wasserstoff nie vollständig ausgeschlossen werden, so dass eine eindeutige Beantwortung der obigen Frage nicht möglich war. Dass aber Propylen aus Aceton entsteht, habe ich erweisen können. So fand ich, um unter mehreren Analysen eine zu wählen:

---

[1]) Die Abweichungen der Analyse finden ihre vollständige Erklärung in geringen Mengen von Propylen, die sich der Absorption durch Brom entzogen hatten. Das Gas enthielt streng genommen:

Wasserstoff	0.7110
Propylen	0.0046
Kohlenoxyd	0.2844
	1.0000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	0.518.	0.5184.

[2]) Jahresber. 1858, 220.

Wasserstoff	0.640
Propylen	0.146
Kohlenoxyd	0.214
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	1.086.	1.084.

Behandelt man das Gas mit Brom, so erhält man ein bei 142° C. siedendes Bromür und ein nicht absorbirbares Gas, dessen Analyse ergab:

Wasserstoff	0.833
Kohlenoxyd	0.179
	1.012.

	Gefunden	Berechnet [1])
Verbrauchter Sauerstoff	0.518.	0.500.

Die Bestimmung des Broms in dem aus dem Gase erhaltenen Bromüre ergab eine etwas zu hohe Zahl — offenbar weil trotz der vorgelegten Silberlösung noch etwas Acetylen in dem Gas enthalten war; immerbin beweist aber die erhaltene Zahl, dass das erhaltene Bromür nahezu reines Propylenbromür war:

	Gefunden	Berechnet
Br	79.97 pCt.	79.20 pCt.

Gegen diese ganze Versuchsreihe liess sich aber nun ein gewichtiger Einwurf machen, dass nämlich die Bildung des Acetons keiner dem Zinkstaube eigenthümlichen Einwirkung auf die Acetylgruppe zugeschrieben zu werden braucht, sondern dass sich einfach zunächst Zinkacetat gebildet hat, das sich dann unter Einwirkung der Wärme nach der allbekannten Reaktion in Aceton verwandelte. Es musste mir daran gelegen sein, diesem Einwurfe zu begegnen und durch Versuche mit Acetylderivaten, die die Bildung des Zinkacetates ausschlossen, den Nachweis zu führen, dass gleichfalls Aceton und seine gasförmigen Zersetzungsprodukte entstehen.

Ich studirte zu dem Ende zunächst die Einwirkung des trocknen Zinkstaubes auf Essigsäureanhydrid. Auch hier beobachtete ich eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung und in dem leeren Kolben sammelte sich eine Flüssigkeit, die durch ihre Eigenschaft, mit Natriumbisulfit eine hübsch krystallisirende Verbindung einzugehen, sowie ihren Siede-

---

[1]) Für diese Analyse gilt dieselbe Bemerkung wie für die obige. Das Gas enthielt streng genommen:

Wasserstoff	0.8800
Propylen	0.0045
Kohlenoxyd	0.1655
	1.0000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	0.518.	0.518.

punkt, 56—57°, als Aceton erkannt wurde. Zum Ueberflusse wurde eine Elementaranalyse sowie eine Dampfdichtebestimmung ausgeführt: erstere ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	62.07 pCt.	62.07 pCt.
H	10.41 -	10.34 -

und die Dampfdichte wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet
D	1.9996.	2.008.

In den gasförmigen Zersetzungsprodukten ferner liessen sich mit vollkommener Sicherheit Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff nachweisen. Ich fand:

Wasserstoff	0.524
Propylen	0.183
Kohlenoxyd	0.293
	1.000

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	1.232.	1.232.

Dieser Versuch schien mir zur Genüge zu beweisen, dass die Entstehung des Acetons nicht dem etwa entstandenen Zinkacetate zuzuschreiben sei, denn wenn auch Béchamp [1]) nachgewiesen hat, dass das Essigsäureanhydrid mit Zinkoxyd Zinkacetat bilden kann, so sind doch die Mengen des Zinkoxydes im Zinkstaub zu geringe, um die nicht unbedeutenden Mengen reinen Acetones durch einfache trockne Destillation des etwa entstandenen Zinkacetates erklären zu können.

Zum Ueberflusse habe ich noch eine Versuchsreihe mit Aethylacetat durchgeführt, die mir all' und jedes Bedenken zu beseitigen scheint. Um bei diesen Versuchen die Analysen nicht übermässig zu compliciren, machte ich mir die Erfahrungen zu Gute, die ich bei meinen ersten Versuchen mit Eisessig gesammelt hatte; ich nahm nämlich möglichst enge Verbrennungsröhren, um den Ueberschuss von Zinkstaub auf ein Minimum herabzudrücken, denn so konnte ich hoffen, die weitere Zersetzung des Acetones hintanzuhalten und zu klaren Resultaten zu gelangen. Um die Gase frei von Kohlensäure zu erhalten, wurden statt einer mit Wasser gefüllten Waschflasche deren zwei mit Kalilauge beschickt eingeschaltet. Der Versuch verlief ganz so, wie ich es vermuthet hatte, es sammelte sich in dem gekühlten Kolben eine Flüssigkeit, die, nach ihrem Verhalten gegen gesättigte Natriumbisulfitlösung zu schliessen, ziemlich reich an Aceton sein musste und aus welcher sich auch durch Fraktionirung eine bei

[1]) Jahresberichte 1877, 664.

56 — 58° C. siedende Fraktion abscheiden liess, deren Elementaranalyse:

	Gefunden	Berechnet
C	61.77 pCt.	62.07 pCt.
H	10.49 -	10.34 -

und Dampfdichte:

	Gefunden	Berechnet
D	1.959.	2.008.

sie unzweideutig als Aceton erkennen liessen.

Die Analysen zweier bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Gasproben ergaben, dass dieselben aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Aethylen bestanden. So fand ich in der einen:

Wasserstoff	0.534
Aethylen	0.280
Kohlenoxyd	0.186
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	1.199	1.200.

Behandelt man das Gas mit Brom, so erhält man ein bei 127 bis 128° C. siedendes Bromür, dessen Bromgehalt gefunden wurde zu:

	Gefunden	Berechnet für $C_2 H_4 Br_2$
Br	84.64 pCt.	85.10 pCt.

und ein von Brom nicht absorbirbares Gas, dessen Analyse ergab:

Wasserstoff	0.829
Kohlenoxyd	0.169
	0.998.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	0.498	0.50.

Ich will schliesslich den Umstand nicht unerwähnt lassen, dass die Gegenwart des Zinkstaubes für die Entstehung der von mir beschriebenen Zersetzungsprodukte bei den von mir benutzten Temperaturen eine conditio sine qua non ist. Was den Eisessig anbelangt, so haben schon Liebig und Pelouze selbst bei stark glühenden, leeren Porcellanröhren nur negative Resultate erhalten. Für Essigsäureanhydrid habe ich selber einige Versuche angestellt mit Röhren, die statt mit Zinkstaub mit ausgeglühtem Bimstein gefüllt waren. Ich beobachtete keine Gasentwickelung und fand, dass die übergegangene Flüssigkeit im Wesentlichen aus unverändertem Essigsäureanhydrid bestand. Ich glaube daher die Zersetzung der Essigsäure und ihrer Derivate in dem oben erläuterten Sinne einer specifischen Wirkung des Zinkstaubes zuschreiben zu dürfen.

Von höher zusammengesetzten Säuren habe ich noch die Buttersäure untersucht und erhielt neben mehren Ketonen — darunter auch

das erwartete Butyron — ein Gas, das zu meiner Ueberraschung gleichfalls aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Die überdestillirte Flüssigkeit war nach geeignetem Reinigungsverfahren schwach gelb gefärbt, besass einen angenehmen, an Fruchtäther erinnernden Geruch und erwies sich bei der fraktionirten Destillation als rohes Butyron. Durch mehrmalige Destillation gelang es eine bei 144—145° C. siedende Fraktion abzuscheiden, die man also als reines Butyron ansprechen konnte. Es sei mir gestattet über eine hochsiedende Fraktion des Nachlaufes einige Worte anzuknüpfen, weil ihre Untersuchung ein Gegenstück lieferte zu den eigenthümlichen synthetischen Aktionen des Zinkstaubes, auf die auch Hugo Schrötter [1]) hingewiesen hat. Ich erhielt nämlich bei der Analyse zweier bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Proben Zahlen, die ganz leidlich auf ein Dimethylbutyron stimmten:

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_9H_{18}O$
C	76.22	75.85 pCt.	76.19 pCt.
H	12.44	12.32 -	12.67 - .

Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 192—195° C.

Ich will ferner gleich an dieser Stelle erwähnen, dass meine Bemühungen, das Heptylen, das, nach Analogie des Propylens aus dem Aceton, aus dem Butyron entstehen muss, zu isoliren ohne Erfolg geblieben sind. Das Heptylen hat nahezu denselben Siedepunkt wie die Vorläufe des Butyrons — das Butyral von Chancel — und die die letzteren constituirenden Ketone verbinden sich nur sehr schwierig mit Natriumbisulfit, wie namentlich Kurtz [2]) erwiesen hat.

Was nun die gasförmigen Produkte anbelangt, so bestehen dieselben, wie schon erwähnt wurde, aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Das erstere hat schon Berthelot [3]) bei ähnlichen Versuchen nachgewiesen. Ich fand z. B. in einer Gasprobe:

Wasserstoff	0.640
Propylen	0.154
Kohlenoxyd	0.206
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	1.118.	1.116.

Das aus dem Gas durch Behandlung mit Brom erhaltene Bromür wurde durch seinen Siedepunkt — 143° C. — sowie durch eine Brombestimmung als Propylenbromür erkannt. Ich fand:

	Gefunden	Berechnet
Br	78.87 pCt.	79.20 pCt.

[1]) Diese Berichte XIII, 1623.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 161, 205 folgende.
[3]) Gmelin, Handbuch, Suppl., p. 787.

und die Analyse des von Brom nicht absorbirbaren Gases erwies, dass dasselbe im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht:

Wasserstoff	0.702
Propylen	0.028
Kohlenoxyd	0.270
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	0.614.	0.612.

Fragen wir uns, wie das Propylen neben Kohlenoxyd und Wasserstoff aus der Buttersäure entstehen kann, so ergeben sich zwei Möglichkeiten. Entweder es wird direkt aus der Buttersäure Kohlensäure und Wasserstoff abgespalten:

$$C_4 H_8 O_2 = CO_2 + C_3 H_6 + H_2,$$

oder aber das Propylen, sowie ein Theil des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs sind Produkte einer sekundären Einwirkung des Zinkstaubes auf das Butyron, das zunächst entsteht:

$$2\,C_4 H_8 O_2 = C_7 H_{14} O + CO_2 + H_2 O$$

$$C_7 H_{14} O = 2\,C_3 H_6 + CO + H_2.$$

Die letztere Anschauung hat für mich dadurch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass es mir gelungen ist, eine der soeben aufgestellten Gleichung entsprechende Spaltung des Butyrons thatsächlich nachzuweisen.

Ich stellte mir reines Butyron dar und destillirte dasselbe, da die mir zu Gebote stehende Menge keine allzubedeutende war, im Wasserstoffstrom über Zinkstaub. Ich griff zu diesem Hilfsmittel, um luftfreies Gas zu erhalten, indem ich hoffte, durch die Analyse neben dem nun allerdings vorherrschenden Wasserstoff das Propylen und das Kohlenoxyd doch noch mit vollkommener Sicherheit nachweisen zu können. Diese Hoffnung wurde auch durch die Analyse zweier bei diesem Versuch erhaltenen Gasproben bestätigt. Ich fand:

	I.	II.
Wasserstoff	0.902	0.903
Propylen	0.071	0.071
Kohlenoxyd	0.027	0.027
	1.000	1.000.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Verbrauchter Sauerstoff	0.784	0.786	0.784.

Es hat also die im Obigen mitgetheilte Untersuchung ergeben, dass die Einwirkung des Zinkstaubes, ebenso wie auf die Alkohole, so auch auf die Säuren im Wesentlichen eine Contaktwirkung ist. Man kann das allgemeine Schema aufstellen:

$$2\,C_n H_{2n+1}.COOH = C_n H_{2n+1}.CO.C_n H_{2n+1} + CO_2 + H_2 O.$$

Denn dass die beobachteten Ketone nicht allein durch die trockne Destillation der Zinksalze, sondern durch eine eigenthümliche Einwirkung des Zinkstaubes auf den Säurerest entstehen, haben, wie mir scheint, die Versuche mit Essigsäureanhydrid und Aethylacetat mit hinreichender Gewissheit erwiesen.

Durch Einwirkung des Zinkstaubes auf die Kohlensäure und den Wasserdampf entsteht das ausnahmslos beobachtete Kohlenoxyd sowie der Wasserstoff. Die in den Gasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe — selbstverständlich mit Ausschluss derjenigen, die wie das Aethylen bei der Zersetzung des Aethylacetats ihre Entstehung dem in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Alkoholreste verdanken — fasse ich als Produkte der Einwirkung des Zinkstaubes auf die zunächst entstandenen Ketone auf. Dabei hat sich nun allerdings ein Resultat ergeben, das ich nach den bei den Alkoholen gemachten Erfahrungen nicht erwartet hätte. Die Kohlenstoffatome der Alkylreste haften so fest an einander, dass, wie ich es bei dem Aethylalkohol nachgewiesen habe, es einer bedeutenden Temperaturerhöhung bedarf, um ihre Bindungen zu lösen. Die Gruppe CO scheint dagegen, wie der Zerfall des Acetones sowie des Butyrones beweist, sehr lose gebunden zu sein.

Die Entscheidung der Frage, ob dem Zerfall des Säurerestes in obiger Weise eine allgemeine Bindungseigenthümlichkeit der Carboxylgruppe zu Grunde liegt oder nicht, muss weiteren Versuchen besonders mit zweibasischen Säuren, die ich alsbald in Angriff zu nehmen gedenke, vorbehalten bleiben.

Wien, November 1880, Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

---

492. J. Plöchl: Ueber Phenylamidoessigsäure.

(Eingegangen am 16. November; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

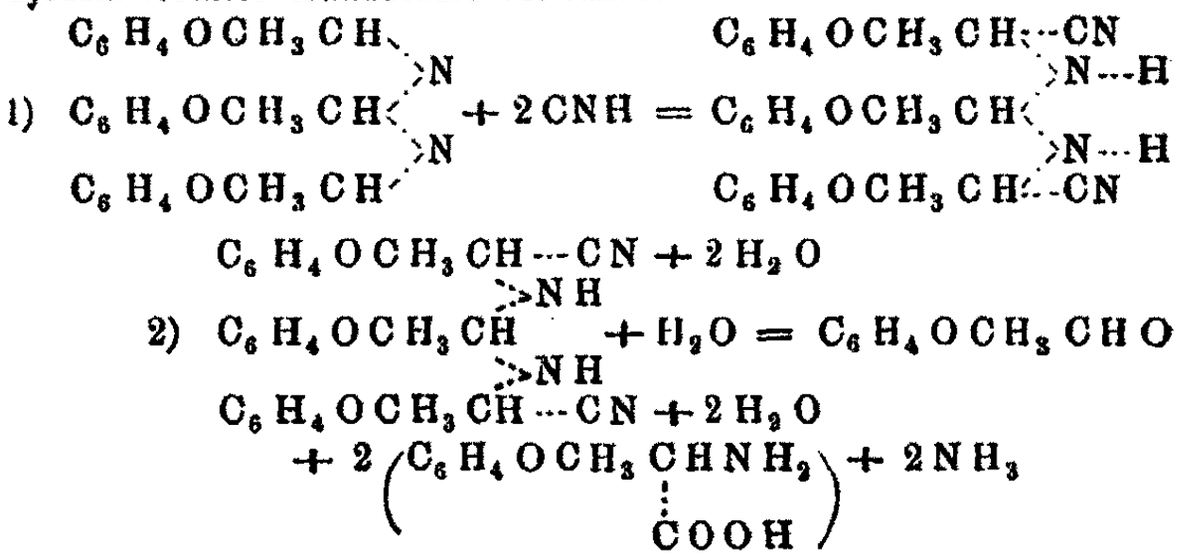
Beilstein und Reinecke[1]) haben schon im Jahre 1865 versucht, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Hydramide zu den Analogen des Alanins, den aromatischen Amidosäuren zu gelangen, ohne dass ihr Bemühen mit Erfolg gekrönt wurde. Sie erhielten z. B. aus Hydrobenzamid statt der gesuchten Amidosäure einen Körper, der wohl identisch mit dem Benzoylazotid Laurents, $C_{15}H_{12}N_2$, sein dürfte, für den sie aber die Formel $C_{23}H_{17}N_3$ aufstellten.

Erlenmeyer[2]) hat nun im Jahre 1877 in Gemeinschaft mit Schäuffelen gezeigt, dass das Anishydramid sich mit zwei Molekülen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 136, 169.

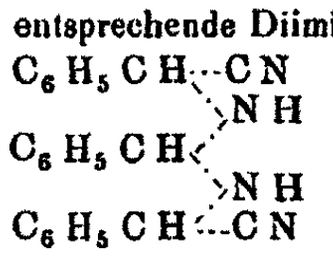
[2]) Sitzungsberichte d. Acad. d. Wissenschaften zu München und diese Berichte XI, 149.

Blausäure zu einem Diimidodinitril vereinigt, welches sich beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Anisaldehyd in eine dem Tyrosin isomere Amidosäure verwandelt:



Im Hinblick auf diese Ergebnisse mussten die von Reinecke und Beilstein bei ihren Untersuchungen erzielten Resultate sehr befremdend erscheinen, und es war daher ein erneutes Studium der Einwirkungsprodukte von Blausäure auf Hydrobenzamid mit und ohne Gegenwart von Salzsäure wünschenswerth.

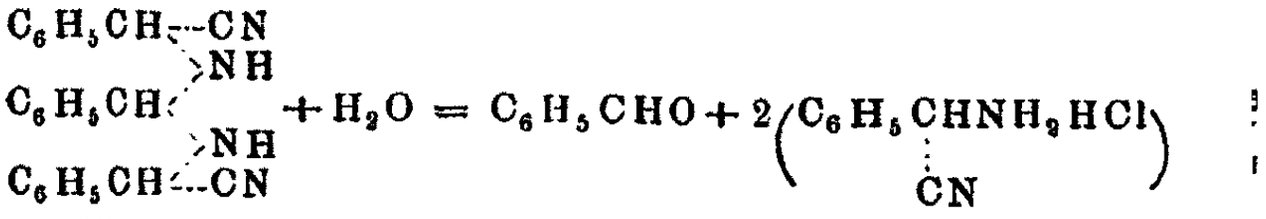
Trägt man ein Molekulargewicht reines Hydrobenzamid in etwas mehr als zwei Molekulargewichte absolute Blausäure unter Abkühlung mit Eiswasser ein, so löst sich dasselbe darin vollständig auf und man erhält ein dickliches Oel, welches bei stärkerer Abkühlung mit Kältemischung allmälig zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Die Analyse dieses Körpers lässt es als unzweifelhaft erscheinen, dass das Hydrobenzamid genau so wie das Anishydramid unter Aufnahme von zwei Molekülen Blausäure glatt in das entsprechende Diimidodinitril übergegangen ist:



Das schwach gelb gefärbte, krystallinische Cyanür schmilzt bei 55° C. ohne Zersetzung und erstarrt nach einiger Zeit wieder krystallinisch.

Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in reinem, etwas löslich in blausäurehaltigem Wasser. Leitet man in die trockne ätherische Lösung desselben Salzsäuregas ein, so bildet sich zunächst ein flockiger, alsbald aber krystallinisch werdender Niederschlag, der nach der Analyse die doppelt salzsaure Verbindung der Basis ist. Beim Zusammenbringen derselben mit Wasser wird sie wieder grösstentheils in das freie Diimidodinitril und Salzsäure zerlegt; in der sauren wässrigen Lösung tritt zugleich deutlich der Geruch nach Bittermandelöl auf, welches von der Zersetzung einer kleinen Menge salz-

sauren Diimidodinitrils herrührt, das unter Aufnahme von einem Molekulargewicht Wasser in ein Molekulargewicht Benzaldehyd und zwei Molekulargewichte salzsaures Amidonitril gespalten wird, wie die folgende Gleichung versinnlicht:



Wenn man diese Lösung nach dem Extrahiren des Bittermandelöls mit Aether über Schwefelsäure eindampft, so krystallisirt das salzsaure Amidonitril in ziemlich langen, glänzenden Nadeln aus.

Behandelt man das Diimidodinitril, oder besser gleich dessen doppeltsalzsaure Verbindung mit rauchender Salzsäure einige Tage in gelinder Wärme, bis beim Verdünnen mit Wasser eine klare, gelb gefärbte Lösung entsteht, und kocht diese etliche Stunden, so hat man nach dem Abdestilliren des gebildeten Bittermandelöls im Rückstande die salzsaure Phenylamidoessigsäure, aus welcher nach dem Eindampfen durch Ammoniak die Amidosäure fast rein abgeschieden werden kann. Die Zersetzung der Base in Aldehyd und Phenylamidoessigsäure geht auf diese Weise fast quantitativ vor sich.

Es scheint sich hierdurch die von Erlenmeyer und Schäuffelen zunächst mit dem Anishydramid ausgeführte Reaktion bei den übrigen aromatischen Hydramiden zu wiederholen und für die Darstellung von Amidosäuren sehr zweckmässig zu sein.

Die Eigenschaften der erhaltenen Amidosäure stimmen mit den von Stöckenius und Tiemann für die Phenylamidoessigsäure angegebenen überein und es lässt sich desshalb an der Identität derselben mit den von den genannten Forschern erhaltenen Produkten nicht zweifeln.

Ueber die Entstehungsweise und Zusammensetzung des Reinecke-Beilstein'schen Körpers hoffe ich später Näheres mittheilen zu können.

Zum Schlusse möchte ich noch bezüglich der „Zergliederung" der Strecker'schen Alaninreaktion, die nach Tiemann (diese Berichte XIII, 382) bis jetzt nicht ausgeführt worden, auf die betreffende Literatur verweisen: Erlenmeyer's Lehrbuch der org. Chemie Seite 308, Ann. Chem. Pharm. 177, 133 und Ann. Chem. Pharm. 200, 120.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 15. Nov. 1880.

493. L. Claisen und E. Moritz: Ueber Propionylameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Da von den der Fettreihe angehörigen Ketonsäuren R.CO.COOH dermalen nur ein Vertreter, die Acetylameisensäure (Brenztraubensäure) bekannt ist, unternahmen wir es, von den Fettsäurecyaniden ausgehend, einige weitere Glieder dieser Gruppe darzustellen. Die Schwierigkeiten, mit denen die Bereitung der Fettsäurecyanide verknüpft ist, gestattete uns bisher nur die Darstellung des nächsthöheren Homologen der Brenztraubensäure, der Propionylameisensäure, die übrigens insofern ein besonderes Interesse beansprucht, als sie isomer ist mit der in freiem Zustand nicht gekannten und wahrscheinlich auch nicht existenzfähigen Acetylessigsäure. In späteren Mittheilungen sollen noch zwei weitere Glieder dieser Reihe, die Butyryl- und Isobutyrylameisensäure, mit deren näherer Untersuchung wir momentan beschäftigt sind, beschrieben werden.

Propionylcyanid, $C_3H_5O.CN$, bildet sich neben anderen Produkten (Dipropionyldicyanid, Blausäure u. s. w.) bei längerem Erhitzen des Propionylchlorids mit Cyansilber auf 100°; es ist eine farblose, leichte, dem Acetylcyanid ähnlich riechende, bei 108—110° siedende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren gelb färbt und sich mit Wasser rasch in Blausäure und Propionsäure zersetzt.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83 pCt.	58.27 pCt.
H	6.02 -	6.96 -
N	16.87 -	16.67 -

Dipropionyldicyanid, $(C_3H_5O.CN)_2$, kann aus den höher (über 180°) siedenden Destillaten durch öfteres Fraktioniren abgeschieden werden; es bildet ein farbloses, dickliches, bei 210—213° siedendes Liquidum, leichter als Wasser und von eigenthümlich lauchartigem und zugleich an Benzoëäther erinnernden Geruche. Seine Dampfdichte und die nachfolgenden Analysen entsprechen der oben angegebenen Formel:

	Berechnet	Gefunden
C	57.83 pCt.	58.05 pCt.
H	6.02 -	6.35 -
N	16.87 -	16.62 -

Propionylameisensäureamid, $(C_3H_5O).CO.NH_2$, entsteht bei vorsichtigem Behandeln des Cyanids mit rauchender Salzsäure, wobei das Gemisch nach kurzer Zeit zu einer prismatisch-krystallinischen Masse erstarrt. Durch Sublimiren, oder Umkrystallisiren aus heissem Aether erhält man es in hübschen, flachen Prismen und

Blättchen, die bei 116—117° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether lösen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	47.53 pCt.	47.31	47.44	47.64 pCt.
H	6.93 -	7.20	7.28	7.16 -
N	13.86 -	13.46	—	—

Propionylameisensäure, $CH_3.CH_2.CO.COOH$. Zu ihrer Darstelllung versetzt man das gut abgekühlte Cyanid zunächst mit der einem Molekül Wasser entsprechenden Menge höchstconcentrirter Salzsäure, wartet, bis das Gemisch erstarrt ist, und erwärmt dann die so erhaltene, krystallinische Masse mit verdünnter Salzsäure (von 1.10 spec. Gew.) längere Zeit (½ bis 1 Stunde) auf dem Wasserbade. Durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen dieses Auszuges über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers erhält man ein Gemisch von vorwiegend Propionylameisensäure mit etwas Propionsäure, aus welchem letztere durch Fraktioniren im Vacuum und längeres Verweilen über Schwefelsäure und Natronkalk leicht zu entfernen ist. Aus 34 g Cyanid erhielten wir so etwa 17 g Säure, deren Reinheit, wie die folgenden Analysen zeigen, wenig zu wünschen übrig liess:

	Berechnet	Gefunden	
C	47.06 pCt.	46.89	46.96 pCt.
H	5.88 -	6.31	6.19 -

Die Propionylameisensäure ist ein farbloses, etwas dickflüssiges, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Liquidum von eigenthümlichem, der Brenztraubensäure ähnlichen, der Haut lange anhaftenden Geruche. Im luftverdünnten Raume ist sie unzersetzt destillirbar und siedet unter einem Drucke von 25 mm bei 74—78° (Propionsäure destillirt unter gleichem Drucke bei 57—59°). Ihr spec. Gewicht bei 17.5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, ist 1.2000, also beträchtlich höher wie das der Propionsäure (0.996), aber niedriger wie das der Brenztraubensäure (1.2400).

Diese Salze scheinen durchweg besser charakterisirt zu sein wie die meist amorphen Salze der Brenztraubensäure; genauer untersucht wurden nur das Silber- und Baryumsalz.

Das Silbersalz $C_3H_5O.COOAg$ krystallisirt aus der mit Silbercarbonat neutralisirten und warm filtrirten Lösung der Säure in glatten, bald concentrisch, bald federförmig gruppirten Nadeln; in kaltem Wasser ist es nur mässig, leicht in heissem löslich und zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung metallischen Silbers. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		
Ag	51.67	51.72	51.71	51.70 pCt.

Das Baryumsalz bildet kleine, flache Prismen oder Blättchen (anscheinend rhombische Täfelchen), die in kaltem Wasser nicht grade leicht, jedenfalls viel schwerer löslich sind wie das entsprechende propionsaure Salz. Das lufttrockne Salz hat die Zusammensetzung $(C_3 H_5 O . COO)_2 Ba + H_2 O$ und verliert sein Wasser langsam schon über Schwefelsäure, rasch bei 100°.

	Gefunden	Berechnet	
Ba	38.37	38.39	38.44 pCt.
$H_2 O$	5.04	4.77	—

Die übrigen Salze sind grösstentheils in Wasser leicht löslich; eine Lösung von propionylameisensaurem Alkali giebt auf Zusatz von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Cadmium-, Zink- und Magnesiumsulfat, sowie von Calcium- und Quecksilberchlorid keine Fällung, Baryumchlorid scheidet nur aus einer ziemlich concentrirten Lösung und nach einigem Stehen krystallinisches Baryumsalz ab. Neutrales und basisches Bleiacetat geben weisse Niederschläge, Mercuronitrat fällt ein weisses, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes, in der Siedehitze sich wieder lösendes Quecksilberoxydulsalz. Zusatz von Eisenvitriol bewirkt eine hellviolette, Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Die wässrige Lösung der Säure, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, bleibt klar, während Brenztraubensäure unter diesen Bedingungen bekanntlich eine Fällung basischen Barytsalzes liefert.

Mit nascirendem Wasserstoff in Berührung verwandelt sich die Säure, wie alle Ketonsäuren, in die zugehörige Oxysäure; durch mehrtägige Einwirkung von Natriumamalgam und Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether erhielten wir eine anfangs ölartige, im Exsiccator krystallisirende Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt (42—43°) und ihre sonstigen Eigenschaften als identisch mit der α-Oxybuttersäure erwies.

---

494. L. Claisen und P. J. Antweiler: Ueber Cinnamylcyanid und Cinnamylameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Durch Destillation des Zimmtsäurechlorids über Cyankalium oder Cyanquecksilber erhielt Cahours [1]) eine an der Luft rasch sich bräunende und leicht in Blausäure und Zimmtsäure zerfallende Flüssigkeit, die er der Bildung und Analyse nach für Cinnamylcyanid hielt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 70, 44.

Ein Vergleich seiner mit den nachfolgenden Angaben lässt kaum einen Zweifel, dass Cahours nur ein ganz unreines und durch Destillation theilweise zersetztes Produkt unter Händen hatte; das wirkliche Cinnamylcyanid, leicht durch Erhitzen des Säurechlorids mit Cyansilber zu erhalten, ist ein schön krystallisirender, erst bei 114—115° schmelzender, relativ beständiger Körper, der sich gegen Salzsäure ganz wie die anderen Säurecyanide verhält und sich damit unter Addition eines Moleküls Wasser in das Amid der Cinnamylameisensäure, $C_9H_7O.CO.NH_2$, umwandelt.

Cinnamylchlorid, $C_9H_7O.Cl$. Cahour's Angaben bezüglich dieses Körpers sind zum Theil schon von Rostoski [1]) berichtigt worden. Durch Einwirkung gleicher Moleküle Zimmtsäure und Phosphorpentachlorid und nachheriges Abdestilliren des Phosphoroxychlorids auf dem Wasserbade im Vacuum erhielten wir ein bräunlich gefärbtes Oel, das sich bei stark vermindertem Drucke gröstentheils unzersetzt überdestilliren liess und in der Vorlage sofort zu einer prismatisch-krystallinischen, schwach gelblich gefärbten, bei 35—36° schmelzenden Masse erstarrte. Das unter einem Drucke von 58 mm sehr constant bei 170—171° übergegangene Produkt erwies sich, einer Chlorbestimmung gemäss, als fast reines Cinnamylchlorid (gefunden 20.80, berechnet 21.32 pCt. Chlor).

Cinnamylcyanid, $C_9H_7O.CN$, bildet sich leicht bei längerem Erhitzen des Säurechlorids mit Cyansilber auf 100°; durch öfteres Auskochen mit Aether und Abdestilliren desselben erhält man eine bräunlich gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus warmem Aether oder Chloroform leicht gereinigt werden kann. So dargestellt bildet das Cinnamylcyanid schöne, schwach gelblich gefärbte, bei 114—115° schmelzende, einseitige Prismen; seltener, und nur aus langsam verdunstenden Lösungen erhält man es in breiten Krystallen von mehr tafelförmigem Habitus. In warmem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es ziemlich leicht, in Petroläther nur wenig löslich; durch Wasser wird es nur sehr langsam, durch erwärmte Kalilauge rasch zersetzt unter Bildung von zimmtsaurem Salz und Cyankalium. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	76.43	76.16 pCt.
H_7	4.46	4.63 -
N	8.92	9.07 -

Amid der Cinnamylameisensäure, $C_9H_7O.CO.NH_2$. Rauchende Salzsäure wirkt auf das Cyanid nur sehr langsam ein, so dass selbst nach mehrtägigem Stehen noch reichliche Mengen des letzteren

[1]) Ann. Chem. Pharm. 178, 214.

unzersetzt vorhanden sind. Rascher und vollständiger erfolgt die Umwandlung, wenn man zu der Lösung des Cyanids in Eisessig concentrirte Salzsäure hinzufügt und das Gemisch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Schon nach zwölfstündigem Stehen ist dann meist die Lösung zu einer compakten Krystallmasse, einem Gemisch des Ketonsäureamids mit etwas Zimmtsäure, erstarrt. Letztere kann durch öfteres Auswaschen mit Natriumcarbonat entfernt und das rückständige Amid durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus Chloroform gereinigt werden.

	Berechnet	Gefunden	
C_{10}	68.57	68.54	68.27 pCt.
H_9	5.14	5.46	5.31 .
N	8.00	7.82	— .

Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bildet das Amid flache, bei 129—130° schmelzende Prismen und Blättchen von gelblicher Färbung, die in kaltem Wasser nur wenig, reichlicher in siedendem, sowie in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Es besitzt keine sauren Eigenschaften, löst sich nicht wie das Amid der Benzoylameisensäure in kalter verdünnter Kalilauge, sondern wird von dieser erst beim Erwärmen unter Zersetzung und Ammoniakentwickelung aufgenommen.

Die Cinnamylameisensäure selbst haben wir nicht in reinem Zustande zu erhalten vermocht. Erwärmt man das Amid mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade, so löst sich jenes zwar allmälig unter Ammoniakentwickelung auf; nebenbei aber bemerkt man deutlich den Geruch nach Zimmt- oder Benzaldehyd, so dass ein Theil des gebildeten Salzes sich weiter zu zersetzen scheint. Durch häufig wiederholtes Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether, oder Chloroform und Verdunsten dieser Lösungsmittel erhielten wir einen dicköligen, in Wasser ziemlich löslichen Syrup, der selbst bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure nur unvollständig erstarrte. Da die Säure selbst nicht in analysirbarem Zustande zu erhalten war, wurde sie in das Silbersalz umgewandelt, das sich aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, schwer löslicher Niederschlag abschied; die Silberbestimmung dieses Salzes ergab 37.90 pCt. Silber, ziemlich genau dem Silbergehalt des cinnamylameisensauren Silbers (38.14 pCt. Ag) entsprechend.

495. Lancelot W. Andrews: Ueber Bromorthonitroparabenzolsulfosäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Jul. Post habe ich die schon früher von ihm und Augustin[1]) erörterte Frage, betreffs der Stellung, welche die Sulfogruppe im Benzolkern bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthobromnitrobenzol und auf Orthobromanilin einnimmt, von neuem einer Untersuchung unterworfen und erledigt.

Der leichteren Uebersicht wegen bezeichne ich die Amidosäure, die direkt aus Orthobromanilin dargestellt ist, als β-, diejenige aus Orthobromnitrobenzol durch Reduktion nach der Sulfurirung als α-, und die Säure, welche durch Reduktion der in obiger Abhandlung erwähnten Goslich'schen Säure erhalten wird, als γ-Säure.

Die Reduktion der Nitrosäure geschah nach der ausgezeichneten Methode von Claisen[2]) mittelst Eisenoxydulhydrats. Die heisse Lösung des Baryumsalzes (20 Th.) der Bromnitrobenzolsulfosäure und des Eisenvitriols (100 Th.) wurde mit einer heissen Lösung von Baryumhydroxyd (115 Th.) versetzt, rasch filtrirt und im Vacuum eingeengt. Das Baryumsalz ist schon nach einmaliger Umkrystallisation rein. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gelingt es kaum ein reines Produkt zu gewinnen. Auch hat Goslich[3]) kein reines Produkt unter den Händen gehabt, wie aus seiner Beschreibung und der Thatsache, dass seine Analyse mehr wie ein Procent zu viel Baryum ergab, ersichtlich ist. Die β-Säure wurde nach Augustin's[4]) Vorschrift dargestellt.

Es konnte kein Unterschied zwischen den drei Säuren oder ihren Salzen wahrgenommen werden.

Bromorthoamidoparabenzolsulfosäure, $C_6H_3\overset{1}{Br}.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{S}O_3H$, wird aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt. Sie bildet kurze, glänzende, vierseitige, farblose (oder auch rosa gefärbte) Prismen, die bei 170° unverändert bleiben. (Nach Goslich soll sie mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O krystallisiren.) Sie ist beständiger wie ihre Salze und besitzt grösseres Krystallisationsvermögen. Die Analyse bezeugt die Reinheit der Präparate dieser Säure.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1559.
[2]) Diese Berichte XII, 1946.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 180, 101.
[4]) Inaug.-Diss. Göttingen, 1875, 29.

	Berechnet		Gefunden	
C	28.57	pCt.	28.45 pCt.	(γ-Säure)
S	12.70	-	12.56 -	(β-Säure)
N	5.56	-	5.64 -	(α-Säure)
H	2.38	-	2.43 -	(γ-Säure)
Br	31.74	-	31.51 -	(β-Säure)
O	19.05	-	—	
H_2O	—		0.40 -	(γ-Säure).

100 Theile Lösung bei 21° enthält 2.55 Theile β-Säure,
- - - - 17° - 2.61 - α-Säure,
- - - - 22° - 2.54 - γ-Säure.

Baryumsalz, $(C_6H_3Br.NH_2.SO_3)_2Ba + 3H_2O$. (Farblose oder weisse Warzen oder derbe Nadeln, die leicht bräunlich werden.)

	Berechnet		Gefunden	
H_2O	7.79	pCt.	7.65 pCt.	(γ-Säure)
H_2O	7.79	-	7.49 -	(β-Säure)
Ba	21.44	-	21.41 -	(γ-Säure).

100 Theile Lösung enthalten bei 17—18° 6.12 Theile trocknes Salz (γ)
- - - - - 17° 5.86 - - - (β).

Kaliumsalz, $C_6H_3Br.NH_2.SO_3K + H_2O$, bildet gebliche sechsseitige Nadeln.

	Berechnet		Gefunden	
H_2O	5.84	pCt.	5.76 pCt.	(α)
N	4.55	-	4.71 -	(α)
H_2O	5.84	-	5.98 -	(β).

In Betracht der vollkommenen Uebereinstimmung zwischen den α-, β- und γ-Verbindungen in allen untersuchten Eigenschaften, nämlich Aussehen, Krystallwassergehalt und Löslichkeit ist es nicht zu bezweifeln, dass die α-, β- und γ-Säuren identisch sind; sie besitzen also die Formel:

$$C_6H_3\overset{1}{Br}.N\overset{2}{H_2}.S\overset{4}{O_3}H.$$

Bonn, 13. November 1880.

---

496. Lancelot W. Andrews: Zur Kenntniss der Bromorthonitrobenzolsulfosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Post und Augustin [1]) haben eine Bromorthonitrobenzolsulfonsäure aus Bromorthonitrobenzol und rauchender Schwefelsäure darge-

[1]) Diese Berichte VIII, 1559.

stellt, welche Augustin [1]) für eine Isomere der von Goslich [2]) aus Parabrombenzolsulfosäure und Salpetersäure gebildeten Verbindung hält. Da es mir wahrscheinlich erschien, dass die beiden Säuren identisch sind, obwohl die Angaben über ihre Eigenschaften von einander etwas abweichen, so habe ich beide, wie auch ihre Amidoderivate verglichen und theile die meine Vermuthung bestätigenden Resultate mit.

Das Orthobromnitrobenzol wurde genau nach der Vorschrift von Hübner und Alsberg [3]) bereitet. Es wurde gefunden, dass die langwierige Trennung der Ortho- und Paraverbindungen durch fraktionirte Krystallisation, welche oft in Folge kleiner Mengen eines anhaftenden Oeles Schwierigkeiten bietet, durch vorherige Destillation des rohen Nitrirungsprodukts erleichtert werden kann. Das Orthobromnitrobenzol schmolz bei 39—41½° und siedete bei 260—263°. Die Sulfurirung desselben (6 Th.) lässt sich sehr schön in einer Stunde mit krystallisirter Pyroschwefelsäure (10 Th.) ausführen.

Die Eigenschaften der Salze wurden mit den Angaben Augustin's übereinstimmend gefunden.

Kaliumsalz, $C_6H_3Br.NO_2.SO_3K$ (wasserfrei), 100 Th. gesättigter Lösung von 15° enthalten 988 Th. Salz.

Baryumsalz, $(C_6H_3Br.NO_2.SO_3)_2Ba + H_2O$.

I. 100 Th. Lösung enthalten bei 15° 1.677 Th. wasserfreies Salz
II. 100 - - - - 15° 1.682 - - -

	Berechnet	Gefunden		
H_2O	2.51	2.60	2.49	2.61 pCt.

Zinksalz, $(C_6H_3Br.NO_2.SO_3)_2Zn + 2H_2O$.

Spröde farblose Nadeln, deren zwei Molecüle Krystallwasser nur sehr schwierig bei 180—200° entweichen.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.45	4.93 pCt.

Das Kupfersalz, $(C_6H_3Br.NO_2.SO_2)_2Cu + 9\frac{1}{2}H_2O$, ist sehr charakteristisch. Es bildet oft zolllange, zuweilen zu Bündeln vereinigte, sehr hellsmaragdgrüne Nadeln, die leicht verwittern und in wasserfreiem Zustande nahezu farblos sind.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	21.47	21.21	21.35 pCt.

Das Chlorid der Säure, $C_6H_3Br.NO_2.SO_2Cl$, scheint keinen bestimmten Schmelzpunkt zu besitzen, sondern erweicht allmählich zwischen 40—50°. Man erhält aus demselben durch Behandlung mit

---

[1]) Inaug.-Diss. Göttingen, 1875, 19.
[2]) Ann. Chem. 180, 98.
[3]) Ann. Chem. 156, 811.

kohlensaurem Ammoniak und oft wiederholtes Umkrystallisiren des Produkts das Amid $C_6H_3Br.NO_2.SO_2.NH_2$ in der Form hellgelber, glimmerartiger Blättchen, die bei 176—177° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich.

Die zum Vergleich dienende Goslich'sche Bromnitrobenzolsulfosäure ward nach der Angabe des genannten Chemikers durch Behandlung des parabrombenzolsulfosauren Baryums mit Salpetersäure und Vertreibung des Ueberschusses letzterer auf dem Wasserbade dargestellt. Dabei liess sich die Bildung des Bromorthonitroparanitrobenzols, welches an seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Schmelzpunkt (69.5°) und der Stickstoffbestimmung erkannt ward, beobachten. Eine bessere Methode zur Darstellung dieser Säure ist folgende: Zwei Theile eines Gemisches gleicher Theile krystallisirter Pyroschwefelsäure und concentrirter Schwefelsäure werden einem Theil Brombenzol allmählich zugefügt; sobald ein Tropfen der Mischung keine Trübung mehr mit Wasser giebt, setzt man 2 Th. Baryumnitrats zu und lässt auf dem Wasserbade die überschüssige Salpetersäure grösstentheils entweichen. Nach Abkühlung und Ei giessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser, sättigt man mit Baryumcarbonat und lässt das Baryumsalz auskrystallisiren. Die Ausbeute steht der theoretischen nur wenig nach.

Sämmtliche Salze sind mit denjenigen der aus Orthobromnitrobenzol dargestellten Säure identisch.

Kaliumsalz (wasserfrei), 100 Th. der bei 15° gesättigten Lösung enthielten 975 Th. Salz (Mittel zweier Versuche).

Baryumsalz, $(C_6H_3Br.NO_2.SO_3)_2Ba + H_2O$. (Nach Goslich soll dieses Salz $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten.)

	Berechnet	Gefunden
Ba	19.60	19.66 pCt.
H_2O	2.51	2.52 -
N	3.91	4.23 -

100 Th. Lösung enthielten bei 15° 1.687 Th. Salz
100 - - - - 9° 1.44 - - (nach Goslich).

Zinksalz. Identisch mit dem oben beschriebenen.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.45	5.10 pCt.

wie ebenfalls das:

Kupfersalz, $(C_6H_3BrNO_2SO_3)_2Cu + 9\frac{1}{2}H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	21.47	21.53 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Cu (in dem entwässerten Salz)	10.14	10.06 pCt.

Das Chlorid und das Amid (Schmp. 176°, nach Goslich 177°) stimmen auch mit den vorigen überein.

Die Darstellungsweise und die Identität beider Säuren, sowie die oben erwähnte Bildung von 1. 2. 4. Bromdinitrobenzol führen zur Formel: $C_6H_3\overset{1.}{Br}(\overset{2.}{NO_2})(\overset{4.}{SO_3}H)$.

Uebrigens hat schon Goslich [1]) seine Säure in Metamidobenzolsulfonsäure übergeführt.

---

497. M. Schmoeger: Nachtrag zu meiner Mittheilung „Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers“ in diesen Berichten XIII, S. 1915.

(Eingegangen am 19. November.)

Herr Professor E. O. Erdmann theilt mir brieflich mit, „dass er bereits im Jahre 1856 diese Erscheinung beobachtet und zur Kenntniss der physikalischen Gesellschaft durch einen Vortrag am 9. Januar 1857 gebracht habe. Er werde seine darauf bezüglichen Untersuchungen nun veröffentlichen, losgelöst von den anderen Erörterungen u. s. w.“ In einem *postscriptum* fährt er dann fort: „Für den Fall, dass Ihnen „die Fortschritte der Physik“, Jahrgang 1855, pag. XIII nicht zur Hand sind, lasse ich den Titel meiner Originaluntersuchung abschriftlich folgen: Ueber die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens des Stärkezuckers, Milchzuckers und dessen Ableitungskörper, mit besonderer Hervorhebung des Umstandes, dass einer dieser Ableitungskörper zuerst ein niedriges Drehungsvermögen besitzt, welches sich nach und nach in ein höheres und dann constantes verwandelt.“

An dem von Herrn Professor Erdmann angeführten Orte steht nun allerdings unter dem Verzeichniss der Titel der von den Mitgliedern der physikalischen Gesellschaft zu Berlin in der Sitzung der Gesellschaft vorgetragenen Originaluntersuchungen, bei 1857, 9. Januar, der von Hrn. Professor Erdmann angegebene Titel. Ein, wenn auch nur kurzes Referat über diesen Vortrag oder eine sonstige Veröffentlichung des Hrn. Professor Erdmann über dessen Inhalt steht aber weder am angegebenen Orte, noch habe ich sonst in der mir zugängigen Literatur etwas hierauf Bezügliches finden können. Herr Professor Erdmann macht mich auch selbst in seinem Briefe auf keine solche Publikation aufmerksam, sondern sagt im Gegentheil „er werde seine darauf bezüglichen Untersuchungen nun veröffentlichen“. Noch möcht ich hervorheben, dass in dem ausführlichen Handbuche von Landolt „Das optische Drehungsvermögen organischer Sub-

---

[1]) loc. cit.

stanzen“ nicht ein Wort davon steht, dass Hr. Professor Erdmann oder sonst Jemand eine Erscheinung beobachtet hat, wie ich sie unter dem Namen der Halbrotation in meiner angezogenen Mittheilung beschrieben habe.

Ich war also wohl berechtigt, die Halbrotation als „eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers“ zu bezeichnen.

Ich weiss auch jetzt noch nicht, wie weit die von Hrn. Professor Erdmann gemachten Beobachtungen mit den meinigen übereinstimmen, würde mir aber von der Veröffentlichung meiner Arbeit das Thema seines oben erwähnten Vortrages bekannt gewesen sein, so würde ich ja gewiss nicht unterlassen haben in der Literaturangabe das Nöthige zu erwähnen.

Soviel wird mir Hr. Professor Erdmann wohl zugeben, dass ich erstlich meine Untersuchungen unabhängig von den seinigen gemacht habe und dass ich zweitens die meinigen veröffentlicht habe, während er dies mit seinen vor fast einem Vierteljahrhundert angestellten Untersuchungen bis jetzt nicht gethan hat.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit zu meiner Mittheilung noch nachtragen, dass wenn ich auf S. 1915 sagte: „Ich konnte mir dies nicht anders erklären, als dass in den heissen Lösungen der Milchzucker als wasserfreier Milchzucker vorhanden ist, wie dies Hesse gelegentlich seiner Versuche über Birotation schon ausgesprochen hat“, hier ein Irrthum untergelaufen ist, indem Hesse (Liebig's Ann. der Chem. 176, S. 98 und 102) sich dahin ausspricht, dass in den heiss bereiteten Lösungen der Birotation zeigenden Zuckerarten, der Zucker wohl im amorphen nicht aber im wasserfreien Zustande vorhanden ist. —

Um jeden Zweifel daran zu beseitigen, dass in den Halbrotation gezeigt habenden Lösungen, nachdem die Drehung constant geworden ist, derselbe Milchzucker enthalten ist, wie in den heiss bereiteten Lösungen des normalen krystallisirten Milchzuckers, führe ich noch folgenden Versuch an.

Milchzuckerlösung, die Halbrotation gezeigt hatte, also auf die von mir beschriebene Weise hergestellt war, wurde zur Krystallisation eingedampft. Beim Stehen der concentrirten Lösung schieden sich die bekannten Krystallkrusten des Milchzuckers ab. Auch die durch Stehen an der Luft bei Zimmertemperatur eingetrocknete Mutterlauge hinterliess nur eine solche feste Krystallkruste.

Der so erhaltene Zucker, in seinem Aussehen also vollständig dem Milchzucker gleichend, zeigte Birotation, und waren die sowohl für die doppelte als für die constante Drehung gefundenen Werthe diejenigen, welche dem Milchzucker zukommen.

I. Der fein gepulverte Zucker wird mit Wasser geschüttelt, die Lösung filtrirt und rasch in den Polarisationsapparat von Jellet Corny gebracht.

α (100 mm-Rohr) ist im Anfang = 13.24, nach 24 Stunden = 8.44 Ventzke'sche Grade. Die beiden Drehungswinkel stehen im Verhältniss von 7.8 : 5.

d_4^{20} war für diese Lösung = 1.0192. Diesem specifischen Gewicht entspricht p = 5.5, und für diesen Procentgehalt berechnet sich, wenn $[\alpha]_D = 52.5^0$ ist, α (100 mm-Rohr) = 8.5 Grad Ventzke, 8.4 sind aber gefunden worden.

II. Für eine zweite Lösung war: $d_4^{20} = 1.0255$, p = 7.0693, für die constante Drehung α (100 mm-Rohr) = 11.07 Ventzke = 3.82^0. Aus diesen Werthen berechnet sich $[\alpha]_D = 52.76^0$.

Proskau, Milchwirthschaftliches Institut, am 18. November 1880.

---

498. A. Danilewsky: Ueber ein neues krystallisirtes Spaltungsprodukt der Eiweisskörper.

(Eingegangen am 22. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Tyrosin ist seit langer Zeit als Spaltungsprodukt der Eiweisskörper bekannt. Von Hrn. W. Kühne wurde es bei tiefeingreifender Veränderung dieser Stoffe durch Pankreasferment in grosser Menge erhalten. Nach den weiter unten beschriebenen Beobachtungen scheint es aber nicht ein primäres, sondern ein secundäres Zersetzungsprodukt zu sein. Bei der Einwirkung des Pankreasferments auf Pepton entsteht bei fortgesetzter und nicht zu energischer Wirkung ein neuer krystallinischer Körper von complicirterer Zusammensetzung, in dessen Molekül Tyrosin eine der Atomgruppen ausmacht.

Die Gewinnung dieses neuen Spaltungsprodukts erfordert ein strenges Einhalten einiger Bedingungen, da eine zu energische Fermentwirkung ihn weiter zersetzt. Die Bildung aus Pepton erfolgt sowohl in neutraler wie in schwach saurer Lösung.

Folgende Vorsichtsmaassregeln sind bei der Darstellung zu beobachten:

1) Man muss möglichst wenig Ferment anwenden. Auf 100 g fast trockene Eiweisskörper genügen 10—15 cbm der Glycerinpankreatinlösung wie sie von H. Sittel in Heidelberg geliefert wird.

2) Die Peptonisation eines Eiweisskörpers kann bei alkalischer Reaktion beginnen. Die angewandte Alkalimenge darf aber nur so gross sein, dass die gebildeten sauren Peptone sie übersättigen.

3) Die Spaltung der Peptone muss bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden. Hat man die Peptonisation bei etwa 35° begonnen, so muss man die Flüssigkeit bis auf 10—15° sich abkühlen lassen, sowie alles Eiweiss peptonisirt ist.

4) Die Dauer des Versuchs hat keinen wesentlichen Einfluss. Ich habe die Spaltungswirkung gewöhnlich zwei bis fünf Tage bei 10—15° dauern lassen, so dass noch keine Indolreaktion mit Salpetersäure zu erkennen ist. So wie Indol als weiteres Zersetzungsprodukt auftritt wird die Ausbeute an dem neuen Körper immer kleiner. Ist neben dem Auftreten von Indol auch die saure Reaktion der Flüssigkeit verschwunden, so sind nur noch Spuren oder gar nichts mehr von demselben zu finden.

Der neue Körper wird in folgender Weise aus der Flüssigkeit isolirt. Letztere wird filtrirt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit etwas Alkohol versetzt und stehen gelassen. Hat sich der neue Körper gebildet, so scheidet er sich manchmal sofort, zuweilen nach einiger Zeit in weisslichen Körnern oder Krusten aus. Man wäscht ihn auf dem Filter zuerst mit 30 pCt. Alkohol und dann mit kaltem Wasser aus. Hierbei gehen peptonartige Substanzen, Salze und gleichzeitig entstandenes Leucin in Lösung.

Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand wiederholt mit 30—50procentigem Alkohol siedend ausgezogen und heiss filtrirt. Die Filtrate werden stark bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft. Diese Operation wird einige Mal wiederholt.

Ich habe den Körper aus Eieralbumin, Kasein, Blutfibrin, Syntonin erhalten.

Der reine Körper löst sich äusserst wenig in kaltem Wasser, gar nicht in kaltem Alkohol und Aether. Heisses Wasser und heisser, verdünnter Alkohol lösen ihn, aber nicht sehr reichlich.

Aus diesen Lösungen scheidet er sich beim Erkalten nur zum kleinsten Theil wieder aus. Man muss sie zum Krystallisiren stark einengen und erhält dann eine weisse, kreideartige Masse, welche aus mikroskopischen Prismen besteht, die büschelförmig oder sternförmig verwachsen sind. Aus nicht zu concentrirten Lösungen erhalten, bildet er einen voluminösen Filz feiner, langer, mikroskopischer Nadeln, welche Krystallgruppen bilden, die denen des Tyrosins vollständig ähnlich sind.

Der neue Körper zeigt einerseits die Reaktionen des Tyrosins, andererseits diejenigen des Inosits. Alle Farbenreaktionen, welche zur Erkennung des Tyrosins dienen, treten genau bei demselben auf. Vom Tyrosin unterscheidet es sich durch folgendes Verhalten. Beim vorsichtigen Erhitzen tritt zuletzt ein Geruch auf, wie ihn die Kohlenhydrate beim Verbrennen liefern. Erwärmt man einige Körnchen des neuen Spaltungsprodukts mit einigen Tropfen concentrirter Salpeter-

säure bis fast zur Trockne, fügt etwas ziemlich concentrirte Chlorcalciumlösung und ein wenig Ammoniak hinzu und dampft vorsichtig über freier Flamme bis zur Trockne, so erscheint die nach Scherer für Inosit so charakteristische, rosenrothe Farbe. Da aber die braunrothe Farbe des Tyrosins diese Reaktion etwas beeinträchtigt, so ist es nothwendig etwas mehr Chlorcalcium zuzufügen, als bei freiem Inosit erforderlich ist. Zum schärferen Hervortreten der Reaktion lässt man nach dem Eintrocknen die Masse durch Wasserdampf aufweichen und dampft sie nochmals vorsichtig zur Trockne.

Vom Tyrosin und Inosit unterscheidet sich der neue Körper durch eine geringere Beständigkeit bei längerem Erhitzen mit Wasser. Es entstehen auch bei sorgfältigster gereinigter Substanz bei anhaltendem und starkem Kochen, braungefärbte Körper, welche sich beim Abdampfen, besonders an den Rändern, absetzen.

Das zu folgenden Analysen dienende Material war durch fraktionirtes Ausziehen des Rohmaterials erhalten worden. Alle Fraktionen enthielten sehr geringe Mengen wesentlich aus phosphorsaurem Calcium bestehende Aschen, welche auch bei wiederholtem Reinigen nicht zu entfernen waren. Dasselbe betrug meist 0.5 pCt. und nur Fraktion I. enthielt 1.5 pCt. Die Analysen zeigen aber nach Abzug der Asche so gute Uebereinstimmung, dass man sie zweifellos zur Berechnung einer Formel benutzen kann.

Die Substanz wurde bei 100—105° getrocknet.

	Fraktion					
	I.	II.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	58.06	58.22	58.02	—	57.80	58.02
H	6.21	6.17	6.20	—	6.23	6.20
N	6.51		—	6.49	—	6.50.

Die fraktionirte Krystallisation III. war verloren gegangen.

Diesen Analysen entspricht am besten die Formel $C_{21}H_{36}N_2O_8$.

	Berechnet
C	58.06
H	6.00
N	6.45
O	29.49
	100.00.

Nimmt man gestützt auf obige Reaktionen an, dass in dem neuen Körper sowohl die dem Tyrosin als die dem Inosit entsprechenden Atomgruppen enthalten sind, welche unter Austritt eines Moleküls Wasser verbunden sind, so würde der neue Körper noch eine dritte Atomgruppe enthalten müssen.

$$\underset{\text{Tyrosin.}}{C_9H_{11}NO_3} + \underset{\text{Inosit.}}{C_6H_{12}O_6} = C_{15}H_{21}NO_8 + H_2O.$$

Es würde sich also eine Differenz von C_6H_5N ergeben, was zur Vermuthung führt, dass der ursprüngliche Körper noch eine aromatische Gruppe enthält. Es könnte dies der Formel nach Amidophenol sein, welches ebenfalls unter Wasseraustritt mit den beiden anderen Bestandtheilen vereinigt ist

$$\underset{\text{Tyrosin}}{C_9H_{11}NO_3} + \underset{\text{Inosit}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Amidophenol}}{C_6H_7NO} = C_{21}H_{26}N_2O_8 + 2H_2O\,.$$

Um weiteres Material zur Entscheidung der Frage zu erhalten, ob diese Auffassung gerechtfertigt ist, habe ich die Zersetzung der neuen Verbindung untersucht. Diese noch nicht zu vollkommenem Abschluss gekommenen Versuche haben vorläufig folgende Resultate ergeben.

Die Verbindung, $C_{21}H_{26}N_2O_8$, wurde mit verdünnter Schwefelsäure (5—20 pCt.) während 20—30 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt übersättigt und Niederschlag und Lösung bis zu einem dicken Brei eingedampft. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser wurde eine kleine Menge einer Verbindung erhalten, welche nach dem Krystallisiren aus heissem Alkohol die Tyrosin- und Inosit-Reaktion zeigt. Die Analyse beweist aber, dass sie weniger Kohlenstoff wie die ursprüngliche Substanz besitzt.

C	51.44 pCt.
H	6.38 -

Die Zahlen nähern sich der Formel, $C_{15}H_{21}NO_8$, die einer aus Tyrosin und Inosit unter Austritt von 1 Molekül Wasser gebildeten Verbindung entspricht.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}NO_8$
C	52.47 pCt.
H	6.12 -

Kochendes Wasser zieht aus obigem Brei die nicht veränderte, ursprüngliche Substanz, gemengt mit dem eben erwähnten Zersetzungsprodukt, aus, der sich durch Krystallisation nur annähernd trennen liess. Ein Theil gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{21}H_{26}N_2O_8$ entsprechen; ein anderer Theil folgende Werthe:

C	54.40 pCt.
H	6.44 -

Nachdem, wie oben erwähnt, mit Wasser ausgezogen war, wurde der Rückstand mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdampfen der so erhaltenen Flüssigkeit blieb eine trübe wässerige Lösung zurück, aus der sich zuerst ölige Tröpfchen ausschieden, die beim Erkalten einen krystallinischen Habitus annahmen. Ich habe ihn bisher nicht analysiren können, aber con-

statirt, dass er mit Salzsäure und Platinchlorid eine gute krystallisirende Verbindung bildet. Vermuthlich liegt hier der dritte Bestandtheil oder Derivate desselben vor.

Die fernere Untersuchung, mit der ich beschäftigt bin, wird hoffentlich einen näheren Einblick in die Constitution der erwähnten Körper gestatten.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

499. E. Lippmann und R. Lange: Ueber Condensation tertiärer Basen mittelst Stickoxyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.]

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. November.)

Die Einwirkung von Stickoxyd auf organische Körper verläuft träge, wenn man mit grösseren Mengen Substanz arbeitet, da erst nach Tagen, Wochen ein Theil verändert wird. Wir studirten zunächst die Einwirkung auf primäre Basen, wie Anilin, Toluidin, wobei Stickoxyd ähnlich wie salpetrige Säure zu wirken scheint. Als Stickoxyd in die salzsaure Lösung des Anilins geleitet wurde, schieden sich stahlblaue Nadeln ab, wahrscheinlich das Chlorhydrat des Amidoazobenzols, bei geringerer Concentration hingegen entsteht die letztere Base, gelbe Nadeln, die durch Salzsäure cochenillroth gefärbt werden, welche den Schmelzpunkt von 127° C. zeigen. Erwärmt man die Lösung, welche noch viel unverändertes Chlorhydrat enthält, auf 100° C., so entsteht ein blauer Farbstoff, vielleicht Azodiphenylblau, dessen Untersuchung noch im Gange ist. Vollkommen verschieden von jener der salpetrigen Säure verläuft die Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Basen; während letztere, wie Baeyer und seine Schüler gefunden haben, Nitrosoverbindungen bilden, ist dies, wie unsere Versuche darthun, und wie man wohl a priori zu denken berechtigt war, beim Stickoxyd nicht der Fall. Das zu unseren Versuchen benutzte Dimethylanilin wurde uns im Zustande grosser Reinheit von C. F. A. Kahlbaum geliefert, destillirt war es vollkommen frei von Anilin und enthielt nur Spuren von Methylanilin; ob nun dieses die Reaktion entscheidend beeinflusst, wurde durch einen vergleichenden Versuch entschieden. Es wurde nämlich aus Acetanilid durch successive Behandlung mit Natrium und Jodmethyl und nachheriges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge chemisch reines Dimethylanilin dargestellt [1]). Dies so hergestellte Präparat gab, mit Stickoxyd

[1]) Hepp, diese Berichte X, 327.

behandelt, ein vollkommen analoges Resultat wie die von Kahlbaum bezogene Theerbase.

Das aus Kupfer und Salpetersäure dargestellte Stickoxyd enthält bekanntlich kleine Mengen Stickoxydul beigemengt; es wurde nun durch mehrere Tage dauernde Versuche constatirt, dass diese Verunreinigung ohne jede Einwirkung auf unsere Substanz ist. Ferner wurden Lösungen von Stickoxydgas in Eisenvitriol erwärmt; das so entwickelte, chemisch reine Stickoxyd erwies sich vollkommen gleichwirkend gegenüber dem aus Kupfer und Salpetersäure dargestellten. Endlich musste die Frage in Betracht gezogen werden, ob nicht die beim Oeffnen der Apparate durch Sauerstoffabsorption entstehende Untersalpetersäure — da die Versuche oft Wochen hindurch fortgesetzt wurden — jene Veränderung bewirke, die wir dem Stickoxyd zuschrieben. Es wurde nun in einer Reihe von Versuchen constatirt, dass die durch Erhitzen von salpetersaurem Blei bereitete Untersalpetersäure Dimethylanilin verkohlt, während bei Gegenwart von Lösungsmitteln die Reaktion zwar gemässigt werden kann, aber doch verschiedene Produkte liefert, als bei Einwirkung des Stickoxyds. Schliesslich versuchten wir Untersalpetersäure im Entstehungszustand auf Dimethylanilin einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke wurden Flaschen mit Stickoxyd gefüllt, eine alkoholische oder essigsaure Lösung der Base zugesetzt und nun durch langsames Oeffnen des Korkes Luft zugelassen: hier hat man den Luftzutritt vollkommen in seiner Gewalt, trotzdem tritt partielle Verharzung ein.

Es wurden 500 g der Base in 510 g Alkohol (abs.) gelöst und Stickoxyd vier bis fünf Tage ohne Unterbrechung in der Kälte eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich Anfangs grün unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure, später, nach sechs bis zehn Tagen, roth, nach zwölf Tagen hatten sich ziegelrothe Nadeln ausgeschieden, von welchen man 5 bis 10 pCt. der angewendeten Menge der Base erhielt. Nach fortgesetztem Einleiten während drei bis vier Wochen bildet sich ein violetter Farbstoff und weisse, glänzende Blättchen, deren Bildung und Zunahme gleichzeitig erfolgt.

Ziegelrothe Krystalle. Dies erste Produkt der Einwirkung von Stickoxyd ist im Wasser nicht, wohl aber in geringer Menge in Aether, Alkohol, in ausgezeichneter Weise aber in siedendem Benzol löslich. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei 266° C., hierbei färbt sich diese grün, bleibt aber unzersetzt. In Eisessig lösen sich die Nadeln mit intensiv grüner Farbe, durch Zusatz von Wasser werden hieraus die ursprünglichen, rothen Krystalle gefällt; in Salzsäure löst sich die Substanz mit schön purpurrother Färbung. Das salzsaure Salz, sowie die übrigen Salze sind wenig beständig, schon beim Eindampfen werden dieselben zersetzt. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid geben sie carminrothe Niederschläge, die nicht unverändert aus-

gewaschen werden können, gleichgültig, ob dies mit Wasser oder Alkohol geschieht. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde zur Reinigung in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt, wobei die sie begleitenden, weissen Blättchen gelöst bleiben, dann in Salzsäure gelöst, mit Soda gefällt und endlich sechs bis acht Mal aus chemisch reinem Benzol umkrystallisirt. Sämmtliche Elementaranalysen wurden im Bajonnettrohr ausgeführt.

I. 0.1245 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.3307 g CO_2 und 0.0931 g H_2O.

II. 0.2327 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.6169 g CO_2 und 0.1684 g H_2O.

III. 0.1836 g, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt, 0.4862 g CO_2 und 0.146 g H_2O.

IV. 0.2536 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.6732 g CO_2 und 0.1912 g H_2O.

1) 0.0782 g gaben bei 10° C. und 740 mm $13\frac{4}{10}$ ccm Stickstoff.

2) 0.0908 g Substanz gaben bei 15° C. und 755 mm 15 ccm Stickstoff.

3) 0.1582 g gaben bei 10° C. und 755 mm $26\frac{8}{10}$ ccm Stickstoff.

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_{13}N_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	72.44	72 301	72.26	72.4	72.97 pCt.
H	8.305	8.04	8.82	8.37	8.10 -
N	19.83	19.8	20.1	—	18.92 -

Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Dimethylanilin erfolgt sehr wahrscheinlich:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle N + 5\,NO = C_6H_6O + CO_2 + 5\,N + 2\,H_2O$$

$$+ \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle N = N \equiv CH.$$

Ob nun hier eine Azoverbindung, oder ein Amidin von etwa folgender Struktur $CH<^{C_6H_5N}_{(CH_3)_2N}$ vorliegt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Durch Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi erhält man eine weisse, krystallinische, gut charakterisirte Substanz, die, mit Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, Platin- und Eisenchlorid versetzt, bemerkenswerthe Farbenreaktionen zeigt wie die Hydrazoverbindungen. Die alkalische Lösung des Reduktionsproduktes reducirt Fehling'sche Lösung.

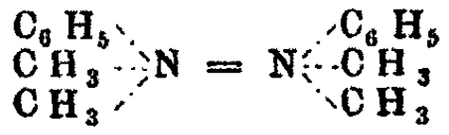
Tetramethyldiphenyldiamin. Diese Base, welche polymer mit dem Dimethylanilin ist, bildet weisse Blättchen, welche schönen Perlmutterglanz zeigen und bei 173° C. zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen. Dieselben bilden mit Säuren lösliche Salze, mit Ammoniak oder Alkalien werden sie aus der ursprünglichen Flüssigkeit mit noch anhaftendem Farbstoff gefällt. Zur Trennung wird der ausgefällte Niederschlag in Essigsäure gelöst, gefällt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt; an der Luft bläut sich die Base, ihr salzsaures Salz wird an der Luft grünblau.

I. 0.1782 g Substanz gaben, mit CuO im Bajonnettrohr verbrannt, 0.5159 g CO_2 und 0.1492 g H_2O.
II. 0.1326 g gaben u. s. w. 0.3854 g CO_2 und 0.1132 g H_2O.
III. 0.1312 g gaben u. s. w. 0.3822 g CO_2 und 0.108 g H_2O.

1) 0.1894 g gaben bei 18° C. und 747 mm 19.7 ccm N.
2) 0.1534 g gaben bei 19° C. und 748 mm 17.4 ccm N.
3) 0.1926 g gaben bei 10° C. und 751 mm 18.5 ccm N.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_6H_5(CH_3)_2N$
C	78.95	79.26	79.45	79.33 pCt.
H	9.3	9.02	9.14	9.09 -
N	11.79	12.12	11.32	11.57 -

Es liegt also jedenfalls ein Polymeres des Dimethylanilins vor, vielleicht



Bestätigt wird diese Ansicht durch die Analyse des Platindoppelsalzes. Dasselbe bildet sich, wenn eine wässrige Lösung der Substanz mit Salzsäure versetzt und mit Platinchlorid gefällt wird; es ist krystallinisch weiss und kann unter Umständen in Nädelchen erhalten werden. Dieselben sind in kaltem Wasser unlöslich und werden von Alkohol wie von andern organischen Substanzen reducirt. Der nach der Fällung erhaltene Niederschlag wurde auf ein Glaswollfilter gebracht, rasch gewaschen und im Vacuum getrocknet, da er sich sonst an der Luft blau färbt.

I. 0.3432 g gaben geglüht 0.0966 g Platin.
II. 0.2024 g gaben geglüht 0.0576 g Platin.
III. 0.1766 g gaben geglüht 0.0496 g Platin.
IV. 0.2806 g gaben geglüht 0.0788 g Platin.

1) 0.1432 g gaben 0.208 g AgCl.
2) 0.1296 g gaben 0.188 g AgCl.
3) 0.2634 g gaben 0.266 g CO_2 und 0.0942 g H_2O.

	Gefunden				Berechnet für $\left[\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!N\right]2 + 3\,HCl + PtCl_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	27.6	—	—	—	27.8 pCt.
H	3.9	—	—	—	3.6 -
Cl	35.8	35.79	—	—	35.98 -
Pt	28.14	28.15	28.09	28.1	28.53 -

Das Chlorhydrat der Base ist, wie schon oben erwähnt ist, eine grünblaue, krystallinische Substanz, deren Lösung beim Eindampfen Salzsäure verliert.

0.363 g gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0.337 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!N\right]2(H\,Cl)_2$
Cl	22.93	22.60 pCt.

Violetter Farbstoff. Derselbe bildet sich immer neben Tetramethyldiphenyldiamin als Hauptprodukt der Reaktion. Man destillirt den Alkohol sorgfältig ab, schüttelt den Rückstand, der theils unverändertes, theils verändertes Dimethylanilin enthält, mit Benzol, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt erscheint. Der nun als zähe Masse zurückbleibende Farbstoff wird zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und hierzu so lange käufliches Benzol hinzugefügt, bis die Lösung sich trübt. Nach 24 Stunden erhält man bereits grüne Nadeln vom bekannten Ausseben der Anilinfarbstoffe. Der grössere Theil scheidet sich aus der Lösung, wenn diese auf dem Wasserbade eingeengt wird; die Mutterlauge derselben ist gelb, von Unreinlichkeiten gefärbt. Der so erhaltene Farbstoff schmilzt nicht mehr wie Anfangs unter Wasser, ist in demselben löslich und kann hieraus umkrystallisirt werden. In seinem Verhalten zeigt dieser Farbstoff grosse Aehnlichkeit mit dem von A. W. Hofmann ausführlich untersuchten Methylchlorhydrat [1]) des trimethylirten Rosanilins, welches durch Oxydation des Dimethylanilins mit Kupfernitrat und Kochsalz erhalten werden kann. Der erstere unterscheidet sich durch seine vollkommene Unlöslichkeit in einer Schwefelleberlösung, von 1.16 spec. Gewicht von dem Violet de Paris, da dieses unverändert gelöst wird.

Das Jodhydrat der Base ist im Wasser unlöslich, aber nicht krystallinisch, auch werden ihre Salze durch Ammoniak wie durch Aetzalkalien zersetzt.

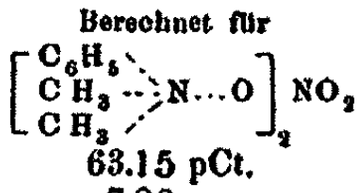
I. 0.1311 g gaben, im Bajonnettrohr mit CuO verbrannt, 0.301 g CO_2 und 0.0909 g H_2O.

II. 0.1497 g gaben 0.3453 g CO_2 und 0.102 g H_2O.

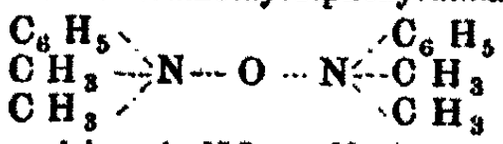
---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte VI, 852.

1) 0.1852 g gaben bei 16° C. und 750 mm Druck 23 ccm N.
2) 0.2166 g gaben bei 16° C. und 749 mm Druck 26.5 ccm N.
3) 0.1744 g gaben bei 18° C. und 748 mm Druck 21.8 ccm N.
4) 0.3484 g gaben bei 12° C. und 736 mm Druck 41.6 ccm N.

	Gefunden				Berechnet für 
	I.	II.	III.	IV.	
C	62.61	62.9	—	—	63.15 pCt.
H	7.704	7.43	—	—	7.23 -
N	14.4	14.3	14.23	13.72	13.81 -

Durch Oxydation des Tetramethyldiphenyldiamins entsteht zunächst



und dieses verbindet sich mit NO_2. Nach erfolgter Zerstörung des Farbstoffes mittels einer wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Natron, oder nach dem Behandeln mit concentrirter Kalilauge in der Wärme konnte die Nitrogruppe mittels Eisenvitriol leicht nachgewiesen werden. Es lag nun nahe zu versuchen, ob nicht das Tetramethyldiphenyldiamin durch Oxydation in den blauen Farbstoff übergeführt werden könne; dies geschieht bereits in der Kälte, wenn man eine essigsaure Lösung der Base mit Kaliumbichromat versetzt.

Versuche, welche angestellt werden sollen, um Einblick in die Constitution der hier beschriebenen Verbindungen zu gewinnen, behalten wir uns vor; ebenso die Verallgemeinerung der Reaktion auf andere tertiäre Basen, Amine, Phenole, Alkaloide u. s. w.

Wien, den 22. November 1880.

---

500. Otto Pettersson: Lothar Meyer und die neueste Entdeckung in der Physik.

[Universitätslaboratorium zu Upsala, 5. Oktober 1880.]

(Eingegangen am 8. November.)

In diesen Berichten XIII, 1831 hat L. Meyer einen Aufsatz über „Verdampfung und Schmelzung“ veröffentlicht, worin er das Fundamentalexperiment und das Gesetz von Carnelley[1]) kritisch bespricht. Leider hat er dabei das Letztere in einer Art abgeändert, welche durchaus unvereinbar ist mit dem Begriffe des kritischen Druckes und auf einem Missverständniss der wirklichen Bedeutung und Tragweite der Versuche des Englischen Forschers beruhen muss. L. Meyer äussert darüber Folgendes:

---

[1]) Siehe „Nature“, 8. Sept. 1880.

„In der von Hrn. Carnelley gegebenen Definition des kritischen Druckes fehlt die Angabe, dass der Druck des eigenen Dampfes der Substanz gemeint ist. Unter den gewöhnlichen Umständen wird allerdings auch der Druck eines anderen gasförmigen Stoffes z. B. der Luft ungefähr die gleiche Wirkung üben, weil er den an der Oberfläche des festen Körpers gebildeten Dampf verhindert so rasch zu entweichen, dass das dem Schmelzpunkt entsprechende Spannungsmaximum nicht eintritt. Denkt man sich aber den festen Körper in einen raschen Strom warmer Luft gebracht, so ist ersichtlich, dass er auch bei einem bedeutend erhöhten Druck nicht schmelzen wird, vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der Luft gross genug ist, um soviel oder noch mehr Dampf fortzuführen, als durch die zugeführte Wärme in gleicher Zeit gebildet werden kann. Bei dieser Anordnung des Experimentes wird es von dem Verhältnisse zwischen dem Drucke der Luft, ihrer Geschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr abhängen[1]), ob der feste Körper schmilzt oder nicht. Eine hinreichend grosse Geschwindigkeit der Luft wird bei jedem beliebigen Drucke die Schmelzung verhindern können.“

Hr. Lothar Meyer verwechselt hier zwei verschiedene Phänomene.

1. Substanzen, wie z. B. Eis, oder feste Kohlensäure können zufolge ihrer beträchtlichen latenten Wärme ziemlich lange bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in fester Form aufbewahrt werden[2]). Wenn man für die Entfernung der Kohlensäure- oder Wasserdämpfe sorgt, so verdampft die feste Kohlensäure oder das Eis, anscheinend ohne zuerst in flüssige Form überzugehen. Dabei erhöht sich die Temperatur der starren Substanzen gar nicht über ihren normalen Schmelzpunkt, die zugeführte Wärme wird nicht zur Temperatursteigerung, sondern zur Schmelzung des Eises oder der Kohlensäure angewandt, und die gebildete Flüssigkeit wird in der trocknen resp. kohlensäurefreien Luft sofort vergast. Daher beobachtet man keine Schmelzung, und das Phänomen sieht aus wie eine wirkliche Sublimation. Eingedenk der Thatsache, dass Eis auch unter 0^0 eine kleine Dampfspannung besitzt, wobei man gezwungen ist anzunehmen, dass die Wassermoleküle[3]) direkt aus dem festen in den gasförmigen übergehen, leugne ich nicht, dass dies auch bei 0^0 der Fall sein kann; aber bei weitem der grösste Theil des Eises geht zuerst in den tropfbaren Zustand

---

[1]) Diese Cursivirung ist von mir.

[2]) Dagegen gelingt das nicht mit Substanzen, welche geringe Schmelzwärme besitzen. Das Quecksilber in der Thermometerkugel erstarrt leicht in einer guten Kältemischung von Chlorcalcium und Schnee, wird aber sogleich nach dem Herausziehen des Thermometers wieder flüssig.

[3]) Bei der Kohlensäure ist das vielleicht auch wirklich der Fall. Es fehlen bisher hinlängliche physische Data, um das sicher zu entscheiden.

über und verdampft danach sogleich in der trocknen und warmen umgebenden Luft. Wenn man durch einen Exsiccator, worin man Eis oder Kohlensäure eingelegt hat, einen Luftstrom von beliebiger Temperatur mit hinreichender Geschwindigkeit leitet, so würde man den Versuch so leiten können, dass keine Schmelzung eintritt, aber das Thermometer würde, möchte die Wärmezufuhr noch so gross sein, unveränderlich die Temperatur 0^0 im Eise und -79.5^0 in der Kohlensäure angeben, so lange es im Exsiccator überhaupt Eis oder Kohlensäure giebt. Das hat Hr. L. Meyer gemeint, und wenn seine Definition des kritischen Druckes einen physikalischen Sinn haben soll, so wird dieser Druck keine absolute, sondern eine relative Grösse haben, die von der Wärmezufuhr und der Temperatur der Umgebung abhängt. Wenn das Experiment von Carnelley nichts anderes wäre, als eine Abänderung des schon zum Ueberdrusse variirten Vorlesungsversuches, Eis in einer warmen Umgebung z. B in einem glühenden Tiegel zu erzeugen, oder eine Zeitlang zu erhalten, so wird dasselbe nichts weniger als lehrreich.

2. Es ist aber Hrn. Carnelley gelungen, nicht nur eine wirkliche Sublimation des Eises, sondern zugleich eine Erwärmung desselben weit über 0^0 zu bewirken. Dazu bedarf es aber mehr als den Wasserdampf schnell genug wegzuschaffen. Kritischer Druck einer Substanz ist nicht, wie Hr. Lothar Meyer meint, diejenige Spannung des eigenen Dampfes des Stoffes, sondern derjenige äussere Druck überhaupt (Gesammtdruck), worunter keine Wärmezufuhr im Stande ist, den starren Stoff zu schmelzen. In anderen Worten gesagt:

Kritischer Druck einer Substanz ist derjenige äussere Druck, bei welchem der Kochpunkt der flüssigen Substanz mit dem Schmelzpunkt des festen Stoffes zusammenfällt.

Folgerung I. Es giebt für jede Substanz nur einen einzigen solchen Druck. Denn wenn es einen kritischen Druck gäbe, wobei die Schmelztemperatur „t“ unterhalb des Siedepunkts „Θ“ der flüssigen läge, so würde bei erhöhter Wärmezufuhr der feste Körper die Tendenz haben seine Temperatur zu erhöhen. Da jedoch der Körper nicht über „t“ seinen Schmelzpunkt steigern kann, ohne dass der Druck „p“ sich verändert, so muss er schmelzen, wonach sich die Flüssigkeit auf Θ erwärmt und verdampft.

Folgerung II. Diejenige Temperatur, bei welcher Schmelz- und Kochpunkt zusammenfallen, könnte auch der absolute Sublimationspunkt des Körpers genannt werden [1]).

---

[1]) Die hier gegebenen Definitionen sind nur Variationen des einmal von Hrn. Carnelley ausgesprochenen Princips und sind nur als ein vorläufiger Versuch aufzufassen, die rechte Meinung desselben gegenüber den von Hrn. L. Meyer vor

Lothar Meyer charakterisirt den Versuch von Carnelley als „sehr lehrreich“. Das scheint mir ein Euphemismus zu sein. Ich möchte ihn sogar als in seiner Art epochemachend bezeichnen. Nicht darum, weil dadurch etwas geleistet ist, was der allgemeinen Erfahrung wunderbar und sogar paradox vorkommt, nämlich brennend heisses Eis zu bereiten, sondern weil Carnelley hier praktisch etwas ausgeführt, was die mechanische Theorie der Wärme übersehen hat [1]). Die Veränderung des Schmelzpunktes mit dem Druck wird durch die bekannte Formel:

$$\frac{dt}{dp} = -AT\frac{s-\sigma}{r}$$

berechnet. („r“ bedeutet hier die Schmelzwärme; s und σ die spec. Volumina der festen und flüssigen Substanz.) Der Differentialcoefficient „$\frac{dt}{dp}$“ bezeichnet die Tangente einer Curve, welche Mousson, W. Thomson u. A. für das Wasser zwischen den Drucken

$$p = 1 \text{ Atm. bis } p = 13000 \text{ Atm.}$$

untersucht haben. Das Resultat ergab constant

$$\frac{dt}{dp} = -0.0078^0 \text{ C.} \quad dp = 1 \text{ Atm.}$$

Man schloss daraus, dass diese Quantität auch zwischen $p = 1$ und $p = 0$ constant verbleiben und dass der höchste Schmelzpunkt, welcher dem Eise zukommen könnte, $= +0.0078^0$ C. sein würde. Carnelley hat entdeckt, dass die Curve zwischen $p = 1$ und $p = 0$ ganz anders aussieht, als man bisher geahnt hat, und diese Thatsache wird die Ideen, welche wir uns über den Einfluss von Druckverminderungen auf die physikalischen Eigenschaften der Körper gemacht haben, wesentlich reformiren [2]).

---

geschlagenen Aenderungen zu erläutern. Es ist das Vorrecht des Hrn. Carnelley, die endgüligen Begriffsbestimmungen festzustellen, welche aus seinen schönen Untersuchungen hervorgehen.

[1]) Ich setze natürlich voraus, dass die Referate richtig sind, wonach Hr. Carnelley wirklich „brennend heisses Eis“ dargestellt haben soll.

[2]) Die von L. Meyer angeführten Versuche enthalten wenig Neues. Wahrscheinlich haben die meisten Chemiker die Erfahrung gemacht, dass man solche Substanzen wie Jod und Naphtalin beliebig schmelzen oder sublimiren kann, je nachdem man den Druck variirt. Schon längst hatte ich selbst ähnliche Phänomene bei der selenigen Säure beobachtet. Allerdings habe ich dabei versäumt zu beobachten, ob dieselbe „klappernd tanzt und, wenn es ihre Form erlaubt, rotirt“; ich bin aber geneigt zu glauben, dass sie beides thut.

501. W. Ramsay: Ueber das Volumen von Natrium bei seinem Siedepunkt.

(Eingegangen am 17. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einige Atomvolumina.

Das von mir befolgte Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Natrium bei seinem Siedepunkt war wenig von dem verschieden, nach welchem das specifische Gewicht des Schwefels bei seinem Siedepunkt bestimmt war. Das Gefäss, welches das Natrium enthielt, war von Eisen und besass eine Form, welche dem im Journal of the Chemical Society, 1879, S. 471, beschriebenen Apparat in soweit ähnlich war, als die verschiedenen Eigenschaften von Eisen und Glas erlaubten.

Ein eiserner Topf wurde als Bad für den Natriumdampf benutzt. Nachdem das Röhrchen mit geschmolzenem Natrium gefüllt war, wurde es im Topf aufgehängt und ca. 20 g Natrium in den letzteren hinabgeworfen. Ein eiserner Deckel, durch welchen ein kleines Loch gebohrt worden war, war dicht auf dem Topf befestigt. Ein Feuer von Holzkohle wurde als Heizungsmittel gebraucht. Nachdem das Metall während etwa zehn Minuten in heftigem Sieden gewesen war und sein Dampf am Loche brannte, wurde der Deckel abgehoben und das noch rothglühende Röhrchen in hochsiedendes Paraffinöl geworfen. Sobald es kalt war, wurde es vom Oel befreit und gewogen.

Die Resultate sind folgende:

Inhalt des eisernen Rohrs	6.61 ccm
Gewicht des Natriums bei seinem eigenen Siedepunkt .	4.909 g
Specifisches Gewicht von Natrium bei seinem Siedepunkt	0.7414
Specifisches Volum (Reciprok des specifischen Gewichts)	1.3490
Specifisches Volum × Atomgewicht	31.0.

Diese Zahl giebt das Volum des flüssigen Natriums bei seinem Siedepunkt an, condensirbar von 11.163 Volumen gasförmiges Natrium, angenommen als gasförmig bei 0^0.

Dieses Resultat kann blos als approximativ betrachtet werden, da die Ausdehnung des Eisens, die Oxydation des Natriums und die Schwierigkeit, bei einer so hohen Temperatur zu arbeiten, einen gewissen Einfluss üben dürften. Diesen Versuchen nach scheint es, dass der Ausdehnungscoefficient des Natriums kein sehr hoher ist, da zwischen der gewöhnlichen Lufttemperatur und seinem Siedepunkt es sich blos von 1 bis 1.331 ausdehnt.

502. W. Ramsay: Ueber das Volumen von Brom bei seinem Siedepunkt.

(Eingegangen am 17. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vier Bestimmungen mittelst der im Journal of the chemical society, loc. cit. schon beschriebenen Methode gaben folgende Resultate:

	Specifisches Gewicht	Specifisches Volum	Atomvolum
1.	2.9503	0.3390	27.12
2.	2.9474	0.3393	27.14
3.	2.9483	0.3392	27.13
4.	2.9471	0.3393	27.15.

Durchschnittlich:

Specifisches Gewicht	2.9483
Specifisches Volum .	0.3392
Atomvolum . . .	27.135.

Das für diesen Versuch angewendete Brom wurde über starker Schwefelsäure und Mangansuperoxyd destillirt, um es von Wasser und Bromwasserstoffsäure zu befreien, und über Kaliumbromid, um etwa vorhandene Spuren von Chlor zu entfernen. Die erhaltene Zahl ist etwas grösser als die von Thorpe erhaltene, nämlich 26.74.

503. W. Ramsay u. Dr. Orme Masson: Ueber das Volumen von Phosphor bei seinem Siedepunkt.

(Eingegangen am 17. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Apparat war ähnlich dem, welchen der eine von uns zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Schwefels bei seinem Siedepunkt anwendete. Es wird daher nöthig sein, blos die Verschiedenheiten zu beschreiben.

Der Phosphor wurde in einem weiten Rohr geschmolzen, durch dessen Mündung trocknes Kohlensäureanhydrid langsam strömte, und die Kugel, welche mit einem durch den Kork angesetzten Glasrohr verbunden war, durch Saugen gefüllt. Nach dem Erkalten wurde es umgekehrt, um die zwei capillarischen Oeffnungen in die Höhe zu bringen. Der Phosphor wurde mittelst eines Sandbades zum Sieden gebracht. Das Sieden wurde unterbrochen, sobald flüssiger Phosphor aus dem Capillarröhrchen zu fliessen aufhörte, und die Kugel, deren Inhalt früher bestimmt worden war, nach Reinigung mit Schwefelkohlenstoff, kalt gewogen.

Das Mittel von vier Versuchen giebt folgende Resultate:

Specifisches Gewicht 1.4850
Specifisches Volum 0.6734
Specifisches Volum × Gewicht . 20.91;

mit einem möglichen Fehler von ± 0.3987 bezugs des Mittelresultates.

504. W. Ramsay: Theoretische Betrachtungen.

(Eingegangen am 17. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den vier Elementen, deren Volumina im freien Zustande beobachtet worden sind, sind die Volumina des Natriums und Phosphors in den vorhergehenden Aufsätzen zum ersten Mal veröffentlicht. Das des Broms wurde früher von Thorpe und Anderen bestimmt und stimmt befriedigend mit der hier gegebenen Zahl überein. Vergleicht man den von den Elementen in Verbindungen erfüllten Raum mit dem, welchen sie im freien Zustande einnehmen, so hat man folgende Tabelle:

	Frei	Gebunden
Br	27.135 pCt.	28.1.
S	21.60 -	22.6 u. 28.6.
P	20.91 -	25.3.
Na	31.0 -	(?).

Die von Thorpe für Brom erhaltenen Zahlen (Chem. Soc. Journ. 1880, 385) sind in $CHBr_3$, 29.0; in $POBrCl_2$, 28.7; in PBr_3, 27.7; in $CBrCl_3$, 29.4; in $C_2H_4Br_2$, 26.7 und in CH_2BrCl, 29. Das Mittelresultat wird in der vorstehenden Tabelle gegeben. Die Werthe des Schwefels in Verbindungen sind von Kopp angegeben. Ramsay (Chem. Soc. Journ. 1879, 471) fand dieselben Zahlen wie Kopp in CS_2, und 22.65 in S_2Cl_2, wenn Chlor als 22.8 angenommen wurde.

Der Werth von Phosphor in Verbindungen ist das Mittel von zehn Versuchen, deren Extreme 24.0 und 26.1 sind.

Der Werth des Natriums in Verbindungen ist bis jetzt nicht bestimmt worden.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass das Atomvolumen des Broms dasselbe ist, sei es gebunden oder frei, nämlich:

Frei	Gebunden
27.135.	28.10.

(Der Unterschied liegt zwischen den Grenzen von Versuchsfehlern.) Dies lässt sich wohl erwarten, denn die Halogene in Verbindungen haben blos ein Atomvolum. Betrachtet man den Schwefel, so merkt man, dass die Werthe im freien Zustande und in Verbindungen beinahe gleich sind, doch hat er einen niedrigeren Werth.

Der Stickstoff, welcher mit dem Phosphor so nahe verwandt ist, hat bekanntlich mindestens drei Atomvolumina resp. in Aminen, in Gliedern der Pyridinreihe und in Verbindung mit Kohlenstoff als Cyan oder Nitrilen, oder mit Sauerstoff in der Nitrogruppe. Man kann wohl auch annehmen, dass der Phosphor mehr als ein Volumen besitzt.

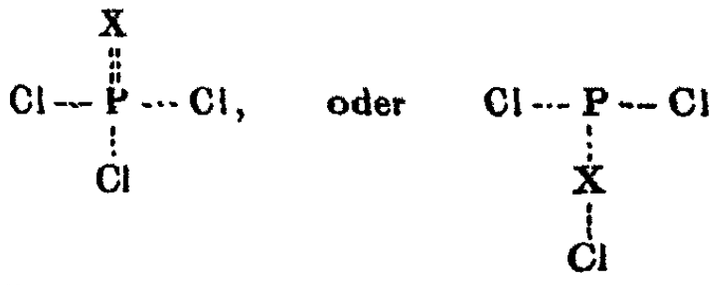
Der Werth des Phosphors ist aus den folgenden Bestimmungen von Pierre, Buff und Thorpe abgeleitet worden (Thorpe, Chem. Soc. Journ., loc. cit.):

1. PCl_3 93.3; P = 25.2; Cl = 22.7
2. PBr_3 108.3; P = 24.0; Br = 28.1
3. $PCl_2(C_2H_5O)$ 128.6; P = 25.9; Cl = 22.7

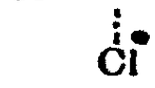
C, H und O mit den Kopp'schen Zahlen.

4. $POCl_3$ 101.4; P = 25.5, O = 7.8, Cl = 22.7.
5. $PSCl_3$ 116.1; P = 25.4, S = 22.6, Cl = 22.7.
6. $POBr_2Cl_2$ 107.4; P = 26.1, O = 7.8, Br = 28.1, Cl = 22.7.

Weshalb sollen Sauerstoff und Schwefel resp. die Werthe 7.8 und 22.6 in den letzten drei Verbindungen erhalten? Nach unserer Meinung kann der gleiche Werth dem Phosphor in allen seinen Verbindungen zugeschrieben werden. Allgemeinen Betrachtungen nach sollte Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid einen von den folgenden zwei Constitutionsformeln besitzen:



wo X Sauerstoff oder Schwefel repräsentirt. Dem Phosphortrichlorid kommt im Gegentheil blos die Strukturformel zu:



Giebt man dem $PXCl_3$ die zweite Formel, so bleibt Phosphor dreiwerthig und würde daher denselben Werth besitzen, wie im Phosphortrichlorid; nimmt man aber die erste Formel an, so wird Phosphor fünfwerthig. In diesem Fall ist es sehr wahrscheinlich, dass der Phosphor zwei Werthe besitzt, einen in den dem Phosphortrichlorid analogen Verbindungen und einen anderen in den Körpern, die dem Typus des Phosphorpentachlorids angehören. Dies ist um so wahrscheinlicher, da doppelt gebundener Sauerstoff den Werth 12.2 statt 7.8 wie in Hydroxyl- und ähnlichen Gruppen hat.

Nimmt man also an, dass die Formel X = PCl_3 die richtige ist, so lässt sich der Werth von Phosphor in folgender Weise berechnen.

4. Molekularvolum von $POCl_3$	101.4
Minus (O = 12.2 + Cl_3 = 68.5)	80.3
	21.1.
5. Molekularvolum von $PSCl_3$	116.1
Minus (S = 28.6 + Cl_3 = 68.1)	96.7
	19.4.
6. Molekularvolum von $POBrCl_2$	107.4
Minus (O = 12.2 + Cl_2 = 45.4 + Br = 28.1)	85.7
	21.7.

Im Mittel also 20.7.

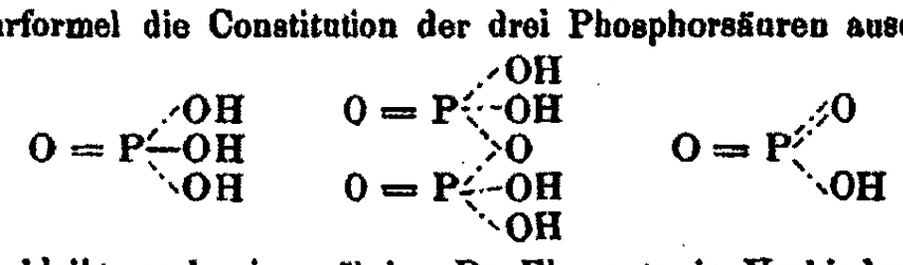
Vergleicht man nun dieses Resultat mit dem Volum des freien Phosphors, so sieht man, dass die zwei Zahlen identisch sind:

	Frei	Gebunden
Phosphor	20.9	20.7

Die Beweise, dass dieses Volum das richtige ist, sind: 1) dass eine viel grössere Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass Phosphoroxychlorid die Formel O = PCl_3, als $P(OCl)Cl_2$ besitzt, da es vom Pentachlorid mittelst einer direkten, einfachen Reaktion zu erhalten ist, 2) dass das Brom im freien Zustande denselben Werth besitzt wie im gebundenen, und dem Schwefel einer seiner gebundenen Werthe eigen ist, und 3) dass dieser Werth der niedrigere ist.

Es kann also als bestimmt angenommen werden, dass der Phosphor zwei Werthe besitzt, nämlich 20.8 in Verbindungen, wo er als fünfwerthig fungirt, sowie im freien Zustande, und 25.3 in seinem dreiwerthigen Charakter.

Da die Orthophosphorsäure sich direkt aus dem Phosphoroxychlorid darstellen lässt, muss man behaupten, dass untenstehende Strukturformel die Constitution der drei Phosphorsäuren ausdrücken:



Es bleibt noch eines übrig: Da Elemente in Verbindungen mit dem ihnen in freiem Zustande angehörenden Volum eintreten, so ist die Theorie von „Steren“, die Schröder für siedende Flüssigkeiten geltend lässt, für solche Fälle vollkommen unanwendbar.

Bristol, University College, November.

505. Aug. Kekulé u. R. Anschütz: Ueber Tanatar's Bioxyfumarsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Unter dem Namen Bioxyfumarsäure hat Tanatar [1]) vor einiger Zeit eine bemerkenswerthe Säure beschrieben, die er durch Oxydation von Fumarsäure mit Kaliumpermanganat erhalten hatte. Die Säure ist gut krystallisirbar und in Wasser etwas weniger löslich als Oxalsäure. Sie bildet ein krystallinisches Kalksalz, welches so wenig löslich in Wasser ist, dass sogar Gypslösung von der freien Säure gefällt wird. Selbst in starker Essigsäure ist dieses Kalksalz wenig löslich. Das Blei- und Silbersalz sind unlöslich. Das in kaltem Wasser wenig lösliche, gut krystallisirende Nickelsalz wird zur Reinigung der Säure empfohlen. Ein saures Kalisalz, krystallisirbar und in kaltem Wasser wenig löslich, zeigt, dass die Bioxyfumarsäure zweibasisch ist. Die freie Säure, das saure Kalisalz, das Kalksalz und das Silbersalz sind analysirt, von dem Nickelsalz heisst es, die Analyse gab „vorzüglich stimmende Resultate". Aus allen diesen Analysen leitet Tanatar die Formel $C_4H_4O_6$ ab und er betrachtet das Oxydationsprodukt der Fumarsäure desshalb als Bioxyfumarsäure.

Die Arbeit scheint experimentell gut durchgeführt; sie macht auch sonst, wenigstens bei flüchtiger Lektüre, einen günstigen Eindruck. Ich zweifle daher nicht daran, dass die meisten Fachgenossen der sicheren Meinung waren, die Wissenschaft sei um eine sehr interessante Säure reicher geworden. Mir hatten sich gleich von Anfang gewisse Bedenken aufgedrängt. Wenn nämlich neue Veröffentlichungen mit meinen theoretischen Ansichten, oder, wie Kolbe sich ausdrückt, mit meinen „Dogmen" im Widerspruch stehen, so kommen mir Zweifel, die sich bald nach der einen, bald nach der anderen Seite wenden. Diesmal blieben, nach längerer Ueberlegung, die Zweifel auf den Angaben Tanatar's haften. Die Möglichkeit der Existenz einer Bioxyfumarsäure schien mir zwar kaum zweifelhaft, aber ich musste es für sehr wenig wahrscheinlich halten, dass eine solche Säure bei direkter Oxydation der Fumarsäure entstehen würde. So entschloss ich mich, in Gemeinschaft mit Dr. Anschütz die Bioxyfumarsäure genau nach Tanatar's Vorschrift darzustellen, um sie und ihre Salze durch eigene Anschauung kennen zu lernen. Wir bemerken zunächst, dass wir Tanatar's Angaben, soweit sie die Resultate präparativer Operationen betreffen, in jeder Hinsicht bestätigt fanden. Nichtsdestoweniger blieben uns Zweifel in Betreff der Constitution der Bioxyfumarsäure.

---

[1]) Diese Berichte 1879, XII, 2293 und 1880, XII, 159.

Da nun die Formel $C_4H_4O_6$ durch Halbirung zu der Formel der Glyoxylsäure führt, so hatten wir zunächst den Gedanken, die Bioxyfumarsäure könne vielleicht Glyoxylsäure sein, deren Bildung aus Fumarsäure sehr wohl gedacht werden kann. Freilich stimmen schon Tanatar's Angaben über die Bioxyfumarsäure und ihre Salze durchaus nicht mit dem, was wir über die Glyoxylsäure wissen, und die eigene Anschauung liess auch sofort die Meinung, die Bioxyfumarsäure sei Glyoxylsäure, als grundlos erscheinen. Gerade diese eigene Anschauung führte dann bald zu der Vermuthung, die Bioxyfumarsäure sei vielleicht identisch mit Traubensäure, deren Bildung aus Fumarsäure ebenfalls ohne Schwierigkeit gedacht werden kann.

Das was Tanatar über die Eigenschaften der Bioxyfumarsäure und ihrer Salze angiebt, stimmt im Wesentlichen mit dem überein, was über die Traubensäure bekannt ist. Ein schärferes Vergleichen ist deshalb nicht möglich, weil Tanatar niemals das Krystallwasser bestimmt, sondern sowohl die Säure, als ihre Salze nur in getrocknetem Zustand der Analyse unterworfen hat. Wir haben daher zunächst einige Wasserbestimmungen für nöthig gehalten. Die freie Säure verlor bei längerem Stehen im Exsiccator 10.88 pCt.; eine andere Menge zeigte beim Erhitzen auf 120—130° einen Gewichtsverlust von 11.34 pCt. Die Traubensäure enthält 1 Mol. Wasser, entsprechend 10.71 pCt. In einer schon etwas verwitterten Probe des bioxyfumarsauren Kalks wurden durch Trocknen bei 150° 27.22 pCt. Wasser gefunden, während der traubensaure Kalk: $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ 27.7 pCt. Wasser enthält. Dasselbe Kalksalz gab 15.68 pCt. Calcium, während die Formel $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ 15.49 pCt. verlangt. Das getrocknete Kalksalz der Bioxyfurmarsäure gab 21.46 pCt. Calcium statt 21.28 pCt.

Man sieht, der Krystallwassergehalt der freien Säure und des Kalksalzes sprechen für die Identität von Bioxyfumarsäure und Traubensäure. Aber die Traubensäure enthält anderthalbmal soviel Wasserstoff, ihre neutralen Salze enthalten sogar doppelt soviel Wasserstoff wie die Bioxyfumarsäure und deren Salze. Nun sind Tanatar's Wasserstoffbestimmungen zwar sämmtlich zu hoch für Bioxyfumarsäure, aber doch beträchtlich zu niedrig für Traubensäure, so dass wir, wohl oder übel, uns auch zu einigen Verbrennungen entschliessen mussten. Die Analyse der bei 120° getrockneten Säure gab 32.12 pCt. Kohlenstoff und 4.43 pCt. Wasserstoff; eine andere Verbrennung, im Kopfer'schen Ofen, ergab 4.18 pCt. Wasserstoff. Traubensäure verlangt 32.0 pCt. C und 4.0 pCt. H; Bioxyfumarsäure 32.43 pCt. C und 2.70 pCt. H. Tanatar fand: 32.06 und 32.12 pCt. C und 3.25 resp. 3.12 pCt. H.

Das bei 150° getrocknete Kalksalz gab uns: 2.41 pCt. Wasserstoff; traubensaurer Kalk verlangt 2.13 pCt.; bioxyfurmarsaurer Kalk 1.07 pCt. Tanatar fand 1.75 pCt.

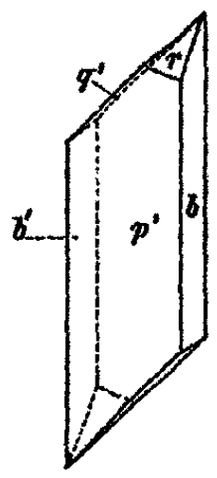
Das saure Kalisalz, bei 100° getrocknet, gab 2.85 pCt. Wasserstoff. Das saure traubensaure Kali enthält 2.61 pCt., das saure bioxyfumarsaure 1.61 pCt. Tanatar fand 1.95 pCt.

Sollten diese analytischen Daten, zusammengenommen mit der äusseren Aehnlichkeit der beiden Säuren und ihrer Salze, noch Zweifel an der Identität der Bioxyfurmarsäure mit der Traubensäure lassen, so werden jedenfalls die folgenden krystallographischen Bestimmungen, welche Hr. Dr. Bodewig auf unseren Wunsch auszuführen so gefällig war, als vollständiger Beweis für diese Identität angesehen werden müssen.

Hr. Dr. Bodewig theilt uns Folgendes mit:

„Die gemessenen Krystalle der sog. Bioxyfumarsäure“ zeigen folgende Formen:

$$p' = \infty' P = 1\bar{1}0;\ b' = \infty P\breve{\infty} = 0\bar{1}0;$$
$$q' = {}'P,\breve{\infty} = 0\bar{1}1;\ r' = {}'P'\bar{\infty} = 101.$$



Winkeltabelle:

Normal-Winkel	sog. Bioxyfumars. (Bodewig)	Traubensäure [1]) (de la Prov.)	Traubensäure [1]) (Rammelsberg.)
b' : p'	69° 17'	69° 15'	69° 14'
b' : q'	51 35	—	51 30
p' : q'	72 27	72° 32	—
q' : r	51 44	—	—
r : b	84 19	84° 17 (berechnet.)	84° 30

Die Krystalle zeigen, wie die der gewöhnlichen Traubensäure, keine Spaltbarkeit. Im convergenten, polarisirten Lichte bemerkt man durch die Fläche p' eine optische Axe ziemlich normal zu dieser Fläche, was mit den Angaben Groth's [2]) in Bezug auf gewöhnliche Traubensäure übereinstimmt.

Die untersuchten Krystalle der sog. Bioxyfumarsäure sind mithin mit der gewöhnlichen Traubensäure identisch.

Somit wird die Bioxyfumarsäure vorläufig aus der Liste der bekannten Körper gestrichen werden müssen. Dafür aber bleibt die gewiss nicht uninteressante Thatsache, dass die aus der aktiven Aepfelsäure entstehende Fumarsäure bei der Oxydation inaktive aber offenbar spaltbare Traubensäure liefert.

---

[1]) Rammelsberg, Krist. Chem. 322 und Suppl. 156.
[2]) Pogg. Ann. 1868, CXXXV, 148.

506. P. Melikoff: Ueber die Bildung der α- und β-Chlormilchsäuren.

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

In meiner Notiz „über die Constitution der flüssigen Chlormilchsäure“ habe ich nachgewiesen, dass bei der Reduktion der flüssigen Chlormilchsäure eine Säure entsteht, welche, mit Jodwasserstoff erwärmt, β-Jodpropionsäure giebt. Auf Grund dieser Thatsache konnte ich die Annahme für berechtigt halten, dass die flüssige Chlormilchsäure Chlorhydracrylsäure, d. h. α-Chlormilchsäure ist.[1])

Nachträgliche Untersuchungen haben mich aber zu folgenden Resultaten geführt. Bei der Darstellung des Zinksalzes der flüssigen Chlormilchsäure, bemerkte ich die Bildung zweier Salze, welche sich durch ihre Eigenschaften von einander scharf unterscheiden. Diese Zinksalze wurden folgendermaassen dargestellt: Die flüssige Chlormilchsäure wurde mit Wasser verdünnt und mit Zinkcarbonat gesättigt. Die vom überschüssigen Zinkcarbonat abfiltrirte Lösung wurde über Schwefelsäure in das Vacuum gestellt. Nach einigen Tagen erschienen in der dick gewordenen Flüssigkeit ziemlich grosse, rhombische Tafeln und Prismen. Die Krystalle wurden immer grösser und die dicke Flüssigkeit ging in eine gummiartige, durchsichtige Masse über. Durch die starke Löslichkeit des gummiartigen Salzes in Alkohol wurde ich in den Stand gesetzt, die beiden Salze von einander zu trennen. Hierbei blieben die Krystalle ungelöst. Um mich zu überzeugen, dass das krystallinische Salz in die Lösung gar nicht überging, liess ich den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, löste das gummiartige Salz wieder in Wasser auf und liess die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum stehen. Bei der Concentration der Lösung bildeten sich keine Krystalle mehr.

Das krystallinische Zinksalz verliert bei 100° C. sein Krystallwasser. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.35.	14.75 pCt.
Zn	17.60.	17.76 -
Cl	19.58.	19.29 - .

Die Analyse führt zu der Formel: $(C_3H_4ClO_3)_2\,Zn + 3H_2O$.

Nach der Zersetzung des krystallinischen Zinksalzes mit Schwefelsäure und dem Ausziehen der freien Säure mit Aether erhielt ich lange, nadelförmige, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 78° C. lag. Aus wässriger Lösung krystallisirt diese Säure in ziemlich grossen, durchsichtigen Tafeln.

[1]) Diese Berichte XIII, 956.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet für $C_3H_5ClO_3$	Gefunden
C	28.99.	28.91 pCt.
H	4.17.	4.01 -
Cl	28.26.	28.5 -

Diese krystallinische Säure ist ihren Eigenschaften nach mit β-Clormilchsäure identisch. Zu demselben Resultate hat mich auch die Vergleichung des Zinksalzes der durch Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Glycidsäure dargestellten β-Chlormilchsäure mit dem oben beschriebenen, krystallinischen Salze der flüssigen Chlormilchsäure geführt.

Die Analyse des ersteren der erwähnten Salze:

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $(C_3H_4ClO_3)_2Zn + 3H_2O$
H_2O	14.76.	14.75 pCt.
Zn	17.69.	17.76 - .

Das gummiartige Zinksalz der flüssigen Chlormilchsäure wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und die freie Säure mit Aether ausgezogen. Diese Säure zeigte keine Neigung zum Krystallisiren, verwandelte sich aber in eine dicke, syrupartige Flüssigkeit.

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali auf die eben erwähnte Säure, erhielt ich das Kalisalz der Glycidsäure.

Diese aus dem gummiartigen Salze erhaltene Säure habe ich mit der äquivalenten Menge von 3procentigem Natriumamalgam reducirt, die flüchtige Säure mit Wasserdampf abdestillirt und das zurückgebliebene Reduktionsprodukt wit Jodwasserstoff in einer zugeschmolzenen Röhre bis 120° C. erhitzt. Es erschien der Inhalt der Röhre mit Jod gefärbt, welcher durch schweflige Säure entfernt wurde. Nach dem Auszug des zurückgebliebenen Produktes durch Aether und nach der Verdunstung der ätherischen Lösung, blieben krystallinische Blättchen von charakterischem Geruch zurück, deren Schmelzpunkt bei 82° C. lag. Es war dies β-Jodpropionsäure.

Auf Grund der von mir oben mitgetheilten Thatsachen komme ich zur Ansicht, dass bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Acrylsäure sich zwei isomere Säuren bilden, von denen eine β-Chlormilchsäure, die andere, deren Reduktionsprodukt mit Jodwasserstoff β-Jodpropionsäure giebt, α-Chlormilchsäure ist.

Das Zinksalz der α-Chlormilchsäure ist, wie erwähnt, gummiartig, hygroskopisch, in Wasser und Alkohol löslich; bei 70° C. fängt es an sich zu zersetzen (ich konnte es darum in trocknem Zustande nicht erhalten).

Die Analyse ergab folgende annähernd stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet aus der Formel $C_2H_4ClO_2)_2Zn$
Cl	22.06.	22.75 pCt.
Zn	20.19.	20.83 -

Odessa, Universitätslaboratorium.

---

507. Aug. Laubenheimer: Ueber das bei Einwirkung von Cyanquecksilber auf Diphenylsulfoharnstoff entstehende Hydrocyancarbodiphenylimid.

(Eingegangen am 19. November; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit machte ich die Beobachtung, dass beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Diphenylsulfoharnstoff mit Cyanquecksilber neben Schwefelquecksilber und Blausäure ein in schönen Prismen krystallisirender Körper entsteht. Auf meine Veranlassung hat Herr Rob. Göring das Studium dieser Reaktion aufgenommen und es hat diese Untersuchung zu folgenden Ergebnissen geführt.

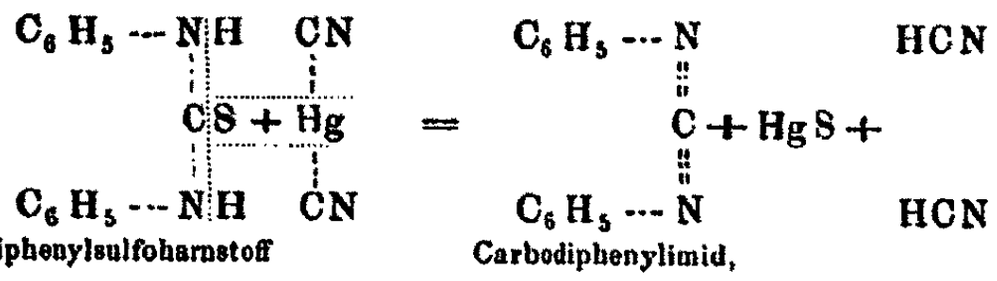
Zur Darstellung der erwähnten Verbindung kocht man Diphenylsulfoharnstoff (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Cyanquecksilber (1 Mol.) am Rückflusskühler, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Kochen Schwefelquecksilber nicht mehr abscheidet, was bei Anwendung von 200 g Diphenylsulfoharnstoff nach 8 bis 10 tägigem Kochen der Fall ist. Aus der vom Schwefelquecksilber heiss abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten bräunlich gefärbte Krystalle aus, von denen man durch theilweises Abdestilliren der Mutterlauge noch mehr erhält. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle erhält man den Körper rein. Die Analyse, welche wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz anfangs ungenügende Resultate lieferte, ergab der Formel $C_{14}H_{11}N_3$ entsprechende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C_{14}	168	76.02	75.79	76.16	—
H_{11}	11	4.98	5.44	5.34	—
N_3	42	19.00	—	—	19.17.
	221	100.00			

Die Reaktion zwischen Diphenylsulfoharnstoff und Cyanquecksilber verläuft danach im Sinne der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)HN\\(C_6H_5)HN\end{matrix}\right\rangle CS + Hg(CN)_2 = C_{14}H_{11}N_3 + CNH + HgS.$$

Es erschien nun wahrscheinlich, dass dabei zunächst Carbodiphenylimid gebildet werde:



und sich dieses dann mit der Hälfte der entstehenden Blausäure zu dem neuen Körper vereinige:



War diese Vermuthung richtig, so musste der Körper auch bei Behandlung von Carbodiphenylimid mit Blausäure entstehen. Allein mehrfache in dieser Richtung ausgeführte Versuche ergaben zunächst zum Theil negative, zum Theil zweifelhafte Resultate. Gelegentlich dieser Versuche machten wir jedoch einige Beobachtungen, welche den Grund des anfänglichen Misserfolges aufklärten und zur Auffindung der richtigen Versuchsbedingungen führten.

Nach Weith [1]) erhält man das Carbodiphenylimid durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine heisse Benzollösung von Diphenylsulfoharnstoff. Die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine sehr geringe Menge (kaum 1 per Mille) von Carbanilid ab und bei Verdunstung der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit hinterbleibt das Carbodiphenylimid als ein schwach gelblicher Syrup, der allmählich glasig erstarrt. Diese Masse wird, wie Weith fand, beim Stehen über Schwefelsäure nach und nach, wahrscheinlich in Folge von Polymerisirung, porzellanartig und schliesslich krystallinisch. Es zeigte sich nun, dass das Carbodiphenylimid auch beim Stehen seiner Lösung in Benzol eine Umwandlung erfährt, welche offenbar in einer Polymerisirung zu suchen ist. Aus einer solchen Lösung scheidet sich nämlich allmählich in beträchtlicher Menge ein Körper aus, der in Alkohol sehr schwer, mässig in Benzol löslich ist und daraus in kleinen, farblosen Prismen krystallisirt, die an der Luft rasch zu einem weissen Pulver zerfallen. Dieses Pulver begann beim Erhitzen schon wenig über 100° zusammenzusintern und war bei 154° geschmolzen. Beim Erkalten erstarrte die geschmolzene Substanz zu einer glasigen Masse, welche die procentische Zusammensetzung des Carbodiphenylimids besass. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.41	80.62
Wasserstoff	5.15	5.35.

Es erklärt sich dadurch, warum man die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3$ nur dann erhält, wenn man in die Benzollösung des Carbodiphenyl-

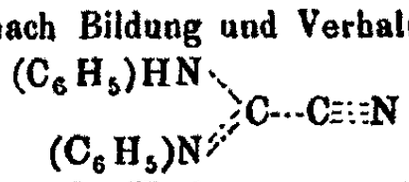
[1]) Diese Berichte VII, 10.

imids sofort nach der Darstellung Cyanwasserstoffdämpfe einleitet, und warum diese Verbindung nicht entsteht, wenn man die Lösung des Carbodiphenylimids vor der Behandlung mit Cyanwasserstoff einige Tage hatte stehen lassen.

Zur Darstellung der Verbindung $C_{14}H_{11}N_3$ aus Carbodiphenylimid leitet man in die frisch bereitete Benzollösung des letzteren Blausäuredampf im Ueberschusse ein und lässt die Mischung zwei bis drei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch theilweises Abdestilliren des Benzols, besser noch durch Verdunstung der Lösung mittelst eines Stromes trockener Luft und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystallmasse aus Benzol erhält man das Additionsprodukt in reinem Zustande. Der so erhaltene Körper besitzt genau dieselben Eigenschaften wie der aus Diphenylsulfoharnstoff und Cyanqueckeilber dargestellte. Die Analyse der aus Carbodiphenylimid und Blausäure dargestellten Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	76.02	75.71	76.09	—
Wasserstoff	4.98	5.02	5.66	—
Stickstoff	19.00	—	—	19.02.

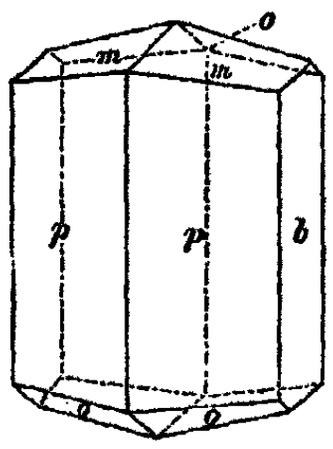
Da dem Körper nach Bildung und Verhalten die Formel



zukommt, so möge er als Hydrocyancarbodiphenylimid bezeichnet werden. Er gehört in die Klasse der Wallach'schen Amidine und kann als ein Derivat der Cyankohlensäure betrachtet werden.

Das Hydrocyancarbodiphenylimid krystallisirt aus Benzol, Aether, Eisessig und Ligroïn in schönen Nadeln, aus Alkohol in wohlausgebildeten Prismen. Hr. Dr. C. Bodewig hatte die Güte diese Krystalle zu untersuchen und theilte uns derselbe hierüber Folgendes mit:

„Krystallsystem: monosymmetrisch. $a:b:c = 0.47412:1:0.26110$. $\beta = 59^0\ 49'$. Auftretende Flächen: $m = \breve{P}\infty\ (0\,1\,1)$; $o = +P\ (\bar{1}\,1\,1)$; $p = \infty P\ (1\,1\,0)$; $b = \infty\breve{P}\infty\ (0\,1\,0)$.



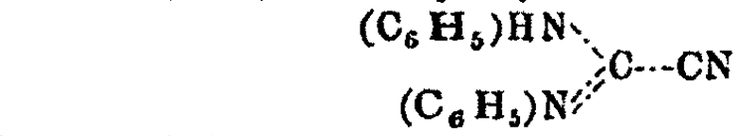
Winkeltabelle:

		Gemessen	Berechnet
p* : p an a	=	44° 34′	—
m* : m über c	=	25 25	—
m* : p vorne	=	57 30	—
m : p hinten	=	111 48	111° 44′
b : o	=	75 21	75 23
m : o an b	=	32 31	32 22
o : m über c	=	42 39½′	42 49
p : o hinten	=	81 32½	81 43.

Die Krystalle spalten vorzüglich nach $\infty P\infty$, weniger vollkommen nach ∞P. Die Auslöschungsrichtungen stehen auf den vorhandenen Flächen schief. Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu $\infty P\infty$."

Das Hydrocyancarbodiphenylimid besitzt eine schwach gelbliche Farbe, schmilzt bei 137° (nicht corrigirt) und verbreitet bei stärkerem Erhitzen anfangs farblose, dann gelbe Dämpfe von stechendem, an Isonitrile erinnernden Geruch. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurweise flüchtig. Es löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn (Sdp. 100—110°) und ist unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine rothgefärbte Lösung, die auf Zusatz von Wasser klar bleibt. Giesst man von dieser Lösung einige Tropfen in Wasser und versetzt mit Natronlauge, so erhält man eine intensiv blaugefärbte Flüssigkeit, deren Färbung nach und nach wieder verschwindet.

Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung des Hydrocyancarbodiphenylimids kein Cyansilber, was die Annahme ausschliesst, dass es ein blausaures Salz des Carbodiphenylimids sei. Die Annahme, dass dem Hydrocyancarbodiphenylimid die Formel



zukomme, findet eine Bestätigung in dem Verhalten desselben gegen Salzsäure, durch welche es beim Kochen nach Art der Amidine unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Anilin, Oxalsäure und Ammoniak gespalten wird:



Erhitzt man Hydrocyancarbodiphenylimid mit Salzsäure am Rückflusskühler, so geht es bei mehrstündigem Kochen vollständig in Lösung. Versetzt man das Produkt mit Natronlauge, so wird Anilin gefällt und gleichzeitig tritt der Geruch des Ammoniaks hervor. Durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether etc. wurde das Anilin isolirt. Es besass den Sdp. 181°, und gab ein salzsaures Platindoppelsalz, welches 32.79 pCt. Pt enthielt (ber. 32.94). Dass bei der Einwirkung der Salzsäure auf Hydrocyancarbodiphenylimid Oxalsäure entstand, wurde in folgender Weise nachgewiesen. Als das Produkt mit mässig concentrirtem Ammoniak versetzt wurde, schied sich beim Erkalten der Flüssigkeit in reichlicher Menge oxalsaures Ammoniak aus, welches das bekannte Verhalten gegen Chlorcalcium und gegen concentrirte Schwefelsäure zeigte. 0.594 g des Salzes lieferten mit Chlorcalcium 0.544 g (bei 100° getrocknetes) oxalsaures Calcium und dieses hinterliess beim Glühen eine Kalkmenge, welche 0.150 g Ca entsprach; der angewandten Menge von oxalsaurem Ammoniak entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
$CaC_2O_4 + H_2O$	0.542	0.544 g
Ca	0.149	0.150 g

Es ist bemerkenswerth, dass das Carbodiphenylimid nur ein Molekül Cyanwasserstoff zu binden vermag, während man nach seiner symmetrischen Struktur hätte erwarten sollen, dass es im Stande sei zwei Mol. Cyanwasserstoff zu fixiren. Es steht das Verhalten des Carbodiphenylimids gegen Cyanwasserstoff in vollem Einklang mit dem von Claus gefundenen Satze, dass an ein Kohlenstoffatom sich nicht mehr als eine Cyangruppe anzulagern vermag.

Durch Verbindung von Carbodiphenylimid mit anderen Körpern werden sich voraussichtlich weitere Amidine erhalten lassen; von Weith wurden in dieser Weise schon Guanidinderivate dargestellt. Wir haben jedoch derartige Versuche nicht angestellt, weil sie das Untersuchungsgebiet Wallach's berühren würden.

Giessen, Universitätslaboratorium.

---

508. M. Conrad: Synthese der Zimmtsäure und Phenylmilchsäure aus Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institute der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die weitere Ausbildung der Synthesen mittelst Malonsäureester war es von Belang, das Verhalten des Chlormalonsäureesters zu Natriumäthylat zu studiren und zu sehen, ob es möglich ist, an dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem sich bereits das Chloratom befindet, an Stelle des Wasserstoffs Natrium zu binden. Ich brachte desshalb zu einer gut abgekühlten Lösung von Natriumäthylat in Alkohol eine zur Bildung des Natriumchlormalonsäuresters erforderliche Quantität des bei 222° siedenden Chlormalonsäureesters und prüfte den Eintritt von Natrium in der Weise, dass ich sofort die zur Bildung eines Benzylchlormalonsäureesters nöthige Menge von Benzylchlorid hinzufügte. Alsbald trat eine ziemlich heftige Reaktion ein, und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Umsetzung vollendet. Durch Zusetzen von Wasser wurde aus der Reaktionsmasse ein farbloses Oel abgeschieden, das grösstentheils unzersetzt bei 305° siedete und bei 19° das specifische Gewicht 1.150 besass. Durch die Analyse zeigte sich, dass die so erhaltene Verbindung Benzylchlormalonsäureester war, dessen Entstehungsweise durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

1) $NaOC_2H_5 + \begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5OH$

2) $C_6H_5CH_2Cl + \begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}Cl\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$

Als der Benzylchlormalonsäureester mit Kalilauge zersetzt und das verseifte Produkt mit Salzsäure angesäuert wurde, schied sich eine feste, krystallinische Säure ab, die in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich war, nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt bei 132° zeigte und durch die Analyse als Zimmtsäure erkannt wurde.

Die von der ausgeschiedenen Zimmtsäure abfiltrirte saure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit Chlorcalcium versetzt und das hierdurch gefällte Calciumsalz angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde dadurch eine krystallinische Säure gewonnen, die durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser und Aether gereinigt wurde und bei der Analyse die für die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ bezeichnete Menge Kohlenstoff und Wasserstoff ergab. Nach ihrer Darstellungsweise und ihrem Verhalten muss sie als Benzylhydroxymalonsäure (Benzyltartronsäure) angesprochen werden. Sie schmilzt bei 143° unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure. Aus dem nach vollkommener Abspaltung der Kohlensäure zurückgebliebenen Syrup wurde durch Kochen seiner wässrig alkoholischen Lösung mit Baryumcarbonat ein schön krystallisirtes, seidenglänzendes Baryumsalz erhalten, dessen Analyse zur Formel des phenylmilchsauren Baryums führte. Die daraus frei gemachte, krystallinische Phenylmilchsäure schmilzt bei 98° und ist sicher identisch mit der von Erlenmeyer [1]) aus Phenyläthylaldehyd und Blausäure dargestellten Phenyl-α-hydroxypropionsäure, $C_6H_5CH_2{-}{-}CHOH{-}{-}COOH$. Die Verseifung des Benzylchlormalonsäureesters geht also im Sinne folgender zwei Gleichungen vor sich:

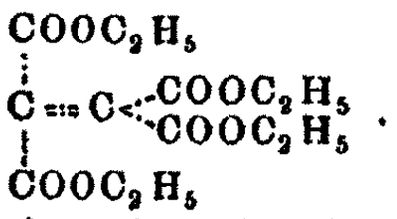
1) $\begin{matrix}Cl\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 4KOH = C_6H_5CH = C\!<\!\begin{matrix}H\\COOK\end{matrix} + KCl + K_2CO_3 + 2C_2H_5OH + H_2O$

2) $\begin{matrix}Cl\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix}HO\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + KCl + 2C_2H_5OH.$

Bei der Verseifung des Benzylchlormalonsäureesters mit Barytwasser verlaufen ebenfalls die beiden Processe nebeneinander, nur mit dem Unterschiede, dass die bei Verseifung mit Kalilauge schon in geringerer Menge auftretende Zimmtsäure hier noch mehr zurücktritt.

[1]) Diese Berichte XIII, 803.

Nachdem durch die hier vorläufig in Kürze mitgetheilten Resultate der Beweis der Existenz eines Natriumchlormalonsäureesters erbracht war, suchte ich über das Verhalten dieser Verbindung beim Erwärmen für sich allein Aufklärung zu verschaffen und es gelang mir gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Guthzeit dadurch zu dem Ester einer vierbasischen Säure von der Formel $C_{14}H_{20}O_8$ zu kommen. Derselbe bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche, gut ausgebildete, monokline Prismen, die bei 57° schmelzen und bei 328° unter theilweiser Zersetzung destilliren. Ueber die Zersetzungsprodukte dieses Esters, dem jedenfalls die Formel eines Dicarbontetracarbonsäureesters



zukommt, sollen demnächst weitere Mittheilungen erfolgen.

---

509. C. A. Bischoff: Synthese drei- und vierbasischer Säuren der Fettsäurereihe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung mehrbasischer Säuren hat zuerst M. Conrad [1]) den Malonsäureester benutzt, als er Chlorkohlensäureester auf die Mononatriumverbindung des Malonsäureesters einwirken liess. Bei der Verseifung des hierdurch erhaltenen Formyltricarbonsäureesters, $CH(COOC_2H_5)_3$, hatte sich kohlensaures und malonsaures Salz gebildet [2]). Es war also nicht gelungen, die dreibasische Säure zu isoliren. Anders verhielt sich der von C. Full im hiesigen Laboratorium dargestellte Aethenyltricarbonsäureester, [3]) $C_2H_3(COOC_2H_5)_3$, welcher durch Einführen des Restes $CH_2.COOC_2H_5$ des Monochloressigesters in den Malonsäureester gewonnen wurde. Mit wässriger Kalihydratlösung verseift sich der Körper, ohne dass kohlensaures Salz entsteht, und Full hat aus den Verseifungsprodukten eine bei 159° schmelzende Säure erhalten. Dass diese wirklich eine dreibasische war, hat sich nun, als die Versuche wieder aufgenommen wurden, bestätigt.

---

[1]) Diese Berichte XII, 752.
[2]) Diese Berichte XII, 1286.
[3]) Diese Berichte XII, 752.

Die Aethenyltricarbonsäure, $C_5H_6O_6$, die nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CH.COOC_2H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3HOH = \begin{array}{l} CH_2COOH \\ \vdots \\ CH.COOH \\ \vdots \\ COOH \end{array} + 3C_2H_5OH$$

entsteht, krystallisirt in farblosen Prismen, die in Alkohol, Aether und Wasser löslich sind. Ihre Salze sind gut krystallisirt. Die wässrige Lösung der Säure zersetzt kohlensaure Salze und fällt essigsaures Blei. Erhitzt man die trockene Säure auf 158°, so schmilzt sie unter Kohlensäureabgabe zu einem farblosen Oel. Hat man das Erhitzen solange fortgesetzt, bis keine Kohlensäure mehr auftritt, so hinterbleibt ausschliesslich Bernsteinsäure, beziehungsweise deren Anhydrid; die Aethenyltricarbonsäure verhält sich also beim Erhitzen analog der Malonsäure. Den Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ \vdots \\ CH<COOH \\ \quad\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ \vdots \\ CH_2.COOH \end{array} + CO_2.$$

Identisch mit dem Kaliumsalz der genannten dreibasischen Säure ist das Verseifungsprodukt, welches aus dem von M. Conrad und mir [1]) kürzlich beschriebenen Acetylentetracarbonsäureester erhalten wurde. Derselbe zerfällt bei Einwirkung wässriger Kalihydratlösung nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CH.COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CH.COOC_2H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} + 5KOH = CO_3K_2 + \begin{array}{l} CO_3K_2 + \\ CH_2.COOK \\ \vdots \\ CH.COOK \\ \vdots \\ COOK \end{array} + 4C_2H_5OH.$$

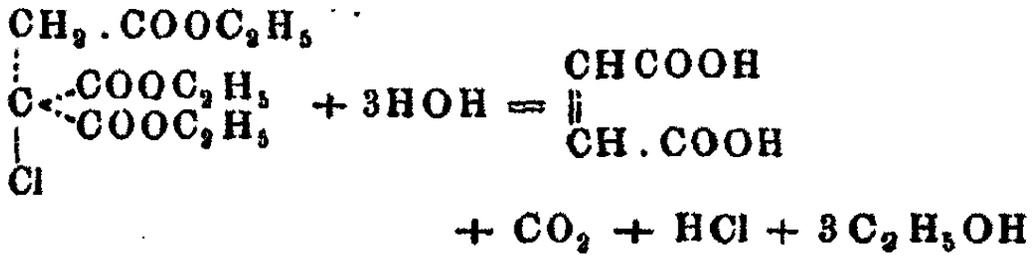
Ein analoger Zerfall findet beim Kochen mit wässriger Salzsäure statt, worüber wir demnächst ausführlich berichten werden. Ob die von Orlowsky [2]) aus Monobrombernsteinsäure und Cyankalium gewonnene dreibasische Säure mit der von mir beschriebenen identisch ist, lässt sich nach den unvollständigen Angaben, die mir über dieselbe zu Gebote stehen, nicht feststellen.

Beim Einleiten von Chlorgas in den Aethenyltricarbonsäureester entsteht unter Salzsäureentwickelung der Monochloräthenyltricarbonsäureester, $C_{11}H_{17}ClO_6$. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die der Hauptmenge nach unter theilweiser Zersetzung bei 290°

---

[1]) Diese Berichte XIII, 601.
[2]) Diese Berichte IX, 1604.

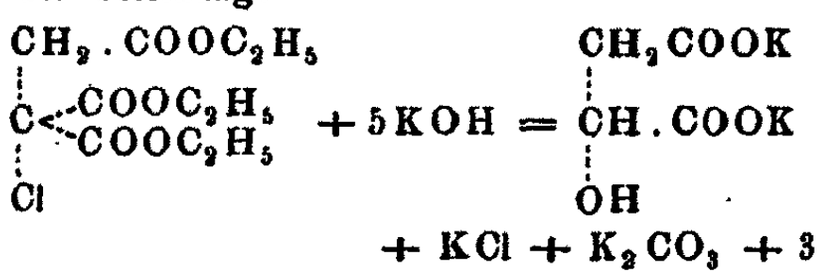
übergeht. Kocht man den Ester am Rückflusskühler mit wässriger Salzsäure, so entweicht Kohlensäure und es tritt Verseifung ein, als deren ausschliessliches Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute Fumarsäure erhalten wurde. Der Process kann durch die Gleichung



$$\begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ | \\ Cl \end{array} + 3HOH = \begin{array}{l} CHCOOH \\ \| \\ CH.COOH \end{array} + CO_2 + HCl + 3C_2H_5OH$$

ausgedrückt werden. Das Verhalten der so gewonnenen Fumarsäure und das ihrer Salze steht im vollständigen Einklang mit den über die auf andern Wegen dargestellte Säure gemachten Angaben.

Beim Verseifen des gechlorten Aethenyltricarbonsäureester mit Kalilauge entsteht neben kohlensaurem Salz äpfelsaures Kalium, nach der Gleichung:



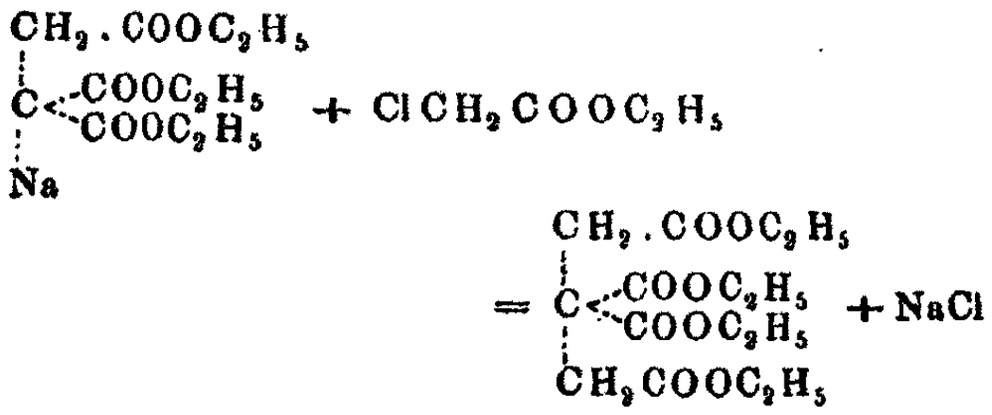
$$\begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ | \\ Cl \end{array} + 5KOH = \begin{array}{l} CH_2COOK \\ | \\ CH.COOK \\ | \\ OH \end{array} + KCl + K_2CO_3 + 3C_2H_5OH.$$

Das Kaliumsalz wurde in wässriger Lösung mit Bleiacetat gefällt, das sehr schwer lösliche Bleisalz mit heissem Wasser ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch Eindampfen des Filtrats vom Schwefelblei ein Syrup gewonnen, der nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_4H_6O_5$. Es war also Aepfelsäure entstanden, die nach ihren Salzen und Verhalten beim Erhitzen am meisten mit den von Loydl [1]) gemachten Angaben über die von ihm aus Fumarsäure erhaltene, optisch inaktive Aepfelsäure übereinstimmt.

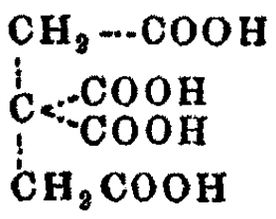
Die Fähigkeit des Aethenyltricarbonsäureesters, das an dem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom gegen Natrium und dieses wieder gegen halogensubstituirte Reste auszutauschen, geht daraus hervor, dass bei successiver Einwirkung von Natriumäthylat und Monochloressigester eine Verbindung entsteht, die nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_8$ hat und als Isallylentetracarbonsäureester zu bezeichnen ist, da ihre Bildung offenbar nach der Gleichung

---

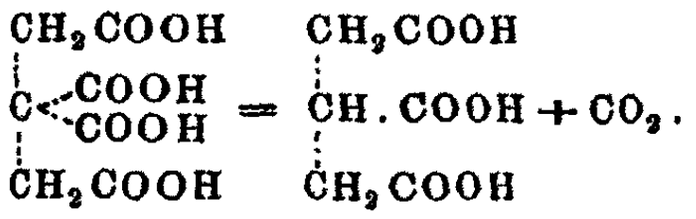
[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 80.



stattfindet. Dieser Ester ist ein farbloses Oel, das bei 25 mm Druck zwischen 199—201° ohne jegliche Zersetzung, bei 725 mm zwischen 293—296° unter Zurücklassung geringer Zersetzungsprodukte übergeht. Das specifische Gewicht bei 15° ist 1.102 gegen Wasser von gleicher Temperatur. Bringt man den Ester mit einer Kalihydratlösung zusammen, so verseift er sich nach kurzem Erhitzen vollständig. Beim Neutralisiren des überschüssig zugesetzten Kalihydrats mit Salzsäure war keine Kohlensäure zu bemerken; es war also zu hoffen die vierbasische Säure zu gewinnen. Dies war denn auch der Fall. Das Kaliumsalz wurde mit Chlorbaryum gefällt, das schwerlösliche Baryumsalz ausgewaschen, mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgezogen. Die so gewonnene Säure hat die Zusammensetzung $C_7H_8O_8$ und ist nach ihrer Constitution Isallylentetracarbonsäure,

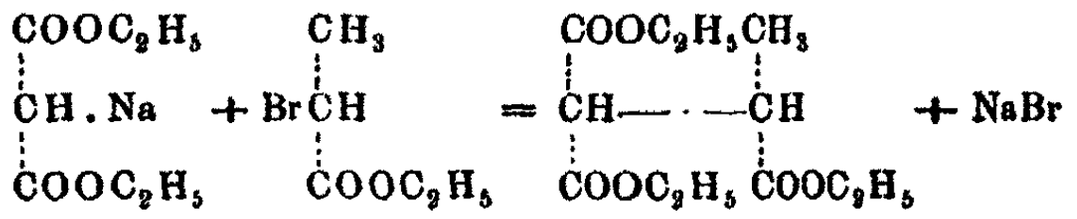


zu nennen. Sie ist in Wasser, Aether, Alkohol löslich, krystallisirt in langgestreckten Prismen, giebt in wässriger Lösung mit Bleiacetat eine krystallinische Fällung und bildet gut krystallisirte Salze. Dass es in der That eine vierbasische Säure ist, geht daraus hervor, dass sie durch längeres Erhitzen auf 151°, wobei sich Kohlensäure abspaltet, quantitativ in Tricarballylsäure übergeht, die durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten mit der von Claus Michle u. A. beschriebenen, gleichnamigen Säure übereinstimmt. Die Zersetzung findet ihren Ausdruck in dem Schema:



In analoger Weise, wie aus Malonsäureester und Monochloressigester Aethenyltricarbonsäureester entstand, wurde durch Einwirkung von α-Brompropionsäureester ein Körper gewonnen, der die Zusammen-

setzung $C_{12}H_{20}O_6$ hat und nach seiner Entstehung im Sinne der Gleichung:



als Propenyltricarbonsäureester zu bezeichnen ist. Derselbe stellt ein farbloses Oel dar vom specifischen Gewicht 1.092 bei 16° gegen Wasser von 15°. Unter einem Druck von 25 mm destillirt der Körper unzersetzt zwischen 178 und 180°, unter Atmosphärendruck der Hauptmenge nach bei 270°, wobei nur wenig Rückstand im Destillationsgefäss bleibt. Da sich der Propenyltricarbonsäureester in vielen Fällen dem Aethenyltricarbonsäureester analog verhalten dürfte, hoffe ich durch Studium des gechlorten Derivates zu Verbindungen zu kommen, die wegen ihres Zusammenhangs mit der Citramalsäure und deren Abkömmlingen über diese möglicherweise Aufklärung geben können.

---

510. C. Böttinger: Ueber eine Synthese des Chinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man gewinnt Chinolin, wenn man ein inniges Gemisch von salzsaurer Aniluvitoninsäure und Natronkalk der trocknen Destillation unterwirft. Es destilliren Wasser und die Base über, letztere in Form röthlich gefärbter Oeltropfen. Einmalige Destillation der Base mit Wasserdampf genügt zu ihrer Reinigung.

Die Analyse des in langen, röthlichgelben Nadeln krystallisirenden Platindoppelsalzes, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, ergab folgendes Resultat: 0.1611 g bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.0472 g Pt = 29.29 pCt. Pt (berechnet 29.5 pCt.).

Die Ausbeute an Chinolin[1]) ist eine reichliche. Ein Gramm salzsaurer Aniluvitoninsäure lieferten einen Gramm des Platindoppelsalzes der Base.

Es möchte nach diesem Resultate scheinen, als ob die Aniluvitoninsäure in naher Beziehung zu den bekannten Chinolincarbonsäuren

---

[1]) Eine Verunreinigung des Chinolins durch Lepidin habe ich nicht bemerken können. Ein Gemisch von Brenztraubensäure, Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure liefert kein Chinolin.

ständo; thatsächlich unterscheidet sich die von mir aus vielen Analysen abgeleitete empirische Formel der Aniluvitoninsäure nur im Wasserstoffgehalt von der Formel einer Chinolincarbonsäure. Die weitere Untersuchung wird in dieser Beziehung Aufklärung verschaffen.

München, 17. November 1880.

---

511. Julius Thomsen: Zur Benzolformel.

(Eingegangen am 25. November.)

Vor Kurzem (diese Berichte XIII, 1806—11) bin ich durch eine Messung der Verbrennungswärme des Benzols zu dem Schlusse gelangt, dass das Molekül des Benzols keine doppelten Valenzen enthält, sondern dass die 6 Kohlenstoffatome desselben durch 9 einfache Valenzen gebunden sind.

Man hat mir nun die Frage aufgeworfen, ob der von mir gezogene Schluss bezüglich der Constitution des Benzols mit denjenigen Resultaten im Einklang steht, welche Hr. Brühl aus seinen Untersuchungen über die Molekularrefraktion der Körper ableitet. Ich werde die Frage hier zu beantworten versuchen.

Die molekulare Refraktion ist bekanntlich das Produkt aus dem Molekularvolumen mit dem um die Einheit verminderten optischen Brechungsvermögen der Körper, und die Untersuchung zeigt, dass dieselbe von den im Molekül enthaltenen Elementen abhängig ist und für eine Mehrzahl von Körpern aus ihrer Zusammensetzung in constanter Art sich berechnen lässt, indem man den einzelnen Elementen besondere Coëfficienten beilegt. Die Molekularrefraktion des Körpers wird alsdann die Summe der Coëfficienten der constituirenden Elemente.

Während man nun für eine Mehrzahl von Körpern, welche nach der üblichen chemischen Theorie nur einfache Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten, eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch erreicht, stellt sich eine Abweichung für diejenigen Körper heraus, welche nach der üblichen Theorie mehrfache Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten sollten, indem eine doppelte Bindung die Molekularrefraktion um 2 Einheiten vermehrt. Für das Benzol und einige andere aromatische Körper wird deshalb die Molekularrefraktion um 6 Einheiten grösser, als sich nach den oben genannten Principien berechnet, und Hr. Brühl schliesst deshalb, dass das Benzol 3 doppelte Valenzen enthält, wie es die übliche Theorie fordert.

Betrachten wir die Sache etwas näher! Die Molekularrefraktion wird als ein Ausdruck für die Dichte des Körpers angesehen, und

man schliesst dann folgerecht, dass, wenn der Körper eine grössere Molekularrefraktion als die normale, aus seinen Elementen berechnete zeigt, dieses auf eine grössere Dichte deutet, welche aus einer kräftigeren Bindung der Kohlenstoffatome des Körpers entspringt, und man schliesst ferner, dass diese grössere Dichte beim Benzol durch die Gegenwart von 3 doppelten Bindungen sich erklären lässt.

Die Erklärung der grösseren Dichte lässt sich aber eben so leicht und folgerecht in anderer Art geben. Nach der Theorie würde eine Bindung der 6 Kohlenstoffatome durch 6 einfache Bindungen die normale Dichte und die normale Molekularrefraktion geben; jedes Kohlenstoffatom wäre alsdann mit 2 anderen Kohlenstoffatomen verbunden. Nun enthalten die 6 Kohlenstoffatome noch 6 Valenzen, welche 3 einfache Bindungen geben können. Werden diese 3 einfachen Bindungen dazu verwendet, um jedes Kohlenstoffatom mit 3 anderen Kohlenstoffatomen zu verbinden, so muss in der That, wenn überhaupt die Bindungen auf die Dichten influiren können — und dieses ist ja die Grundlage, auf welcher Hr. Brühl die Gegenwart doppelter Bindungen im Benzol zu beweisen versucht —, eine Bindung jedes Kohlenstoffatomes an 3 andere Kohlenstoffatome nothwendigerweise eine grössere Dichte hervorbringen, als wenn jedes Kohlenstoffatom nur von 2 anderen Kohlenstoffatomen gebunden wird.

Die muthmassliche grössere optische Dichte, d. h. die um 6 Einheiten grössere Molekularrefraktion des Benzols, erklärt sich demnach eben so leicht durch die Annahme der Gegenwart von 9 einfachen Bindungen, die jedes Kohlenstoffatom an 3 andere binden, als durch die Annahme von 3 doppelten Bindungen, — ganz abgesehen von der muthmaasslichen relativen Stärke der einfachen und doppelten Bindungen.

Ich bin darauf aufmerksam gemacht worden, dass Hr. L. Hermann schon vor 11 Jahren (Vierteljahresschrift der Naturforscher-Gesellschaft in Zürich 1869, auch Chemisches Centralblatt 1869 No. 34—35) es als wahrscheinlich gehalten hat, dass im Benzol keine doppelten Bindungen zugegen sind, sondern nur 6 einfache, oder dass bei Kekulé'scher Gruppirung die doppelten Bindungen nur mit einfacher Kraft stattfinden. Diese Abhandlung war mir freilich wohl bekannt, denn ich habe vor 11 Jahren im 2ten Bande dieser Berichte S. 482 eine eingehende Kritik derselben geliefert, aber die citirte Aeusserung war mir doch völlig aus dem Gedächtniss gekommen, sonst hätte ich wohl gelegentlich meiner Untersuchung über das Benzol dieselbe erwähnt, und die Ursache ist einfach die gewesen, dass ich dieselbe als völlig unbegründet gehalten habe. Hr. Hermann stützt sich nämlich auf die von Favre und Silbermann gemachte Bestimmung der Verbrennungswärme des Phenols, und seine Berechnungen geben eine Abweichung von 4.1 pCt. von dem gefundenen Werthe;

da aber 4.1 pCt. der Verbrennungswärme dieses Körpers etwa 30,000 Wärmeeinheiten beträgt, während die Bildungswärme des Körpers nur etwa 50,000 Wärmeeinheiten beträgt, kann aus diesen Zahlen durchaus Nichts bezüglich der Constitution des Phenols abgeleitet werden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1880.

512. Th. Thomsen: Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate.

(Eingegangen am 25. November.)

In einer Abhandlung über die chemische Zusammensetzung des Holzes (Journ. f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 19, S. 146) habe ich unter dem Namen Holzgummi ein Kohlehydrat beschrieben, welches im Holze der Laubbäume in beträchtlicher Menge, bis 25 pCt. der trocknen Holzmasse, vorkommt und sich mit kalter verdünnter Natronlauge aus dem fein zertheilten und mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigten Holze ausziehen lässt. Im wintergefällten Holze ist aber das Holzgummi bisweilen von Amylum begleitet, und da diese beiden Körper, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen, sich auch in vielen anderen Beziehungen auf analoge Weise verhalten, kann das aus dem wintergefällten Holze dargestellte Holzgummi mit desorganisirtem Amylum verunreinigt sein. Ich habe deshalb ein Mittel gesucht, um einen solchen Gehalt von Amylum im Holzgummi quantitativ zu bestimmen, und hierzu bot sich sehr bequem das ungleiche Verhalten dieser beiden Körper gegen polarisirtes Licht, indem sie beide ein starkes Drehungsvermögen besitzen, aber in entgegengesetzter Richtung.

Ich habe deshalb das specifische Drehungsvermögen beider Körper in alkalischer Lösung bestimmt, indem ich die lufttrocknen Substanzen, deren Wassergehalt in besonderen Versuchen festgestellt war, bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Natronlauge löste. Die Drehung wurde bei Anwendung von 1 bis 2procentigen Lösungen in Corny-Jelett's Halbschattenapparat, welcher Minuten angiebt, beobachtet und auf solche Weise die folgenden Zahlen gefunden:

Holzgummi $(\alpha)_D = -\ 84^0$

Amylum . $(\alpha)_D = +\ 168^0$.

Der numerische Werth dieser zwei Grössen verhält sich genau wie 1 : 2. Um zu erfahren, ob dieses einfache Zahlenverhältniss dem Zufalle zuzuschreiben sei, oder ob ähnliche Regelmässigkeiten sich bei anderen Kohlehydraten darbieten, habe ich aus den früher bekannten Drehungswinkeln dieser Körper, so wie sie gewöhnlich für wässrige Lösungen angegeben werden, die Grösse von $(\alpha)_D$ berechnet,

wenn sie auf die in allen diesen Verbindungen enthaltene Atomgruppe $C_6 H_{10} O_5$ bezogen wird. Es haben sich dabei die folgenden Regelmässigkeiten herausgestellt:

Dextrose	58.8	=	5 × 11.8
Rohrzucker	70.3	=	6 × 11.7
Holzgummi in alkalischer Lösung	84	=	7 × 12.0
Arabinsäure	93.9	=	8 × 11.7
Arabinose	121.4	=	10 × 12.1
Maltose	143.5	=	12 × 12.0
Amylum in alkalischer Lösung .	168	=	14 × 12.0
Dextrin	193	=	16 × 12.1.

Es verhalten sich somit die numerischen Werthe der specifischen Drehungswinkel der 8 genannten Kohlehydrate, wenn sie auf die gemeinschaftliche Atomgruppe $C_6 H_{10} O_5$, oder, was dasselbe bleibt, auf die Kohlenstoffmenge bezogen werden, wie 5 : 6 : 7 : 8 : 10 : 12 : 14 : 16, und das oben gefundene, einfache Zahlenverhältniss 1 : 2 zwischen $(\alpha)_D$ für Holzgummi und Amylum in alkalischer Lösung findet sich auch annäherungsweise zwischen den wässerigen Lösungen von den 3 Paaren:

Dextrose und Arabinose	5 : 10
Rohrzucker und Maltose	6 : 12
Arabinsäure und Dextrin	8 : 16.

Da die zur Berechnung benutzten Werthe nicht auf gemeinschaftliche Concentration und Temperatur bezogen sind, geht schon hieraus hervor, dass eine ganz genaue Uebereinstimmung nicht zu erwarten ist; allein die Regelmässigkeit in der oben angeführten Tabelle scheint mir doch so augenfällig, dass sie gewiss kein Spiel des Zufalls sein kann. Ob sie mit der von Le Bell und van't Hoff aufgestellten Hypothese über die Abhängigkeit der optischen Aktivität von der chemischen Constitution in Verbindung steht, wird die Zukunft lehren.

Kopenhagen, den 22. November 1880.

---

513. Edward Renouf: Ueber das Dimethylhydrazin.

Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 25. November.)

Hr. Prof. Emil Fischer hat im Jahre 1875 in diesen Berichten [1]) eine kurze Abhandlung über das Dimethylhydrazin publicirt; damals hat Fischer die Base aus Dimethylamin durch Reduktion dessen

[1]) Diese Berichte VIII, 1587.

Nitrosoverbindung dargestellt und ihr Platindoppelsalz analysirt, dieselbe aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht. Im vorigen Frühjahr hat er mir vorgeschlagen die weitere Bearbeitung dieses Hydrazins vorzunehmen, indem er mir zugleich eine grössere Menge salzsauren Dimethylamins, welches er der Freundschaft des Hrn. Prof. C. Vincent in Paris verdankte, zur Verfügung stellte.

Dimethylnitrosamin.

Zur Darstellung dieser von Fischer schon kurz beschriebenen Verbindung diente folgendes Verfahren. 200 g salzsaures Dimethylamin werden in 100 g Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert; hierzu wird eine Lösung von 180 g Natriumnitrit in 200 g heissen Wassers allmählig zugegeben und das Gemisch fast bis zur Trockne destillirt, wobei das Nitrosamin mit den Wasserdämpfen übergeht; kleine Mengen der Base entziehen sich der Wirkung der salpetrigen Säure und finden sich im Destillat wieder; zur Entfernung desselben wiederholt man die Destillation nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Aus der wässerigen Lösung gewinnt man das Nitrosamin durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat, wobei sich die Verbindung als gelbliches Oel abscheidet; dasselbe wird nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch einmalige Destillation rein erhalten. Das reine Nitrosamin hat die Formel $(CH_3)_2 = N \cdots NO$ (N gefunden = 37.64 pCt., berechnet = 37.84 pCt.), siedet unter einem Druck von 724 mm bei 148.5° und bildet ein gelbliches Oel von eigenthümlichem, charakteristischen Geruch und alkalischer Reaktion. In seinem chemischen Verhalten zeigt es die grösste Aehnlichkeit mit dem Diäthylnitrosamin von Geuther [1]) und Kreutzhage. Von den aromatischen Nitrosaminen unterscheidet es sich hauptsächlich durch seine ausgesprochen basischen Eigenschaften. Es verbindet sich mit Salzsäure direkt zu einem gut krystallisirenden Salz von der Formel $(CH_3)_2 = N \cdots NO . HCl$ (Cl gefunden = 31.7 pCt., berechnet = 32.1 pCt.). Dasselbe scheidet sich in weissen Krystallnadeln ab beim Einleiten von trockner, gasförmiger Salzsäure in eine ätherische Lösung des Nitrosamins; die Verbindung wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt, und erleidet auch im trocknen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Dissociation. Solche salzartige Verbindungen der Nitrosamine sind bisher nicht im reinen Zustande gewonnen worden. Die einzige darauf bezügliche Angabe rührt von Geuther [2]) und Schiele her, welche beobachteten, dass Diäthylnitrosamin ebenfalls trockne Salzsäure absorbirt, dabei jedoch schon nach kurzer Zeit unter Bildung von Nitrosylchlorür zerlegt wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 128, 151.
[2]) Journ. für prakt. Chemie IV, 485.

Durch Kochen mit Salzsäure wird das Dimethylnitrosamin ebenso wie die Aethylverbindung in Dimethylamin und salpetrige Säure gespalten. Das so erhaltene Dimethylamin ist rein, wie folgende Analyse seines Platinsalzes beweist. (Pt gefunden = 38.87 pCt., berechnet = 39.29pCt.).

Dimethylhydrazin.

Die Reduktion des Dimethylnitrosamins wird nach der von Fischer[1]) für die Aethylverbindung gegebenen Vorschrift ausgeführt. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird nach dem Uebersättigen mit Kalilauge direkt destillirt, und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsdicke eingedampft. Aus dem rohen Hydrochlorat erhält man die freie Base durch vorsichtigen Zusatz von festem Aetzkali als röthlich gefärbtes Oel; dasselbe wird im Wasserbade abdestillirt und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch fraktionirte Destillation gereinigt. Es siedet constant bei 62.5° unter dem Druck von 717 mm (berechnet für die Formel $(CH_3)_2 = N - NH_2$, N = 46.66 pCt., gefunden N = 46.58 pCt.). Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab genau das Molekulargewicht 30.

Das Dimethylhydrazin ist eine farblose, sehr hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch und dem specifischen Gewicht 0.801 bei 11°. Mit Säuren bildet es zwei Reihen von Salzen.

Das neutrale Hydrochlorat hat die Formel

$$(CH_3)_2 = N - NH_2 . HCl.$$

Das saure Salz besitzt die Zusammensetzung

$$(CH_3)_2 = N - NH_2 . (HCl)_2$$

und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base beim Einleiten von überschüssiger Salzsäure in Krystallen ab; beim längeren Erhitzen auf 105° verwandelt es sich in das neutrale Salz.

Das Platindoppelsalz, $[(CH_3)_2 = N - NH_2 HCl]_2 PtCl_4$, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und krystallisirt in orangegelben Prismen.

Das neutrale Sulfat, $[(CH_3)_2 = N - NH_2]_2 H_2SO_4$, bildet weisse Nadeln von dem Schmelzpunkt 105°.

Das saure Oxalat, $(CH_3)_2 = N - NH_2 . C_2O_4H_2$, bildet farblose Blättchen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

In seinem sonstigen chemischen Verhalten zeigt das Dimethylhydrazin die grösste Aehnlichkeit mit der Diäthylverbindung. Von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 308.

salpetriger Säure wird es in Dimethylamin, Stickoxydul und Wasser zersetzt.

Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich direkt zu einer krystallinischen Masse, welche die Formel $CS \begin{matrix} NH \cdots N(CH_3)_2 \\ S \cdot H_3N_2(CH_3)_2 \end{matrix}$ besitzt (gefunden S = 32,47 pCt., N = 28.58 pCt., berechnet S = 32,6 pCt., N = 28,57 pCt.) und als das Hydrazinsalz der Dimethylsulfocarbazinsäure aufzufassen ist. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen zersetzt es sich; mit essigsaurem Blei liefert es ein Bleisalz, welches beim Kochen unter Senfölgeruch zersetzt wird.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung der Verbindung mit Essigsäure, so scheidet sich die freie Dimethylsulfocarbazinsäure, $(CH_3)_2 \cdots N \cdots NH \cdots CS_2H$, in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 112° ab. (Gefunden N = 20.54 pCt., berechnet = 20.59 pCt.).

Mit Isocyansäurephenyl verbindet sich die Hydrazinbase ebenfalls direkt unter Bildung eines Harnstoffs von der Formel

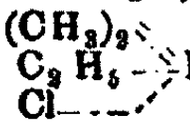
$$CO \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

(gefunden C = 60.09, H = 7,30, N = 23.40 pCt., berechnet C = 60.33, H = 7.26, N = 23.46 pCt.); dasselbe krystallisirt in Doppelpyramiden und schmilzt bei 108°. Beim kurzen Erwärmen mit Salzsäure wird es in seine Generatoren, Carbanil und Hydrazinbase, gespalten.

Beim Erhitzen mit Oxaläther in alkoholischer Lösung liefert die Base eine dem Oxamid entsprechende Verbindung von der Formel $CO \begin{matrix} NH \cdots N(CH_3)_2 \\ NH \cdots N(CH_3)_2 \end{matrix}$ (gefunden C = 41.2, H = 8.63, N = 31.9 pCt., berechnet C = 41.38, H = 8.04, N = 32.18 pCt.); dieselbe scheidet sich auf Zusatz von Aether ab, krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt bei 220° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Mit Chlor-, Brom- und Jodäthyl, ferner mit Benzylchlorid reagirt das Dimethylhydrazin sehr heftig. Als Hauptprodukt entsteht dabei die betreffende Azoniumverbindung, welche sich aus der wässerigen Lösung des Salzgemisches durch festes Aetzkali abscheiden lässt. Die Isolirung einer tertiären Hydrazinbase ist mir mit Sicherheit nicht gelungen. Von den erwähnten Azoniumverbindungen habe ich nur das Dimethyläthylazoniumchlorid näher untersucht; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt sehr schwierig, giebt dagegen mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz von der Formel $\left(\begin{matrix} (CH_2)_2 \\ C_2H_5 \cdots N \cdots NH_2 \\ Cl \end{matrix} \right)_2 PtCl_4$. (Pt gefunden = 33.30 pCt., berechnet = 33.55 pCt.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird diese Azoniumverbindung, analog den von Fischer beschrie-

benen Salzen [1]), in Dimethyläthylamin, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure gespalten nach der Gleichung:



$$(CH_3)_2 \diagdown \atop C_2H_5 - \diagup N \cdots NH_2 + H_2 = (CH_3)_2 C_2 H_5 N + NH_3 + HCl.$$
$$Cl - - -$$

Mit pyroschwefelsaurem Kali vereinigt sich die Base, ebenso wie die primären Hydrazine, unter Bildung eines sulfonsauren Salzes.

Das dimethylhydrazinsulfonsaure Kali, $(CH_3)_2 = N \cdots NH \cdots SO_3K$, (gefunden N = 15.2, K = 22.13, S = 17.5 pCt., berechnet N = 15.72, K = 21.95, S = 17.9 pCt.) wird ebenso wie die entsprechende Verbindung des Monoäthylhydrazins dargestellt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Blättchen; von Fehling'scher Lösung und Quecksilberoxyd wird es nicht verändert, dagegen von heisser Salzsäure glatt in Hydrazin und Schwefelsäure gespalten.

Tetramethyltetrazon.

Die secundären Hydrazine werden bekanntlich durch Quecksilberoxyd in der Kälte in die sogenannten Tetrazone umgewandelt. Die Eigenschaften dieser eigenthümlichen Verbindungen sind von Fischer [2]) ausführlich besprochen worden. Das Tetramethyltetrazon schliesst sich in seinen typischen Reaktionen den schon besprochenen Verbindungen an, bietet jedoch insofern ein besonderes Interesse, weil es durch eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit ausgezeichnet ist. Es bildet ein schwach gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel, welches bei gewöhnlichem Druck gegen 130° unzersetzt destillirt; etwas über den Siedepunkt erhitzt, explodirt es mit grosser Heftigkeit. Es ist deshalb vorzuziehen, die Verbindung, welche am besten durch Oxydation der Base in ätherischer Lösung mit Quecksilberoxyd gewonnen wird, auf dem Wasserbade im Vacuum zu destilliren. Das Tetramethyltetrazon zeigt stark basische Eigenschaften und alkalische Reaktion; es löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte und wird durch Basen unverändert wieder abgeschieden. Seine Salze sind meistens in Wasser und Alkalien leicht löslich; am leichtesten krystallisirt das Pikrat, welches beim Zusammenbringen der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in schwefelgelben Prismen ausfällt. Dasselbe hat die Formel $(CH_3)_4 N_4 C_6 H_2 OH (NO_2)_3$ (gefunden N = 28.58 pCt., berechnet = 28.75 pCt.) und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Das Tetrazon reducirt Silbernitrat schon in der Kälte unter Bildung eines Metallspiegels. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 166 und 199, 822.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 199, 318.

es in Dimethylamin, Monomethylamin, Ameisenaldehyd und Stickstoff gespalten nach der Gleichung

$$(CH_3)_4N_4 + H_2O = (CH_3)_2NH + CH_3NH_2 + CH_2O + N_2.$$

Diese Zersetzung scheint eine quantitative zu sein, denn die mit dem reinen pikrinsauren Salze ausgeführte Bestimmung des gasförmig entweichenden Stickstoffs gab genau die von obiger Gleichung verlangten Zahlen. (N gefunden = 8.1 pCt., berechnet = 8.1 pCt.) Die Nachweisung des Ameisenaldehyds, welcher bei dieser Zersetzung gebildet wird, geschah in der üblichen Weise durch Ueberführen desselben in den schön krystallisirenden polymeren Sulfaldehyd. (Schmelzpunkt gefunden = 217°.)

---

514. A. Michaelis: Ueber Aethylphosphorchlorür und dessen Homologen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. November.)

Durch frühere Untersuchungen ist festgestellt, dass die Quecksilberderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe sich mit anorganischen Chloriden so umsetzen, dass die Choratome stufenweise durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt werden. Der Gedanke lag nahe, dass auch die Quecksilberalkyle sich ähnlich verhalten würden und der Versuch hat dies durchaus bestätigt.

Ein Gemisch von Quecksilberäthyl und Phosphorchlorür (im Verhältniss von 1:4) beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Quecksilberäthylchlorid auszuscheiden, dessen Menge beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° sich bedeutend vermehrt und nach dem Erhitzen auf 180° nicht mehr zunimmt. Es ist aber zweckmässiger, das Gemisch 4 Stunden lang auf 230° zu erhitzen, wodurch das Quecksilberäthylchlorid unter Bildung von Calomel und einem gasförmigen Produkt (vielleicht Butan) vollständig zerstört wird. Das Quecksilberäthylchlorid ist nämlich sehr leicht flüchtig, so dass es in alle Destillate mit übergeht, und daraus nicht entfernt werden kann. Die fraktionirte Destillation des vom Calomel getrennten Röhreninhaltes ergab neben überschüssigem Phosphorchlorür eine bei 110° siedende Flüssigkeit, die sich nach der Chlorbestimmung als Aethylphosphorchlorür ergab:

0.5186 g Substanz lieferten 1.1501 g Chlorsilber entspr. 0.2852 g Chlor = 54.9 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	54.2	54.9 pCt.

Das Aethylphosphorchlorür lässt sich nur durch lange fortgesetzte Fraktionirung von den letzten Antheilen anhängenden Phosphorchlorürs befreien. Es raucht stärker als Phosphorchlorür an der Luft und besitzt einen eigenthümlichen an Aepfel erinnernden Geruch. Von Wasser wird es leicht unter starker Erhitzung zersetzt. Die Lösung mit rauchender Salpetersäure zur Trockne verdampft lieferte die schon von A. W. Hofmann dargestellte Aethylphosphinsäure, $C_2H_5PO_3H_2$. Das aus dem Ammoniaksalz derselben dargestellte Silbersalz lieferte folgende Zahlen:

0.3137 g des Salzes lieferten 0.277 g Chlorsilber entspr. 0.2084 g Silber = 66.4 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	66.6	66.4 pCt.

Mit Chlor vereinigt sich das Aethylphosphorchlorür leicht und unter bedeutender Wärmeentwickelung zu Aethylphosphortetrachlorid, $C_2H_5PCl_4$, aber nicht ohne dass ein kleiner Theil unter Bildung eines höher gechlorten Aethans zersetzt wird. Bringt man nämlich das Tetrachlorid mit Wasser zusammen, so scheidet sich etwas eines unlöslichen Oels aus, das seinem Ansehn zufolge aus gechlortem Aethan besteht. Beim Erhitzen im offnen Rohr schmilzt das Tetrachlorid nicht, ähnlich wie das Phosphorpentachlorid. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohr, so zersetzt es sich unter Verflüssigung langsam bei 100°, schnell bei 160°, indem Phosphorchlorür, Aethylphosphorchlorür, ein gechlortes Aethan und Salzsäure entstehen. Es gehen also die beiden Zersetzungen:

$$C_2H_5PCl_4 = C_2H_5Cl + PCl_3$$
$$C_2H_5PCl_4 = C_2H_5PCl_2 + Cl_2$$

gleichzeitig vor sich und das nach der letzten Reaktion frei werdende Chlor wirkt chlorirend auf das Chloräthyl.

Aus dem Tetrachlorid erhält man leicht das Aethylphosphoroxychlorid, $C_2H_5PCl_2O$, aber schwer frei von dem in dem Tetrachlorid enthaltenen, gechlorten Aethan. Es ist flüssig, siedet gegen 175° und wird lebhaft von Wasser zersetzt. Diese Verbindung ist isomer mit dem von Menschutkin erhaltenen Oxäthylphosphorchlorür, $PCl_2OC_2H_5$, das bei 117° siedet.

Ebenso wie das Aethylphosphorchlorür lässt sich auch das Isopropylphosphorchlorür, $C_3H_7PCl_2$, aus Quecksilberisopropyl und Phosphorchlorür erhalten. Es ist flüssig, siedet gegen 135° und hat einen nicht sehr unangenehmen, etwas intensiveren Geruch als die Aethylverbindung.

Neben dem Aethyl- und Isopropylphosphorchlorür bildet sich bei der angegebenen Einwirkung noch ein höher siedender (in Wasser unter Erwärmung völlig löslicher) Körper, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Die Quecksilberalkyle verhalten sich, wie aus vorstehendem hervorgeht, ganz anders als die Zinkalkyle gegen anorganische Chloride; während durch diese stets alle Chloratome eines anorganischen Chlorides durch Alkylreste ersetzt werden, hat man in den Quecksilberalkylen ein Mittel, diese Substitution stufenweise auszuführen.

Die Alkylphosphorchlorüre werden die Darstellung einer Reihe noch nicht bekannter Verbindungen ermöglichen, so die Darstellung der phosphinigen Säuren, die der gemischten Phosphine und der Phosphorverbindungen ($C_2H_5P=PC_2H_5$). Auch die von A. W. Hofmann dargestellten primären Phosphine und die Phosphinsäuren werden sich nach den von mir in der aromatischen Reihe ausgebildeten Methoden erhalten lassen.

Da, wie Panek und ich früher mitgetheilt haben, durch die Chloraluminium-Reaktion auch die Tolyl- und Xylylreste in das Phosphorchlorür eingeführt werden können, so ist jetzt die Darstellung aller organischen Phosphorverbindungen dieser Art ermöglicht.

Zum Schluss sage ich Hrn. Cl. Panek für seine werthvolle Hülfe bei Ausführung vorliegender Untersuchung meinen besten Dank.

Aachen, November 1880.

---

515. W. La Coste: Ueber Arsinobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. November.)

In einer früheren Mittheilung[1]) über Tolylarsenverbindungen wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass sich die Tolylarsinsäure durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure unter Oxydation der Methylgruppe in eine Arsinobenzoësäure würden überführen lassen; beim Verfolgen dieser Reaktion stellte sich jedoch heraus, dass mässig verdünnte Salpetersäure selbst bei lange fortgesetztem Kochen am Rückflusskühler fast gar nicht, concentrirte dagegen nitrirend auf die Säure einwirkt. Auch durch Chromsäure versuchte ich die Oxydation der in Eisessig gelösten Säure zu bewerkstelligen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg; es tritt zwar beim Zusammenbringen beider unter schwacher Erwärmung freiwillig eine Reaktion ein, doch wird dabei die Tolylarsinsäure unter Abspaltung des Arsensäurerestes vollständig oxydirt, denn aus der resultirenden Lösung vermochte ich keine Spur einer Arsinobenzoësäure zu isoliren. Leicht führt dagegen

[1]) Ann. Chem. 201, 257.

die Oxydation mit Kaliumpermanganat zum Ziele. Zur Darstellung der (Para-) Arsinobenzoësäure versetzt man die Lösung von 10 g (Para-) Tolylarsinsäure und 6 g Kalihydrat in etwa ¼ L Wasser nach und nach mit einer Lösung von 14 g Kaliumpermanganat in ¾ L Wasser; wenn nach mehrtägigem Stehen bei etwa 60° völlige Entfärbung eingetreten ist, filtrirt man die farblose Lösung vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab, engt dieselbe auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum ein und fügt dann Eisessig bei, wodurch die Lösung unter Entwicklung von etwas Kohlensäure zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Erhitzen entfernt man sodann die überschüssige Essigsäure und kocht den Rückstand mehrmals mit Alkohol aus, der nur das Kaliumacetat löst, während ein übersaures Kaliumsalz der Arsinobenzoësäure hinterbleibt; aus 10 g (Para-) Tolylarsinsäure erhielt ich etwa das gleiche Gewicht von Kaliumsalz. Wird dieses Salz in heisser, concentrirter Salzsäure, die es in grosser Menge aufzunehmen vermag, gelöst, und die Lösung bei etwa 60° der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man die

(Para-) Benzarsinsäure, oder Dihydroxylarsinobenzoësäure, $C_6H_4{<}^{CO.OH}_{AsO(OH)_2}$

in grossen, farblosen, durchsichtigen Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind; aus einer nicht sehr concentrirten Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sich die Säure in feinen, verfilzten Nadeln aus. Die Analyse der feingepulverten, lufttrockenen Krystalle ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	34.11 pCt.	34.15 pCt.
H	3.05 -	2.84 -

In Alkohol ist die Säure kaum löslich, ebenso in Eisessig; in kohlensauren und ätzenden Alkalien löst sie sich leicht zu neutral reagirenden Salzen, aus denen sie durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Säure Phenol, das ich aus der in Salzsäure gelösten Schmelze durch Brom ausfällte; aus Alkohol umkrystallisirt zeigte das Tribromphenol den Schmelzpunkt 94°.

Diese Bildung von Phenol hat ihren Grund in der Ersetzung des Arsensäurerestes durch die Hydroxylgruppe, denn ich konnte ein ähnliches Verhalten auch für die Phenylarsinsäure constatiren, jedoch erhält man aus derselben nur etwa ¼ der berechneten Menge an Tribromphenol, weil dabei ein grosser Theil der Säure in Arsensäure und Benzol gespalten wird.

Beim Erhitzen werden die Krystalle der Benzarsinsäure weiss, undurchsichtig und zerfallen unter Abgabe von 1 Molekül Wasser,

dessen letzte Antheile erst bei ziemlich hoher Temperatur sich entfernen lassen, zu einem schwach gelb gefärbten Pulver, welches das Anhydrid der Benzarsinsäure, also die der Nitrobenzoësäure entsprechende Arsinobenzoësäure, $C_6H_4<^{CO.OH}_{AsO_2}$, darstellt.

Uebersaures (Para-) Benzarsinsaures Kalium,

$$C_6H_4<^{CO.OK}_{AsO(OH)_2} + C_6H_4<^{CO.OH}_{AsO(OH)_2}.$$

Löst man das in der angegebenen Weise als krystallinisches Pulver erhaltene Kaliumsalz in heissem Wasser und lässt die filtrirte Lösung bei etwa 50—60° stehen, so krystallisirt das Salz in schönen durchsichtigen Tafeln des triklinen Systems, die beim Erhitzen auf 160—170° 6.76 pCt. Wasser abgaben; berechnet für 2 Moleküle H_2O 6.79 pCt. Beim stärkeren Erhitzen färbt sich das Salz dunkel, ohne zu schmelzen, bläht sich stark auf und verbrennt. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden			Berechnet
C	31.78	31.75	—	31.69
H	3.01	3.07	—	2.47
K	—	—	7.46	7.37.

Benzarsinsaures Silber, $C_6H_5<^{CO.OAg}_{AsO(OAg)_2}$.

Versetzt man eine neutrale Lösung der Säure in reinem Natronhydrat mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich das Silbersalz als weisser, amorpher Niderschlag aus, der in Wasser unlöslich, in Salpetersäure vollständig löslich ist. Die Bestimmung des Silbergehaltes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Ag	56.91	57.14 pCt.

Aachen, November 1880.

---

516. James H. Stebbins: Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf sulfurirte Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten.

(Eingegangen am 26. November.)

Die vor einiger Zeit veröffentlichte Abhandlung des Hrn. Raphael Meldola (diese Berichte XII, 2065) über die Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Phenole veranlasste mich einige Experimente in dieser Richtung zu machen, indem ich Meldola's

Experimente so abänderte, dass ich statt der Phenole sulfurirte Phenole in Anwendung gebracht habe.

Wie man weiss, vereinigen sich direkt gleiche Moleküle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol in eisessigsaurer Lösung bei 110° C. zu blauviolettem Farbstoffe. — In gleicher Weise vereinigen sich salzsaures Nitrosodimethylanilin und β-naphtolsulfosaures Natron zu hübschen blauen Farbstoffen.

Um nun den Farbstoff darzustellen, verfährt man am besten auf folgende Weise:

Ein Molekül β-naphtolsulfosaures Natron wird bei 110° C. in der gleichen Menge Eisessig gelöst, und zu diesem unter stetem Umrühren nach und nach ein Molekül salzsaures Nitrosodimethylanilin eingetragen. — Die so erhaltene Masse wird zuerst braun, dann dunkelbraun, worauf plötzlich Gasentwickelung eintritt, die sich aber bald wieder mässigt und zuletzt ganz aufhört.

Hierauf wird noch einige Zeit erhitzt, um noch etwas vorhandenen Eisessig wegzutreiben und zuletzt vom Feuer entfernt.

Die dunkelgrün schillernde Schmelze wird dann in heissem Wasser gelöst und mit Kalilauge versetzt, wodurch ein brauner, flockiger Körper gefällt wird. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt und mit verdünnter Schwefelsäure unter gelindem Erhitzen behandelt, worin er sich mit prachtvoller, kornblumenblauer Farbe auflöst. — Die Lösung wird filtrirt und das Filtrat zur Trockniss eingedampft. — Der Farbstoff wird dann zerrieben und stellt ein broncefarbenes Pulver dar. Letzteres ist leicht in Wasser löslich und färbt Schafwolle und Seide in saurer Flotte schön blau.

Wird der durch Fällen mit Kalilauge erhaltene Körper mit starker Schwefelsäure behandelt, so löst er sich darin leicht mit dunkelgrüner Farbe auf, wird aber beim Verdünnen mit Wasser in Blau verwandelt. Der Farbstoff scheint, wie man sieht, saure und basische Eigenschaften zu haben, indem er sich mit Basen zu farblosen Körpern und mit Säuren zu schön blauen Farbstoffen vereinigt. — Mit der Untersuchung dieser Körper bin ich noch beschäftigt und gedenke ferner die Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf sulfurirte, und zwar auch auf bisulfurirte Phenole in den Kreis meiner Experimente zu ziehen.

New-York, 10. November 1880.

517. E. O. Erdmann: Ueber wasserfreien Milchzucker.

(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Abhandlung des Hrn. M. Schmöger: „Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers“ [1]) veranlasst mich zu der Mittheilung, dass ich bereits 1856 die Erscheinung beobachtet und am 9. Januar 1857 in einem Vortrage zur Kenntniss der physikalischen Gesellschaft zu Berlin [2]) gebracht habe, sowie zu der Veröffentlichung eines Auszuges meiner darauf bezüglichen Untersuchungen.

Milchzucker kann wasserfrei in drei verschiedenen Modificationen bestehen, von denen zwei feste, krystallinische Form haben, die dritte nur flüssig (amorph) existirt.

Wenn man eine gewöhnliche Milchzuckerlösung in einem Metallgefäss schnell einkocht, erstarrt fast plötzlich die ganze Lösung zu einer porösen, nur aus kleinen, wasserfreien Milchzuckerkrystallen bestehenden Masse.

Dieser wasserfrei krystallisirte Milchzucker unterscheidet sich wesentlich von demjenigen wasserfreien Milchzucker, welchen man durch Krystallwasserentziehung bei 130° aus dem gewöhnlichen Milchzucker erhalten kann, und zwar:

1) durch ein höchst eigenthümliches, bis jetzt alleinstehendes und neuerdings auch von Hrn. Schmöger beobachtetes Drehungsvermögen,
2) durch bei weitem grössere (doppelte) Löslichkeit im Wasser,
3) durch die thermischen Vorgänge beim Lösen in Wasser (Wärmelösung),
4) durch die Krystallform.

1) Das Drehungsvermögen.

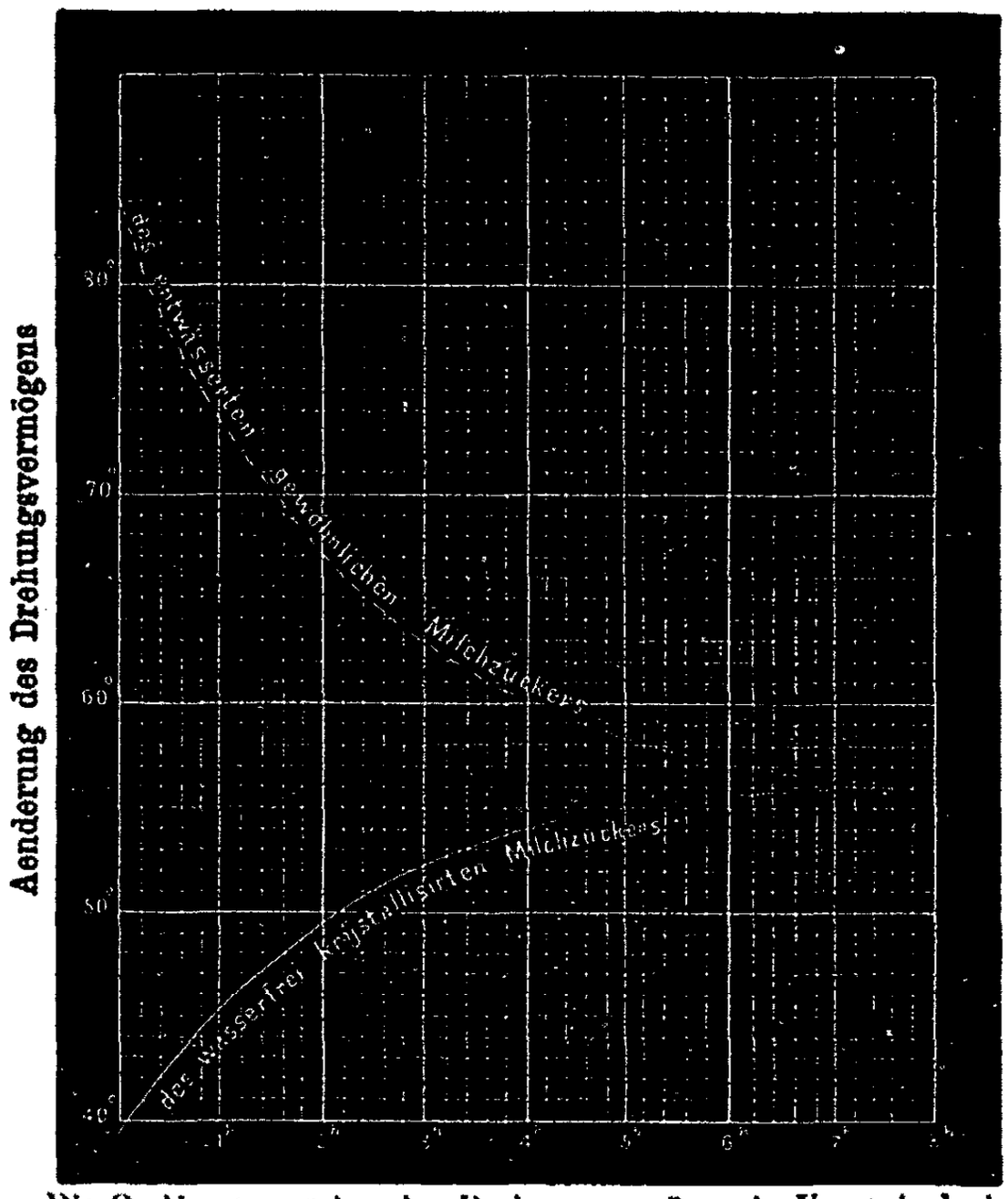
Während der krystallwasserhaltige und der bei 130° C. entwässerte, gewöhnliche Milchzucker in frisch bereiteten Lösungen ein und dasselbe veränderliche Drehungsvermögen besitzen, welches mit der Zeit kleiner und endlich constant wird, wie ich im Jahre 1855 gefunden habe, zeigt der wasserfrei krystallisirte Milchzucker in frisch bereiteten Lösungen ein anfangs geringes, mit der Zeit wachsendes und ebenfalls constant werdendes Drehungsvermögen, wie die folgende Tabelle und graphische Darstellung veranschaulichen.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1915.
[2]) Fortschritte der Physik, Jahrgang 1855, S. 13.

Tabelle über das veränderliche Drehungsvermögen frisch bereiteter Lösungen gleicher Concentration

von wasserfrei krystallisirtem Milchzucker		von entwässertem, gewöhnlichen Milchzucker	
sofort nach erfolgter Lösung .	39.5	sofort nach erfolgter Lösung .	84
1h später	45.8	1h später	73.4
2h -	49.6	2h -	67.3
3h -	52.2	3h -	62.9
4h -	53.9	4h	60.1
8h -	56	8h -	56



Die Ordinaten geben das Drehungsvermögen in Ventzke'schen Graden.

Die Abscissen die seit erfolgter Lösung verstrichene Zeit in Stunden.

Sobald das Drehungsvermögen constant geworden, was bei 0° C. sehr langsam, bei 100° C. aber in wenigen Secunden geschieht, sind beide Lösungen optisch und chemisch identisch, nämlich gewöhnliche Milchzuckerlösungen geworden, aus welchen man nach Belieben entweder den gewöhnlichen Milchzucker mit einem Atom Krystallwasser durch Verdunsten, oder den wasserfrei krystallisirten Milchzucker durch schnelles Einkochen darstellen kann.

2) Die Löslichkeit.

Der wasserfrei krystallisirte Milchzucker löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in circa 3 Theilen, der gewöhnliche krystallwasserhaltige Milchzucker in 6 Theilen Wasser auf.

Daher lässt sich von dem wasserfrei krystallisirten Milchzucker eine doppelte concentrirte Lösung herstellen, und weil sich diese, wie angegeben, in eine gewöhnliche Milchzuckerlösung verwandelt, scheidet sich dieser seiner geringeren Löslichkeit wegen aus; in der That sieht man eine klare Lösung des wasserfrei krystallisirten Milchzuckers sich bald ohne bemerkbare Temperaturänderung trüben und die Hälfte des gelösten Zuckers in sehr gut ausgebildeten Krystallen von den durch Schabus, v. Lang, Groth angegebenen Formen absetzen.

3) Die thermischen Vorgänge beim Lösen.

Der wasserfrei krystallisirte Milchzucker löst sich mit geringer Temperaturerniedrigung, während der erst nachträglich seines Krystallwassers beraubte Milchzucker sich beim Uebergiessen mit Wasser anfänglich erwärmt, bis er das ihm entzogene Krystallwasser wieder gebunden hat; dann löst er sich mit ebenfalls geringer Temperaturerniedrigung.

4) Die Krystallform.

Die Art der Darstellung des wasserfrei krystallisirten Milchzuckers schliesst die Gewinnung gut ausgebildeter und bestimmbarer Krystalle aus.

Da der gewöhnliche Milchzucker bei 130° C. sein Krystallwasser verliert, ohne zu schmelzen, oder seine optischen Eigenschaften zu ändern, giebt es mithin zwei wasserfreie Milchzuckerarten in fester, krystallinischer Form, von gleicher chemischer Zusammensetzung, deren eine

a) ein hohes abnehmendes Drehungsvermögen und geringe Löslichkeit, die andere

b) ein niedriges, wachsendes Drehungsvermögen und grosse Löslichkeit besitzt. Der wasserfreie Milchzucker existirt also in zwei

isomeren Modifikationen, deren molekulare Constitution jedoch nur im festen Aggregatzustande eine stabile ist.

c) Amorpher wasserfreier Milchzucker.

Jede der beiden eben besprochenen, festen Milchzuckerarten wandelt sich bei der Lösung im Wasser zu einer dritten, für beide gleichen Modifikation um, die nur in Lösung stabil ist. Keine messbare Temperatur- oder Dichtigkeitsänderung verräth die in der Lösung sich vollziehende Umwandlung; aber der polarisirte Lichtstrahl macht uns zum Zeugen der in den Molekülen stattfindenden Bewegung, welche sich durch die Veränderung des Drehungsvermögens dokumentirt. Sobald das Drehungsvermögen constant geworden, ist die Bildung der neuen, amorphen Modifikation vollendet. Auch sie existirt inmitten des Wassers als wasserfreie. Concentrirt man nämlich durch Einkochen [1]) ihre Lösung, so erhöht sich nach und nach ihr Siedepunkt, ohne dass der Zucker chemisch oder optisch sich ändert — bei 111° C. sind 4 Theile Zucker in einem Theile Wasser gelöst — und steigt unter steter Verminderung des Wassers bis auf 115° C., bei welcher Temperatur die ganze Lösung als wasserfrei krystallisirter Milchzucker erstarrt.

Unterbricht man das Einkochen vor dem Erstarren, also in einem Momente, wo die wasserfreie Modifikation in einem Minimum von Wasser gelöst ist, und giebt ihr durch Zusatz von heissem Wasser das ursprüngliche Gewicht, so zeigt sich auch ihr Drehungsvermögen ungeändert. Setzt man dagegen das Einkochen fort, so geht bei 115° C. der letzte Rest des Lösungswassers schnell fort und das eben noch gelöste amorphe Molekül ändert sich in die feste, wasserfrei krystallisirte Modifikation um. Diese amorphe Modifikation ist mithin nur im gelösten Zustande stabil, mit der Krystallisation ändert sie sich bei Gegenwart von Wasser und niedriger Temperatur in krystallwasserhaltigen, gewöhnlichen Milchzucker mit hohem und abnehmendem Drehungsvermögen, oder bei Entfernung des Wassers und hoher Temperatur in wasserfrei krystallisirten Milchzucker mit niedrigem und wachsenden Drehungsvermögen.

Deutung der Erscheinung.

Als ich im Jahre 1855 feststellte, dass der Milchzucker ein veränderliches Drehungsvermögen besitzt und durch Säuren nicht in Traubenzucker, sondern in eine andere Zuckerart umgewandelt wird, welche im Jahre 1856 auch von Hrn. Pasteur dargestellt und Lactose genannt wurde, erklärte ich die Veränderung des Drehungsvermögens beim Trauben- und Milchzucker für ein Symptom der sich im Was-

[1]) Im Chloralciumbade, um jede Spur einer Caramelisation unmöglich zu machen.

ser vollziehenden Modificirung der Moleküle. Dieselbe Erklärung gab im Jahre 1856 auch Hr. Dubrunfaut, der schon vor mir das veränderliche Drehungsvermögen des Stärkezuckers entdeckt hatte, und ihr schloss sich endlich auch Hr. Béchamp an, der anfangs die Erscheinung durch Austreten des Krystallwassers bedingt glaubte. Die im Vorstehenden nachgewiesene Existenz eines zweiten, wasserfreien und festen Milchzuckers mit veränderlichem Drehungsvermögen bestätigt des Weiteren die Richtigkeit meiner Ansicht, dass die Veränderungen des Drehungsvermögens und das Austreten des Krystallwassers nur Symptome der Modificirung sind.

Das Wesen und vornehmlich die Bildung dieser Modifikationen ist nicht in verschiedener Lagerung der die Moleküle bildenden Atome begründet, sondern durch Verschiedenheit der intramolekularen Bewegungen bedingt und wie andere chemische und physikalische Erscheinung nur dadurch zu erklären.

Lichterfelde, Haupt-Cadettenanstalt, November 1880.

---

518. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinaalkaloïde.

(Eingegangen am 23. November.)

Ueber die vor nunmehr 2 Jahren von mir (diese Berichte XI, 1820) angekündigten Untersuchungen „über alkylirte Chinaalkaloïde und über die Verbindungen der Chinabasen mit 2 Mol. Halogenalkylen“ habe ich es bis jetzt immer unterlassen zu berichten, weil es mir wünschenswerth schien, zugleich mit dieser Veröffentlichung auch womöglich die Frage nach der Existenz des Homocinchonidins als besonderen Alkaloïds und nach seinen näheren Beziehungen zum Cinchonidin zu erledigen. — Obgleich ich dieser Frage besonders in Gemeinschaft mit den HH. Ulrich, Dannenbaum, Schäfer und Schenk ununterbrochen seit meiner ersten Mittheilung viel Sorgfalt gewidmet habe, bin ich doch zu einer vollständigen Beantwortung derselben noch nicht gelangt: Im Gegentheil haben mich unsere vielseitigen Untersuchungen gelehrt, dass eine definitive Erledigung derselben nicht so leicht und nicht so bald zu erwarten sein dürfte; und das ist auch der wesentliche Grund, der mich mit der Veröffentlichung unserer Untersuchungen nicht mehr länger zögern lässt. —

Um unsere im Einzelnen gemachten Erfahrungen in allgemeinen Zügen wiederzugeben, sei zunächst hervorgehoben, dass sich kein einziges, sei es als Cinchonidin-, sei es als Homocinchonidin- aus dem Handel bezogenes Präparat (und ich habe wohl so ziemlich aus allen bekannteren Bezugsquellen Präparate unter Händen gehabt)

als ein reines, einheitliches Alkaloïd repräsentirend herausgestellt hat. Schon durch einfache fraktionirte Fällung der Salzlösungen mit Ammoniak gelingt es in den meisten Fällen, eine ganze Reihe von verschiedene Schmelzpunkte (200°—206°, ja 209° C.) zeigenden Fraktionen zu erhalten, welche nach genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure zu Sulfaten führen, die beim Krystallisiren unter möglichst gleichen Umständen oft recht different aussehende Formen entwickeln. Und ebenso werden beim fraktionirten Krystallisiren der neutralen schwefelsauren Salze Fraktionen von mehr oder weniger verschiedenem Aussehen erhalten, aus welchen sich Basen abscheiden lassen, die auch wieder ähnliche Schmelzpunkts-Differenzen zeigen. — Wenn uns nun auch unsere Versuche gelehrt haben, dass sich dasselbe Präparat von neutralem Sulfat je nach der Concentration und der Temperatur der krystallisirenden Lösung in verschieden deutlichen Formen erhalten lässt, so ist doch auch andererseits nicht zu verkennen, dass die im Handel vorkommenden Sulfate zweierlei ganz verschiedene Krystallisationstypen zeigen, die auch bei den verschiedensten Umkrystallisationen immer wieder charakteristisch hervortreten, so lange keine Reinigungsprocesse damit verbunden werden. Eben die beiden Sulfatformen, nach denen Hr. Hesse Homocinchonidin und Cinchonidin unterschieden hat — nämlich a) ganz feine, dünne, sich zu einem fast gallertartig erscheinenden Filz vereinigende Nadeln, die zu einer hornartigen, undurchsichtigen Masse eintrocknen, und b) deutlich ausgebildete, durchsichtige Nadeln, die auch nach dem Trocknen eine lockere Masse einzelner, deutlich erkennbarer Kryställchen bilden. — Während sich aus den meisten käuflichen Sulfaten der Form b) (auch aus dem von Jobst bezogenen) durch geeignete Fraktionirung der Base leicht Salz in der Form a) erhalten liess, war dies mit einem mir von den HH. C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim zur Verfügung gestellten, sehr schönen Präparat nicht der Fall. Die aus dem letztern dargestellte Base zeigte auch nach fraktionirtem Fällen für die verschiedenen Fraktionen fast den gleichen Schmelzpunkt 202°—203° C.; als aber dann das Salz mit einer verdünnten Lösung von Seignettesalz behandelt wurde, ergab das aus dem ungelösten Tartrat abgeschiedene Alkaloïd den Schmelzpunkt 201° C. und durch nochmalige Wiederholung dieser Reaktion wurde der Schmelzpunkt der Base auf 200° bis 201° C. herabgedrückt. Die Menge der hierbei in Form von weinsaurem Salz in Lösung gebliebenen Substanz war leider zu gering, um näher untersucht werden zu können.

Ein von Zimmer als reines Cinchonidin bezogenes Alkaloïd, das den Schmelzpunkt 205° C. zeigte, lieferte als Sulfat wesentlich die

charakteristische Form a), während seine Analyse evident auf die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ stimmt.

Das zu unsern Versuchen verwendete Sulfat der Form a), resp. die ihm zu Grunde liegende Base haben wir nur aus der Braunschweiger Chininfabrik durch die Güte des Hrn. Buchler bezogen; doch darf ich nicht unerwähnt lassen, dass auch Hr. Hesse die Güte hatte, mir einmal eine kleine Probe seines Homocinchonidins zukommen zu lassen, die eben genügte, die Identität desselben mit dem Buchler'schen Alkaloïd wahrscheinlich zu machen.

Dieses sogenannte Homocinchonidin zeigte, wie schon früher erwähnt, regelmässig den Schmelzpunkt von 203°—205° C., der aber durch vielfach wiederholtes Umkrystallisiren theils der Base selbst aus Alkohol, theils des schwefelsauren und salzsauren Salzes aus Wasser, bis auf 209°—210° C. gesteigert werden kann; und ich glaubte nun wirklich längere Zeit, in diesem Präparat (Schmp. 209°) das ganz reine Alkaloïd, dessen Sulfat durch die Form a) charakterisirt ist, in Händen zu haben. Man braucht jedoch dasselbe nur an Weinsäure zu binden (durch Behandeln der neutralen Salze mit Seignettesalz), um es in 2 Theile zu zerlegen, nämlich einen Theil, dessen Tartrat in Wasser löslich ist und dessen Schmelzpunkt in verschiedenen Versuchen zwischen 224° und 230° C. differirend gefunden wurde, und in einen, ein fast unlösliches Tartrat liefernden Theil, welcher bei 201° C. schmilzt und nun ein in deutlichster Weise in den Formen b) krystallisirendes Sulfat bildet. Kann es hiernach keinem Zweifel mehr unterliegen, dass den beiden Sulfatformen wesentlich ein und dasselbe Alkaloïd zu Grunde liegt, dass also im Cinchonidin und Homocinchonidin derselbe Körper nur im Zustand verschiedener Reinheit vorliegt, so ist andererseits die Frage nach den verunreinigenden Substanzen, durch welche die abweichenden Eigenschaften bedingt werden, in den einzelnen Fällen eine ungemein schwierig zu beantwortende, da nach unsern Erfahrungen in den verschiedenen käuflichen Cinchonidinpräparaten wesentlich verschiedene Verunreinigungen enthalten sind, die sich in ihrem Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften — wie z. B. die Form des neutralen Sulfates, oder den Schmelzpunkt der freien Base u. s. w. — gegenseitig aufheben können. Man erhielt so, um ein von uns oft nachgewiesenes Beispiel anzuführen, aus dem neutralen Sulfat des bei 209° C. schmelzenden, sogenannten Homocinchonidins, welches für sich immer in der Form a) krystallisirt, leicht schöne, deutlich ausgebildete, breite Nadeln der Form b), wenn man der Lösung desselben einige Procente Chininsulfat zusetzt; und die aus diesen Krystallen abgeschiedene, unreinere Base schmilzt nun wieder bei 204°—205° C. Dazu kommt nun noch, dass in der That die Cin-

chonidinbase nicht immer die gleiche Zusammensetzung zu haben scheint, sondern dass dieselbe bald der Formel: $C_{19}H_{22}N_2O$, bald der Formel: $C_{20}H_{24}N_2O$, je nach ihrer Abstammung (?) (ähnlich wie das auch beim Strychnin der Fall ist), zu entsprechen scheint, ohne dass mit dieser Zusammensetzungsdifferenz prägnante Unterschiede in den Eigenschaften verknüpft wären.

Nach alledem glaube ich, dass in die ganze Frage nur dadurch Klarheit gebracht werden kann, dass aus notorisch reinen, ihrer Herkunft nach genau definirbaren Rinden verschiedener Jahrgänge und verschiedener Gegenden hergestellte Präparate der chemischen Untersuchung zugänglich gemacht werden. Und da auf Veranlassung des Hrn. Schäfer —, der mich, wie die anderen oben genannten Herren, bei der wenig lohnenden, im Ganzen recht mühsamen Arbeit, deren Resultate im Obigen kurz angedeutet sind, mit dem anerkennenswerthesten Eifer unterstützte, — die Firma C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim sich in der entgegenkommendsten Weise bereit erklärt hat, mir das gewünschte Material zu liefern, so hoffe ich in einiger Zeit entscheidendere Mittheilung über diesen Gegenstand machen zu können.

Wenn ich demnach heute keinen Zweifel mehr darüber hegen kann, dass die, sei es als Cinchonidin, sei es als Homocinchonidin, von uns benutzten Alkaloïde nicht rein waren, so stehe ich doch nicht an, im Folgenden die zum Theil schon vor längerer Zeit dargestellten und untersuchten Derivate derselben kurz zu beschreiben, zumal dieselben in Folge vielfacher Umkrystallisationen und sonstiger Operationen jedenfalls nur noch sehr wenig verunreinigt sein dürften und für sie höchstens noch kleine Correkturen für die Schmelzpunkte zu erwarten sind. Ich bezeichne das bisher für Homocinchonidin gehaltene Präparat, um seinem Ursprung Ausdruck zu geben, vorläufig noch als h-Cinchonidin.

---

519. Ad. Claus und M. Dannenbaum: Aethylderivate des Cinchonidins.

(Eingegangen am 23. November.)

Das Alkaloid stammt aus Zimmer's Fabrik in Sachsenhausen und krystallisirt in grossen, derben Krystallen, die bei 205° schmolzen. Das neutrale Sulfat bildet die Formen a). Die Analyse der freien Base führt entschieden zur Formel $C_{20}H_{24}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.92	77.96 pCt. [1])
H	7.79	8.23 -

Die Monojodäthylverbindung, $C_{20}H_{24}N_2O.C_2H_5J$, krystallisirt aus Wasser, wie aus Alkohol in weissen, langen Nadeln wasserfrei: Beim Erhitzen tritt etwa bei 249° C. unter Braunfärben und sehr starkem Aufschwellen Schmelzen ein. In der früheren Mittheilung von mir und Buchler (diese Berichte XI, 1821) ist für das Jodäthylhomocinchonidin 261° C. als Schmelzpunkt angegeben: das ist auch nicht unrichtig, insofern bei dieser Temperatur die ganze Masse unter enormer Volumvermehrung geschmolzen ist. Wir haben in Folge dieser Angabe beide Präparate genau verglichen und gefunden, dass sie auf das Vollkommenste übereinstimmen: Genau bei 249° C. traten beide in das nämliche Stadium des anfangenden Schmelzens und sich Zersetzens: Demnach entspricht die früher als h-Cinchonidinderivat beschriebene Verbindung (s. Analysen a. a. O.) der Formel $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$, während dem hier zu besprechenden Präparat evident die Formel $C_{20}H_{24}N_2O.C_2H_5J$ zukommt:

	Gefunden			
	1	2	3	im Mittel
C	56.90	56.21	56.73	56.61 pCt.
H	6.75	6.53	6.56	6.61 -
J	27.30	27.03	--	27.2 -

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O.C_2H_5J$	Gefunden Dannenbaum	Buchler	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$
C	56.89	56.61	56.23	56.0 pCt.
H	6.25	6.61	6.10	6.0 -
J	27.39	27.2	28.16	28.22 -

Monojodmethylcinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O.CH_3J$, wurde hauptsächlich dargestellt, um es mit dem weiter unten zu beschreibenden, entsprechenden Präparat aus h-Cinchonidin zu vergleichen: Wasserfreie, der Aethylverbindung sehr ähnliche, farblose Nadeln, leicht aus Wasser und Alkohol krystallisirt zu erhalten, die bei 245° C. anfangen unter Zersetzung zu schmelzen und bei 255° C. unter vollkommener Zersetzung eine äusserst voluminöse, braunrothe, geschmolzene Masse bilden — die Jodbestimmung ergab 28.0 pCt. J — die obige Formel verlangt 28.22 pCt. J.

Beide Jodäthylverbindungen lösen sich in mässig concentrirter Salzsäure beim Erwärmen unter Bildung einer intensiv gelben

[1]) Die verschiedentlich betonte Gefahr, dass in Folge des Stickstoffgehaltes der Kohlenstoff leicht etwas zu hoch gefunden werden kann, ist für unsere Analysen ausgeschlossen, da bei ihnen das Wasser in mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Perlenröhren aufgefangen wurde.

Lösung leicht auf, und wenn nicht zu viel Flüssigkeit angewendet wurde, so erstarrt dieselbe beim Erhalten zu einem Brei von intensiv gelben Nadeln, die entschieden ein salzsaures Jodäthylcinchonidin repräsentiren — doch gelang es uns bis jetzt nicht, dieselben von constanter Zusammensetzung zu erhalten; bei mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser nimmt der Salzsäuregehalt ab und beim Zusammenbringen mit Ammoniak verschwindet die gelbe Farbe sofort und man erhält wieder die farblosen Krystallnadeln der Jodalkylverbindungen. Dagegen scheinen die Jodwasserstoffjodalkylverbindungen beständiger: Eine solche habe ich in neuerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Ulrich durch anhaltendes Kochen von Jodmethylcinchonidin mit Jodäthyl in offenen Gefässen erhalten. Diese Beobachtung, die hier nur vorläufig erwähnt sein soll, erklärt die uns früher sehr auffallend erscheinende Thatsache, dass bei der Darstellung der Dijodalkylverbindungen, je nachdem in offenen Gefässen am Rückflusskühler, oder in zugeschmolzenen Röhren operirt wird, unter Umständen nicht übereinstimmende Resultate erhalten werden können, in der einfachsten Weise. In Betreff der Dijodalkylverbindungen des Cinchonidins möchte ich mir die detaillirteren Angaben noch vorbehalten, da ich nicht ganz sicher bin, dass die bis jetzt genauer untersuchten Präparate vollkommen frei von Jodwasserstoffverbindungen waren. Im Allgemeinen gelingt die Darstellung leicht durch Erhitzen der Monojodalkylverbindungen mit überschüssigem Jodalkyl in geschlossenen Röhren schon bei der Temperatur des Wasserbades: Jodmethyl wird unzweifelhaft leichter als Jodäthyl addirt — die Dijodalkylcinchonidine besitzen — wie die entsprechenden Verbindungen aller Chinaalkaloïde — eine intensiv gelbe bis rothe, selbst violette Färbung und krystallisiren mit Krystallwasser — wie es scheint je nach Umständen mit einem, oder mit zwei Molekülen, für die Verbindungen mit zwei verschiedenen Jodalkylen ist die Reihenfolge, in der die Addition erfolgt, entschieden nicht gleichgültig. Jodäthyljodmethylcinchonidin und Jodmethyljodäthylcinchonidin sind wesentlich, auch in der Krystallform (?), von einander verschieden: Haben wir das auch mit aller Bestimmtheit feststellen können, so bedarf es doch namentlich zur Beantwortung der krystallographischen Frage noch zeitraubender präperativer Studien, mit denen Hr. Ulrich soeben beschäftigt ist. Solange den Dijodalkylverbindungen noch Spuren von Monojodalkylverbindungen anhängen, krystallisiren sie in Nadeln, im reinen Zustande dagegen in kurzen, wie es scheint, rhombischen Formen.

Aethylcinchonidin, $C_{20}H_{23}(C_2H_5)N_2O[C_{20}H_{24}N_2O.C_2H_4?]$: Die Zersetzung des Monojodäthylcinchonidins gelingt nicht nur bei Anwendung concentrirter Kalilauge, sondern schon verdünnte Kali-

lauge hat — allerdings ist dann längere Zeit andauerndes Kochen nöthig — denselben Effekt. In jedem Fall ist zur Darstellung [1]) der reinen, krystallisirten Base Vorsicht nöthig, da sie leicht bei zu langem Erhitzen sowohl, wie beim Erhitzen auf höhere Temperatur ihre Fähigkeit zu krystallisiren verliert. Das reine Aethylcinchonidin krystallisirt aus Alkohol, wie aus Aether in wasserhellen, nadelförmigen Krystallen, die sich am Licht schnell röthen: In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. sind sie leicht löslich, in Wasser unlöslich. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 90° C. zu einer gelben Flüssigkeit, die nach längerer Zeit wieder krystallinisch erstarrt.

Die Analyse der farblosen Krystalle ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{23}(C_2H_5)N_2O$
C	78.25	78.5 pCt.
H	8.82	8.33 -
N	8.7	8.33 -

Die Salze des Aethylcinchonidins sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, so dass sie nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden können: Durch Ammoniak wird die Base aus ihnen abgeschieden. Das Platindoppelsalz fällt aus der neutralen Lösung des salzsauren Salzes als ein schön hellgelber, unter dem Mikrokop krystallinisch erscheinender Niederschlag, der in Salzsäure leicht löslich ist, auch beim Kochen mit vielem Wasser aufgelöst wird: Beim Erhitzen auf 150° C. giebt das Salz 1 Mol. Wasser ab, bei 160° C. tritt Zersetzung ein.

Das Doppelsalz entspricht der Formel $C_{20}H_{23}(C_2H_5)N_2O, 2HCl, PtCl_4 + H_2O$:

	Berechnet	Gefunden	
C	34.46	34.16	— pCt.
H	4.17	4.56	— -
Pt	25.71	25.38	25.48 -
H_2O	2.35	2.5	2.6 -

Mit Jodalkylen vereinigt sich das Aethylcinchonidin im Ganzen leicht; so schon bei längerem Stehen des Gemisches, schneller beim Erhitzen der alkoholischen, oder ätherischen Lösung des Gemisches, namentlich im zugeschmolzenen Rohr: das so gereinigte, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Jodäthylcinchonidin, $C_{20}H_{23}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$, bildet lange, farblose, dem Jodäthylcinchonidin sehr ähnliche Nadeln, die sich ganz wie dieses in ihren Löslichkeitsbeziehungen verhalten, krystallwasserfrei sind und beim Erhitzen unter Zersetzung zu einer stark aufgeblähten Masse

[1]) Vergl. Dannenbaum, Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1880, 22.

schmelzen; die letztere Zersetzung beginnt bei 257° C. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	58.13	58.57 pCt.
H	7.15	6.70 -
J	26.11	25.81 -

Das analoge Jodmethyläthylcinchonidin, $C_{22}H_{23}(C_2H_5)N_2O.CH_3$ ist der vorigen Verbindung in jeder Beziehung täuschend ähnlich.

	Gefunden	Berechnet
J	26.34	26.56 pCt.

Von besonderem Interesse wird die Vergleichung dieser Verbindung mit dem isomeren Jodäthylmethylcinchonidin $C_{22}H_{23}(CH_3)N_2O.C_2H_5J$ sein. Das Jodäthyläthylcinchonidin wird durch Kali unter Jodwasserstoffabspaltung in eine neue Base übergeführt, die voraussichtlich mit der aus dem Dijodäthylcinchonidin auf dem gleichen Wege erhaltenen isomer, aber nicht identisch (?), sein wird: Die näheren Untersuchungen dieser Basen, sowie die Versuche, Verbindungen des Aethylcinchonidins mit 2 Mol. Jodalkylen herzustellen, müsste vor der Hand schon wegen der Schwierigkeit, die nöthigen Mengen Material herzustellen, noch vorbehalten werden.

---

520. Ad. Claus u. R. Bock: Methylderivate des h-Cinchonidins.

(Eingegangen am 23. November.)

Die Base war aus der Braunschweiger Chininfabrik bezogen, die nämliche, welche in den früheren Untersuchungen von Buchler und mir (diese Berichte XI, 1820) verwendet war — Schmelzp. 203—205° C. Die Base, das salzsaure Salz derselben und ihr Platindoppelsalz sind von den HH. Bock und Baetcke auf meine Veranlassung nochmals analysirt:

	Gefunden	Berechnet f. freie Base ($C_{19}H_{22}N_2O$)
C	77.377 pCt.	77.551 pCt.
H	7.90 -	7.48 -

	Gefunden	Berechnet f. salzsaures Salz ($C_{19}H_{22}N_2O, HCl + H_2O$)
H_2O	5.09 pCt.	5.13 pCt.
Cl	10.106 -	10.186 -

Das luftrockne Platindoppelsalz verlor beim Trocknen auf 110° C. 3.3 pCt. und 3.47 pCt. H_2O (entsprechend 1—1½ Mol.) und die wasserfreie Substanz ergab 27.262 und 27.267 pCt. Pt — die Formel $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$ verlangt 26.9 pCt. Pt. —

Jodmethyl-h-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O, CH_3J$, bildet sich schon in der Kälte nach 24 stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung der beiden Bestandtheile: Feine, farblose Nadeln, die in allen Eigenschaften dem in der vorhergehenden Notiz erwähnten Jodmethylcinchonidin gleich sind, Schmelz- resp. Zersetzungspunkt 248° C. — krystallwasserfrei. — Die Analysen führen zur Formel $C_{19}H_{22}N_2O . CH_3J$ und sind nicht mit der Formel $C_{20}H_{24}N_2O . CH_3J$ in Einklang zu bringen.

	Gefunden	Berechnet
C	54.74 pCt.	55.0 pCt.
H	5.97 -	5.73 -
J	29.06 -	29.12 -

Dijodmethyl-h-Cinchonidin erhält man leicht durch Erhitzen der Monojodmethylverbindung mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr; bei der Temperatur des Wasserbades ist die Reaktion nach 5—6 Stunden beendet. Aus absolutem Alkohol, in dem die Verbindung schwerer löslich ist, sowie durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether scheint man die wasserfreie Substanz zu erhalten; sie krystallisirt in grossen, bernsteingelben Prismen. Genauere Angaben bleiben vorbehalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O . 2CH_3J$
C	43.56 pCt.	43.6 pCt.
H	4.7 -	4.84 -
J	43.93 -	43.94 -

Chlormethyl-h-Cinchonidin wurde namentlich zur Vergleichung mit dem salzsauren Salz des Methyl-h-Cinchonidins dargestellt durch Umsetzung der Jodverbindung mit salpetersaurem Silber und der dabei erhaltenen Lösung mit Chlornatrium. Aus Alkohol und Wasser leicht in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirend, die 1 Mol. Wasser enthalten und nach dem Entwässern bei 158° C. (uncorr.) schmelzen.

Methyl-h-Cinchonidin, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$. Bei vorsichtiger Behandlung des Jodmethyl-h-Cinchonidins mit Kalilauge[1]) erhält man die Base als aus Aether, oder besser aus verdünntem Alkohol in Tafeln krystallisirende Verbindung fast farblos, die sich am Licht schnell röthlich färbt. Diese Krystalle entsprechen der Formel: $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	73.62 pCt.	73.51	73.51 pCt.
H	8.0 -	8.2	8.03 -

Die Krystalle schmelzen unzersetzt bei 75—76° C. (uncorr.) und die erkaltende Masse erstarrt wieder strahlig krystallinisch. Beim

[1]) Vergl. Bock, Inaug.-Dissert., Freiburg 1879, S. 16 ff.

Erhitzen auf 130° C. entweicht ein Mol. Krystallwasser (gefunden: 5.4 pCt., berechnet für obige Formel: 5.52 pCt.) und das so erhaltene, wasserfreie Oel erstarrt nicht wieder, ohne Krystallwasser aufgenommen zu haben, was aber in feuchter Atmosphäre ziemlich schnell erfolgt. Die wasserfreie Base (wie das Aethyl-h-Cinchonidin) krystallisirt zu erhalten, ist uns bis jetzt auf keine Weise gelungen. Im Allgemeinen dürfte jedoch dieses abweichende Verhalten des Methyl-h-Cinchonidins bei den bekannten Eigenschaften der Chinaalkaloide in Betreff ihrer Krystallisationsfähigkeit nicht besonders auffallend erscheinen.

Die Salze des Methyl-h-Cinchonidins sind im Wasser ungemein löslich und diese Lösungen liefern beim freiwilligen Eindunsten durchgehends syrupartige Massen, die erst nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure geringe Mengen von Kryställchen entstehen lassen. So konnten von dem salzsauren Salz nach monatelangem Stehen zarte Nädelchen erhalten werden, die aber äusserst hygroskopisch und zerfliesslich sind und sich wesentlich von denen des oben beschriebenen, isomeren Chlormethyl-h-Cinchonidins unterscheiden.

Das Platindoppelsalz fällt aus der neutralen Lösung des salzsauren Salzes als hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der schon in wenig mit Salzsäure angesäuertem Wasser löslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$, $2HCl$, $PtCl_4 + 3H_2O$, und von diesen 3 Molekülen Wasser entweicht eins beim Erwärmen auf 80—100° C., das zweite zwischen 110—115° C. und das letzte erst bei 150° C. Das lufttrockne Salz ergab bei der Analyse 25.2 pCt. Pt, während die obige Formel 25.5 pCt. verlangt.

Beim Trocknen ergaben sich folgende Verluste:

	Gefunden	Berechnet
Bei 80° C.	= 2.34 pCt.	$1H_2O$ = 2.44 pCt.
- 115° C.	= 4.91 -	$2H_2O$ = 4.76 -
- 150° C.	= 6.2 -	$3H_2O$ = 6.9 -

Durch Kochen mit Wasser wird das Platindoppelsalz zersetzt; die Lösung wird rasch sauer, Platinsalmiak scheidet sich aus und beim Eindampfen der nach dem Erkalten filtrirten Lösung krystallisirt ein neues, noch nicht näher untersuchtes Platinsalz in zarten Blättchen aus.

Jodmethyl-Methyl-h-Cinchonidin: $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$, $CH_3J + 2H_2O$. Die Verbindung entsteht leicht schon in der Kälte, wenn man die beiden Bestandtheile in Alkohol löst und diese Mischung stehen lässt. Nach dem Reinigen wurden prismatische, farblose Krystalle erhalten, die über Schwefelsäure verwittern, indem sie die Hälfte ihres Wassergehaltes verlieren; bei 105—110° C. entweicht auch das zweite Molekül Wasser. (Gefunden 7.51 pCt., berechnet 7.4 pCt. H_2O.) Die entwässerte Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	55.77 pCt.	56.0 pCt.
H	6.37 -	6.0 -
J	28.1 -	28.2 -

Die wasserhaltigen Krystalle ergaben bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
C	51.64 pCt.	51.8 pCt.
H	6.77 -	6.4 -

Auch aus dem Di-Jodmethyl-h-Cinchonidin haben wir durch Zersetzung mit Kalilauge eine in Aether lösliche, jodfreie Base dargestellt, die bis jetzt jedoch nur in Form eines rothen, in der Kälte bröcklichen, in der Wärme zusammenbackenden Harzes erhalten werden konnte und noch der eingehenderen Untersuchung bedarf.

---

521. Ad. Claus u. C. Bätcke: Phenyl-h-Cinchonidin.

(Eingegangen am 23. November.)

Von besonderem Interesse musste es den beobachteten, neuen Reaktionen der Chinaalkaloïde gegenüber erscheinen, zu prüfen, ob auch in dem Verhalten dieser Basen beim Erhitzen ihrer neutralen Salze mit primären Aminen eine Abweichung von der Reaktionsfähigkeit tertiärer Basen zu constatiren sei. — In der That ist dieses der Fall und unsere Versuche, in welchen neutrales salzsaures h-Cinchonidin mit Anilin (1 Mol.: 1 Mol.) bis zum Siedepunkt des letzteren erhitzt wurde, haben uns zu zwei neuen, isomeren Basen von der Zusammensetzung: $C_{19} H_{21} (C_6 H_5) N_2 O$, also Phenyl-h-Cinchonidinen, geführt. Ich unterlasse es, hier[1]) Einzelheiten über den Verlauf der Reaktion, sowie über die ziemlich umständlichen Reinigungsmethoden der erhaltenen Verbindungen zu geben; nur sei erwähnt, dass unter ununterbrochener Ammoniakentwicklung die Umsetzung in etwa 5—6 Stunden beendet ist und dass, wenn man dann mit Erhitzen aufhört, aus der Reaktionsmasse wesentlich die eine, ich bezeichne sie mit α, Modifikation des Phenyl-h-Cinchonidins als in Aether löslicher, zu einem dicken Oel trocknender Körper erhalten wird, während bei länger (bis zu 60 Stunden) fortgesetztem Erhitzen der Reaktionsmasse hauptsächlich die andere Modifikation, das β-Phenyl-h-Cinchonidin als fester Körper in Form eines braunen, in Aether unlöslichen Pulvers, entsteht. Bei unseren ersten Versuchen, bei denen die Dauer des Erhitzens eine mittlere war, hatten wir Gemenge der beiden Modifikationen in wechselnden

[1]) Vergl. Bätcke, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1879.

Verhältnissen erhalten, die durch Aether getrennt wurden. — Alle Versuche, die neuen Basen in krystallinische Form überzuführen, haben negative Resultate ergeben, und ebenso ist es uns nicht gelungen, eins der einfachen Salze krystallisirt zu erhalten. Ihre Lösungen dampfen alle zu syrupartigen, dunkelbraunen Massen ein, in denen auch jetzt, nachdem sie über ein Jahr gestanden haben, keine Spur einer festen Ausscheidung wahrzunehmen ist.

	Gefunden		Berechnet für
	α-Phenyl-h-Cinchonidin	β-Phenyl-h-Cinchonidin	$C_{19}H_{21}(C_6H_5)N_2O$
C	80.86	80.25 pCt.	81.08 pCt.
H	7.3	7.11 -	7.02 -
N	8.1	—	7.58 -

Die Platindoppelsalze beider Basen wurden durch fraktionirte Fällung in der schon öfters beschriebenen Weise, dass die Flüssigkeit mit dem ersten Niederschlag aufgekocht und erst dann aus der filtrirten, erkalteten Lösung weiter gefällt wurde, leicht rein, als schön gelbe Niederschläge erhalten. Sie entsprechen beide der Zusammensetzung: $C_{19}H_{21}(C_6H_5)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
		α	β
C	36.63 pCt.	36.24	36.7 pCt.
H	3.91 -	4.5	4.3 -
Pt	24.18 -	23.85	24.08 -
$2H_2O$	4.39 -	4.6	4.45 -

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des α-Phenyl-h-Cinchonidins mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im geschlossenen Rohr wurde eine in Wasser lösliche, leider auch nicht krystallisirende Verbindung in Form eines spröden, braunrothen Harzes erhalten, deren Analysen zu der Formel eines Dijodmethyl-Phenyl-h-Cinchonidins führen:

	Gefunden	Berechnet
C	49.7 pCt.	49.54 pCt.
H	4.55 -	4.8 -
J	38.2 -	38.8 -

Die neutralen Chinin- und Cinchoninsalze entwickeln beim Erhitzen mit Anilin ebenfalls Ammoniak und liefern phenylirte Derivate von ebenso unerquicklichen Eigenschaften, wie sie die eben beschriebenen Basen besitzen. — Brucin- und Strychninsalze können dagegen nicht zur Umsetzung mit Anilin gebracht werden. — Da demnach diese Reaktionsfähigkeit gegen primäre Amine für die Chinaalkaloïde — die wegen der Umsetzung ihrer Halogenalkylverbindungen mit Silberoxyd zu Ammoniumoxydhydraten als tertiäre Basen aufgefasst werden müssen — als ganz besonders charakteristisch

erscheinen muss, hielt ich es doch für wünschenswerth, noch wenigstens einen analogen Fall genau zu studiren. — Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit Hrn. Bottler die Reaktion von Ortho- und Para-Toluidin auf salzsaures Chinin eingehender studirt, zunächst in der Hoffnung, bei Anwendung des krystallisirten p-Toluidins zu krystallisirenden Derivaten zu gelangen. Leider jedoch ohne den gehofften Erfolg, wie in einer nächsten Mittheilung über Derivate des Cinchonins und Chinins des Näheren beschrieben werden soll.

Freiburg, den 19. November 1880.

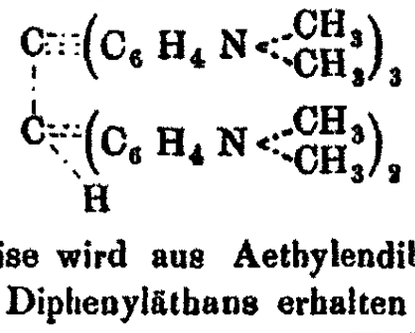
---

522. Paul Schoop: Ueber die Einwirkung von Dimethylanilin auf Aethylenbromid und Acetylentetrabromid.

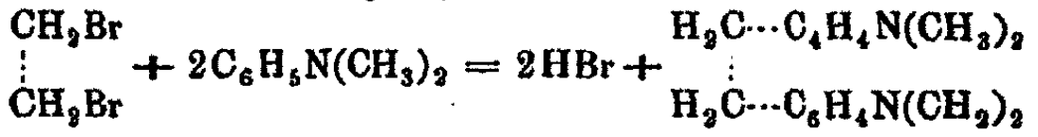
(Eingegangen am 29. November.)

Aus Dimethylanilin und Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff [1]), ebenso Chloral [2]) werden Basen erhalten, welche in naher Beziehung zum Triphenylmethan stehen und bei der Oxydation Farbstoffe liefern.

Es erschien interessant, ähnliche Derivate eines mehrfach phenylirten Aethans kennen zu lernen. Durch die Untersuchungen von O. u. E. Fischer [3]) ist bereits ein hierher gehöriger Körper, ein Derivat des Pentaphenyläthans, bekannt. Derselbe entsteht durch Wechselwirkung von Dimethylanilin und Chloral und hat die Formel:



Auf ähnliche Weise wird aus Aethylendibromür und Dimethylanilin ein Derivat des Diphenyläthans erhalten nach der Formel:



Tetramethyldiamidodiphenyläthan.

188g Aethylendibromür wurden mit 242 g Dimethylanilin in einem Kolben acht Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich während der Reaktion bromwasserstoffsaures Dimethylanilin aus. Das Reaktionsprodukt wurde mit alkalischem Wasser versetzt und

---

[1]) Horchard, diese Berichte XII, 681.
[2]) O. und E. Fischer, diese Berichte XI, 2097.
[3]) Ebendaselbst XI, 951.

in einer Schale eingedampft, wobei unverändertes Dimethylanilin und Aethylendibromür sich verflüchtigten.

Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, dieser abdestillirt und das zurückbleibende, braune Oel destillirt. Dasselbe ging zu gleichen Theilen vor 360° C. und nach 360° C. über.

Die Fraktion bis 360° C. erstarrte nach einigen Tagen. Durch Abpressen des anhängenden Oeles, Waschen mit Holzgeist und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Holzgeist wurde die Base in reinem Zustand erhalten.

Aus Alkohol und Holzgeist krystallisirt die Base in feinen, seideglänzenden Nadeln, die sich zu Büscheln gruppiren. Sie ist leicht löslich in Aether, Ligroïn, in heissem Holzgeist und Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 50° C., Siedep. über 300° C. Eine Verbrennung bestätigte die Formel $C_{18}H_{24}N_2$.

0.1923 g Substanz lieferten 0.1565 g H_2O, entsprechend 0.0174 g H_2 und 0.5675 g CO_2, entsprechend 0.1546 g C.

Für die Formel $C_{18}H_{24}N_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	80.51	80.40 pCt.
H	8.96	9.05 -

Die Base bildet gut charakterisirte Salze, welche jedoch beim Erwärmen sich zersetzen (schon bei 100° C.). Während das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz in beinahe allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist (ausgenommen Benzol), ist das jodwasserstoffsaure Salz unlöslicher und krystallisirt.

Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_{18}H_{24}N_2\,2JH$, wird erhalten durch Vereinigung der alkoholischen Lösung der Base mit Jodwasserstoff. Durch Verdunsten des Alkohols und Waschen des Rückstandes mit Aether wird es rein erhalten. Es ist löslich in Alkohol und Wasser.

Am Licht bräunt es sich und zersetzt sich schon bei wenig erhöhter Temperatur.

Eine Jodbestimmung spricht für die Formel $C_{18}H_{24}N_2 + 2JH$.

0.1812 g Substanz ergaben 0.1373 g AgJ, entsprechend 0.0748 g JH und 0.0101 g Ag, entsprechend 0.0120 g JH = 0.0368 g JH.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2\,2JH$	Gefunden
Jodwasserstoff	48.8	47.9 pCt.

War die angewandte Jodwasserstoffsäure jodhaltig, so bildet sich neben dem jodwasserstoffsauren Salz ein Jodsubstitutionsprodukt.

Die Trennung geschieht durch absoluten Aether, worin das jodwasserstoffsaure Salz unlöslich, das Jodprodukt löslich ist. Beim Ver-

dunsten des Aethers setzt sich dasselbe in dunkelgrünen, oktaëdrischen Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig kann der Körper reiner erhalten werden. Die Formel des Körpers ist

$$C_{18}H_{24}N_2J.2JH + J_2.$$

0.2364 g Substanz erforderten:

19.9 ccm $\frac{1}{20}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung
7.4 - $\frac{1}{20}$ Jodlösung

12.5 ccm $\frac{1}{20}$ Jodlösung = 0.079937 g Jod.

	Gefunden	Berechnet
Jod	33.56	32.65 pCt.

0.2312 g Substanz lieferten 0.2912 g AgJ, entsprechend 0.1573 g Jod.

	Gefunden	Berechnet
Jod	68.06	65.3 pCt.

Das Platindoppelsalz.

Dasselbe ist schwer löslich in Wasser und Alkohol. Beim Trocknen bei 100° C. zersetzt es sich langsam.

Dasselbe ist nach der Formel $C_{18}H_{24}N_2J\,2HCl + PtCl_4$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	29.12	29.61	29.67 pCt.

Das oxalsaure Salz

wird erhalten, wenn der ätherischen Lösung der Base eine ätherische Lösung von Oxalsäure zugesetzt wird. Man wendet einen Ueberschuss von Oxalsäure an, da sonst ein Theil der Base unverändert bleibt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz rein erhalten.

Erwärmt man das Salz in Wasser vorsichtig, so löst es sich auf; sobald jedoch die Lösung über 80° C. warm ist, zersetzt sich das Salz in freie Base und freie Säure. Beim Erkalten der Lösung entsteht wieder das oxalsaure Salz.

Die Analyse des Salzes entspricht der Formel:

$$C_{18}H_{24}N_2 + 2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

0.1982 g Substanz lieferten 0.1037 g H_2O, entsprechend 0.01152 g H_2 und 0.4241 g CO_2, entsprechend 0.1157 g C, ferner:

0.3032 g Substanz gaben 0.1335 g $CaCO_3$, entsprechend 0.12015 g Oxalsäure.

	Berechnet	Gefunden
C	58.93	58.37 pCt.
H	6.25	5.83 -
Oxalsäure	40.18	39.63 -

Die Pikrinsäureverbindung

ist am leichtesten erhältlich. Die alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure erzeugen beim Vermischen einen dicken, hellgelben Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und Holzgeist, schwach löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn.

Die Analyse bestimmt die Formel:

$$C_{18}H_{24}N_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

0.1358 g Substanz lieferten 0.554 g H_2O, entsprechend 0.00616 g H_2 und 0.2487 g CO_2, entsprechend 0.0679 g C.

	Berechnet	Gefunden
C	49.6	50.0 pCt.
H	4.13	4.6 -

Verhalten der Base gegen Reagentien.

Mit Brom verbindet sich die Base mit grosser Heftigkeit unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Concentrirte Salpetersäure fällt aus der Lösung der Salze der Base einen gelben Körper, der wahrscheinlich ein Nitroprodukt ist.

Aus Eisessig krystallisirt die Base unverändert aus. Diese Thatsache, sowie die leichte Dissociation des oxalsauren Salzes zeigen, dass die beschriebene Base eine ziemlich schwache ist.

Aus Dimethylanilin und Acetylentetrabromid entsteht bei genau derselben Behandlung, welche für die Aethylenbase angegeben wurde, eine Base von der Formel:

$$\begin{matrix}CHBr_2\\ \vdots\\ CHBr_2\end{matrix} + 4C_6H_5N(CH_3)_2 = 4HBr + \begin{matrix}HC<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}\\ \vdots\\ HC<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_2)_2\end{matrix}\end{matrix}.$$

Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan.

Die Base wird durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Ligroïn und Holzgeist rein erhalten. Aus Alkohol krystallisirt die Base in säulenförmigen Krystallen, aus Holzgeist in spiessigen Büscheln. In der Wärme ist sie leicht löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, weniger leicht in Ligroïn und unlöslich in Wasser. Schmelzp. 90° C., Siedep. 300° C.

Verbrennung.

0.1794 g Substanz lieferten 0.5290 g CO_2, entsprechend 0.1443 g C. und 0.1443 g H_2O, entsprechend 0.0160 g H_2.

Berechnet	Gefunden
80.63	80.44 pCt.
8.30	8.61 -

Das Platindoppelsalz

fällt als ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus, wenn die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. Beim Trocknen bei 100° C. zersetzt es sich. Noch rascher geht die Zersetzung in Lösung vor sich.

0.1693 g Substanz ergaben: 0.0491 Pt.

	Gefunden	Berechnet
	29.00	29.60 pCt.

Hiernach ist die Formel des Doppelsalzes

$$C_{34}.H_{42}N_4 + 4\,HCl + 2\,PtCl_4.$$

Die Pikrinsäureverbindung

wird in hellgelben, glänzenden Schuppen, wenn die ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure vermischt werden. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, dagegen schwer löslich in Aether.

Die Formel der Verbindung ist:

$$C_{34}H_{42}N_4 + C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Verbrennung.

0.1924 g Substanz lieferten 0.3603 g CO_2, entsprechend 0.0983 g C und 0.0693 g H_2O, entsprechend 0.0077 g H_2.

	Berechnet	Gefunden
C	51.25	51.07 pCt.
H	3.97	4.00 -

Gegen Brom, Salpetersäure, Eisessig verhält sich diese Base ebenso wie die Aethylenbase.

Oxydation der beiden Basen.

Die Aethylenbase, $C_{18}H_{24}N_2$, in einem Lösungsmittel mit Eisenchlorid behandelt, wird dunkelgrün.

Beim Erwärmen entsteht Chinon, neben Aldehyd. (Das Chinon wurde in Substanz erhalten, F. S. 112° C., der Aldehyd charakterisirte sich durch seinen Geruch und durch Reduktion von Silberlösung.)

Die Acetylenbase, $C_{34}H_{42}N_2$, liefert ebenfalls bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. Chinon.

Bei sorgfältiger, langsamer Oxydation entstehen aus beiden Basen lebhafte Farbstoffe, mit deren Isolirung ich beschäftigt bin.

Zürich, 24. November 1880.

523. A. Bannow: Ueber isomeres Kaliumcyanat.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 22. November.]
(Eingegangen am 1. December.)

Vor längerer Zeit [1]) habe ich eine Mittheilung gemacht über ein Kaliumcyanat, welches in manchen Eigenschaften von dem gewöhnlichen abwich, ohne dass es mir gelungen wäre, die Isomerie der beiden Verbindungen nachzuweisen. Der einzige wesentliche Unterschied, den ich constatiren konnte, bestand darin, dass aus dem neuen Cyanat durch Behandeln mit Silbernitrat unter gewissen Umständen das Silbersalz eines Dicyanimids von der Formel AgC_2N_3 gewonnen wurde.

Ich erhielt das fragliche Cyanat, welches sich in geringer Menge bei verschiedenen Processen bildet, am reichlichsten, wenn ein Gemisch von 1 Th. Kaliumcyanid mit 2 Th. Quecksilbercyanid allmälich bis zur deutlichen Rothgluth erhitzt wurde. Dabei entwickelt sich nur wenig freies Cyan, während die Hauptmenge desselben in Paracyan übergeht und sich mit tiefbrauner Farbe in dem Kaliumcyanid löst. Nach einiger Zeit schmilzt die Masse ohne Gasentwicklung und giebt dann nach dem Erkalten an 90 pCt. Alkohol neben Würfeln von Kaliumcyanid nadelförmige Krystalle des Cyanats ab, welche durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol leicht frei von Cyankaliumreaktion erhalten wurden.

Da das Kaliumcyanid des Handels zu der Zeit, wo ich die Versuche anstellte, beträchtliche Mengen von Carbonat und Cyanat enthielt, liess sich nicht von vornherein feststellen, auf welche Weise das fragliche Cyanat entstand. Es wurde daher später derselbe Versuch einerseits mit reinem Kaliumcyanat, andrerseits mit möglichst reinem Kaliumcyanid wiederholt. Dabei zeigte sich nun, dass das Cyanat zwar scheinbar dasselbe nadelförmig krystallisirende Salz lieferte, wie das Cyanid, dass jedoch nur das letztere den charakteristischen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Dicyanimidsilber bildete. Ich habe demnach bei den früheren Versuchen zum Theil ein Gemenge zweier Salze unter Händen gehabt und es kann das isomere Cyanat nicht mehr als die Muttersubstanz des Dicyanimids angesehen werden. Da hiermit der einzige chemische Unterschied zwischen den beiden zwar äusserlich sehr verschiedenen Cyanaten fortfällt, gelangt man, falls man nicht eine sehr feine Isomerie annehmen will, zu der Ansicht, dass die beiden Körper identisch sind und dass nur eine geringe aus dem Paracyan stammende Verunreinigung die Ursache der abweichenden Krystallform ist. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, dass das gewöhnliche Kaliumcyanat nach dem Schmelzen mit Paracyan sowie nach dem Erhitzen mit trocknem Jodcyan, wobei es im Uebrigen nicht verändert wird, dieselben Krystalle liefert.

[1]) Diese Berichte IV, 253.

Es bleibt nur noch Einiges über die Entstehung der dem Dicyanimidsilber entsprechenden Kaliumverbindung hinzuzufügen. Erwärmt man das Gemenge von Kalium- und Quecksilbercyanid in einer Retorte nur bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so erhält man eine in Wasser mit tiefbrauner Farbe lösliche Schmelze, welche im Wesentlichen eine Lösung von unverändertem Paracyan in Kaliumcyanid ist. Erhitzt man dagegen die Schmelze längere Zeit bis zur Rothgluth, so verwandelt sich das Paracyan in eine schwarze, blättrige Substanz, welche beim nachherigen Lösen in Wasser zurückbleibt. Die Lösung ist nicht braun, sondern tiefgelb gefärbt, mit starker Fluorescenz, und enthält beträchtliche Mengen der von Jacobsen und Emmerling [1]) untersuchten Umwandlungsprodukte des Paracyans. Durch Alkohol, sowie durch ammoniakalische Silberlösung werden die gelben Substanzen gefällt und in Lösung bleibt nur neben Kaliumcyanid das Dicyanimidsalz. Die Isolirung des letzteren gelingt leicht, falls die angewandten Materialien chlorfrei waren, indem man mit Salpetersäure schwach ansäuert und die Blausäure im Vacuum völlig austreibt. Nachdem die Flüssigkeit mit Eisensalzen kein Berlinerblau mehr abscheidet, fällt durch weiteren Zusatz von Silbernitrat die Imidoverbindung als weisser lichtbeständiger, in kochendem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Im trocknen Zustande erhitzt, zersetzt er sich unter denselben Erscheinungen wie das Quecksilberrhodanid. Durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder Kaliumchlorid wird das freie Imid sowie die in feinen Nadeln krystallisirende Kaliumverbindung erhalten.

Die Entstehung des Körpers kann man sich kaum anders erklären, als durch die Annahme, dass in höherer Temperatur aus der Verbindung von Paracyan mit Kaliumcyanid einfach Kohlenstoff (oder eine kohlenstoffreichere Verbindung) ausgeschieden wird, eine Voraussetzung, welche durch manche der kürzlich von Drechsel [2]) nachgewiesenen Bildungsweisen des Cyanamids nicht unwahrscheinlich ist. In beiden Fällen zeigt der Stickstoff eine gewisse Neigung, sich im Molekül anzuhäufen.

Da Berufsgeschäfte mich leider verhindern, das Studium des Körpers, der zu dem Dicyandiamid und der Dicyanamidsäure von Hallwachs in naher Beziehung zu stehen scheint, weiter zu verfolgen, war es mir sehr angenehm, dass Hr. Dr. Bernthsen in Heidelberg den Wunsch aussprach, das Dicyanimid genauer zu untersuchen.

---

[1]) Diese Berichte IV, 947.

[2]) E. Drechsel, Journ. pr. Chem. 21, 77; diese Berichte XIII, 570.

524. R. Haass: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 2. December.)

Zur Veranschaulichung des in neuerer Zeit von Thomas Carnelley [1]) näher studirten, interessanten Verhaltens der festen Körper, wonach nur oberhalb einer gewissen, jeder Substanz eigenthümlichen Druckgrenze, welche er — analog der Bezeichnung „kritische Temperatur“ beim Condensiren der Gase — „kritischen Druck“ nennt, eine Verflüssigung fester Körper möglich ist, unterhalb dieses Druckes aber beim Erhitzen ein direktes Uebergehen in den gasförmigen Zustand stattfindet, eignet sich ein sehr leicht und bequem anzustellender Versuch.

Da nach Carnelley der kritische Druck für Quecksilberchlorid bei etwa 420 mm liegt, so braucht man nur ein festes Stück dieses Salzes in eine starkwandige, auf einer Seite zugeschmolzene Glasröhre zu bringen und deren offenes Ende mit einer gewöhnlichen Wasserluftpumpe, resp. irgend einer anderen, eine entsprechende Druckverminderung bewirkenden Saugvorrichtung in Verbindung zu setzen, um den Einfluss des „kritischen Druckes“ zu zeigen. Solange nämlich die Verdünnung unterhalb etwa 400 mm Quecksilbersäule eines mit der Saugvorrichtung verbundenen Manometers gehalten wird, gelingt es nicht das Stück Quecksilberchlorid in der Röhre bei noch so starkem Erhitzen mittelst einer Gasflamme zum Schmelzen zu bringen; dasselbe sublimirt direkt in den kälteren Theil der Röhre, indem es nach Art eines Leidenfrost'schen Tropfens unter langsamen Kleinerwerden auf seinen eigenen Dämpfen oscillirt. Sowie man aber durch Zuströmenlassen von Luft den Druck im Innern der Röhre wieder etwas über 450 mm steigen lässt, beginnt alsbald die Schmelzung einzutreten.

Wo das eklatantere Carnelley'sche Experiment „heisses Eis“ darzustellen, wegen der hier erforderlichen sehr starken Evacuirung (krit. Druck des Eises = 4.6 mm) zu schwierig erscheint, dürfte der angegebene, einfachere, aber eine vollkommen analoge Erscheinung demonstrirende Versuch instruktiv genug sein.

Selbstverständlich kann der Vorgang durch Projektion eines vergrösserten Bildes des untern Theils der Glasröhre auf einen Schirm — mittelst eines Sciopticons, oder ähnlicher Vorrichtung — für ein grösseres Auditorium noch deutlicher sichtbar gemacht werden.

---

[1]) Chemical News, vol. 42, 130.

525. Emil Fischer u. Otto Fischer: Zur Kentniss des Rosanilins.

(Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 2. December.)

Für die vollständige Aufklärung der Constitution des Pararosanilins und seiner Homologen handelt es sich bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse vorzugsweise um die Erledigung von zwei Punkten, welche in den früheren Mittheilungen weniger berücksichtigt wurden erstens die relative Stellung der drei Amidogruppen zum Methankohlenstoff, zweitens die Existens isomerer Rosaniline von der Formel $C_{20}H_{21}N_3O$.

In unserer ausführlichen Abhandlung über Triphenylmethan und Rosanilin [1]) haben wir, gestützt auf die Nitrirungsversuche beim Triphenylmethan, die Vermuthung ausgesprochen, dass die Stellung der Amidogruppen in allen Rosanilinen dieselbe sei, dass mithin verschiedene Rosaniline der Formel $C_{20}H_{21}N_3O$ nicht existiren. Diese Schlussfolgerung stand in scheinbarem Widerspruch mit den älteren Untersuchungen von Hrn. Rosenstiehl, welcher ausser dem Pararosanilin zwei isomere Farbstoffe von der Formel $C_{20}H_{21}N_3O$ beschreibt. Der eine derselben soll aus reinem Orthotoluidin und Anilin, der zweite aus Paratoluidin, Orthotoluidin und Anilin entstehen. Die Rosenstiehl'schen Abhandlungen enthielten jedoch keine einzige experimentelle Thatsache, wodurch die Verschiedenheit dieser Rosaniline bewiesen worden wäre, dagegen liessen sich alle Beobachtungen Rosenstiehl's — die Spaltungsversuche mit Jodwasserstoff nicht ausgenommen — sehr gut mit der Annahme vereinigen, dass das sog. α-, β- (Ortho-, Para-) Rosanilin nur ein Gemenge der beiden anderen sei. Wir haben uns in Folge dessen in unserer Abhandlung nur mit dem Pararosanilin und einem homologen Farbstoff, $C_{20}H_{21}N_3O$, beschäftigt, welcher den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen, technischen Fuchsins bildet und welchen wir für das sog. Ortho- (Pseudo)-Rosanilin hielten. Dieser Punkt unserer Abhandlung ist später von Hrn. Rosenstiehl [2]) zum Gegenstande der Discussion gemacht worden. Trotz der erweiterten Kenntniss über die Constitution dieser Farbstoffe hält er die Existenz von zwei isomeren Rosanilinen, $C_{20}H_{21}N_3O$, durch seine früheren Versuche für bewiesen, von welchen wir nur das eine, im käuflichen Fuchsin enthaltene, das Paraorthorosanilin, untersucht und berücksichtigt hätten. Zur definitiven Entscheidung dieses streitigen Punktes schien es uns nöthig, in Vervollständigung der früheren Versuche, den nach Rosenstiehl aus Orthotoluidin und Anilin entstehenden Farbstoff rein darzustellen und nach unserer

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 242.
[2]) Bull. de la soc. chim. de Paris 1879, 13.

Methode mit dem Bestandtheil des technischen Fuchsins zu vergleichen. Bei dieser Untersuchung sind wir zu dem eigenthümlichen Resultate gelangt, dass das sog. Orthorosanilin nicht existirt. Für die betreffenden Versuche bedurften wir zunächst eines reinen Orthotoluidins, dessen Herstellung im grösseren Maassstabe mit nicht geringen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist. Das zuerst von uns verwandte Präparat war aus der käuflichen Base nach dem bekannten Verfahren von Rosenstiehl-Bindschedler gereinigt. Dasselbe lieferte bei der Schmelze mit Arsensäure bei vorläufigen Versuchen ausserordentlich wenig Rosanilin. Misstrauisch gegen dieses auffällige Resultat wandten wir uns im Frühjahr 1879 an Hrn. Caro mit der Bitte, das von uns gereinigte Orthotoluidin mit Benutzung der Fabrikserfahrungen auf seine Fähigkeit, Fuchsin zu bilden, zu prüfen. Hr. Caro kam unserem Wunsche mit grösster Bereitwilligkeit entgegen und theilte uns nach kurzer Zeit das Ergebniss seiner mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuche mit. Nach denselben war die Menge des erhaltenen Fuchsins sehr gering. Dieselbe betrug bei Anwendung von 1 Mol. Toluidin auf 2 Mol. Anilin 2 pCt., bei Anwendung von 2 Mol. Toluidin auf 1 Mol. Anilin 4 pCt. der theoretischen Ausbeute. Der uns übersandte Farbstoff besass die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}N_3O$, lieferte bei der Zersetzung der Diazoverbindung den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ (Schmelzp. 59°) und war von dem gewöhnlichen Handelsrosanilin nicht zu unterscheiden. Die geringe Ausbeute an Farbstoff legte die Vermuthung nahe, dass derselbe seine Entstehung nicht dem Orthotoluidin, sondern nur einer kleinen Beimengung von Paratoluidin verdanke. In der That liess sich in der angewandten Base durch Umkrystallisiren der Acetverbindung etwas Paratoluidin nachweisen. Wir haben daraufhin das Orthotoluidin durch vielfaches Umkrystallisiren der Acetverbindung weiter gereinigt und so schliesslich eine Base erhalten, welche sowohl für sich, wie in Combination mit Anilin bei der Arsensäureschmelze unter den verschiedensten Bedingungen nur äusserst geringe Spuren (höchstens $\frac{1}{4}$ pCt.) Fuchsin, dagegen beträchtliche Mengen von gelben und rothen Azofarbstoffen liefert. Hiernach dürfte es wohl kaum zweifelhaft sein, dass das reine Orthotoluidin mit Anilin allein nicht im Stande ist, Fuchsin zu bilden.[1]) Beim Rosanilinprocess kann es daher nur das Paratoluidin sein, dessen Methylgruppe die Verkettung von drei Benzolen zu einer Triphenylmethangruppe veranlasst. Wendet man ein Gemenge von Paratoluidin und reinem Anilin an, so entsteht Pararosanilin nach der Gleichung:

[1]) Hr. Rosenstiehl machte uns vor kurzem die freundliche private Mittheilung, dass er, ohne Kenntniss von unserer Arbeit zu haben, seine früheren Versuche über die Bildung von Rosanilin aus Orthotoluidin wieder aufgenommen habe und dabei zu Resultaten gelangt sei, welche mit den unserigen völlige Uebereinstimmung zeigen.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + 2C_6H_5NH_2 + 3O = C_{19}H_{19}N_3O + 2H_2O$$

Paratoluidin — Anilin — Pararosanilin.

Dass hierbei nichtgleichzeitig ein homologes Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$ durch Combination von 2 Molekülen Paratoluidin und 1 Molekül Anilin entsteht, wird durch die nachfolgende Betrachtung über die Stellung der Amidogruppen leicht verständlich. Wird dagegen Paratoluidin in Combination mit Anilin und Orthotoluidin verarbeitet, wie dies bei der fabriksmässigen Darstellung gewöhnlich der Fall ist, so bildet sich vorzugsweise das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$ nach folgendem Schema:

$$1\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + 1\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + C_6H_5NH_2 + 3O$$

Paratoluidin — Orthotoluidin — Anilin

$$= C_{20}H_{21}N_3O + 2H_2O.$$

Ob unter diesen Bedingungen gleichzeitig kleinere Mengen von Pararosanilin oder auch einer homologen Verbindung $C_{21}H_{23}N_3O$ entstehen, haben wir nicht entscheiden können, da bis jetzt keine einzige Methode bekannt ist, sämmtliche in dem Handelsprodukt enthaltenen Farbstoffe neben einander zu erkennen. Jedenfalls verdient in dieser Beziehung hervorgehoben zu werden, dass der aus der Leukoverbindung gewonnene rohe Kohlenwasserstoff neben der Verbindung $C_{20}H_{18}$ noch beträchtliche Mengen öliger Produkte enthielt, welche wir nicht krystallisirt erhielten.

Der Nachweis der Nichtexistenz des sogenannten Orthorosanilins ist von besonderem Interesse für die Stellungsfrage der drei Amidogruppen, weil damit der wesentlichste Grund für die früher gemachte Annahme einer Orthostellung wegfällt. Durch die Auffindung neuer Thatsachen sind wir vielmehr jetzt im Stande, den Beweis für die Parastellung aller drei Amidogruppen zu führen. Die bisher von verschiedener Seite für die Lösung dieser Frage benutzten Thatsachen sind zum geringsten Theil von entscheidender Bedeutung.

Betrachten wir zunächst das Pararosanilin, so ist darin mit Sicherheit nur für eine Amidogruppe die Parastellung durch die Synthese nachgewiesen.

Weitere Anhaltspunkte für die Lösung dieser Frage liefert die von Graebe und Caro beobachtete Spaltung des Aurins in Phenol und Dioxybenzophenon[1]). Für letzteres ist bereits von Städel und Gail[2]) die Parastellung einer Hydroxylgruppe durch die Spaltung in Phenol und Paraoxybenzoësäure nachgewiesen. Dass dieselbe Stellung auch dem zweiten Hydroxyl zukommt, beweist eine neue Synthese

---

[1]) Diese Berichte XI, 1348.
[2]) Diese Berichte XI, 746, u. Ann. Chem. Pharm. 194.

des Dioxybenzophenons aus Anisaldehyd, welche Hr. Magnus Bresler[1]) auf unsere Veranlassung ausgeführt hat und demnächst beschreiben wird.

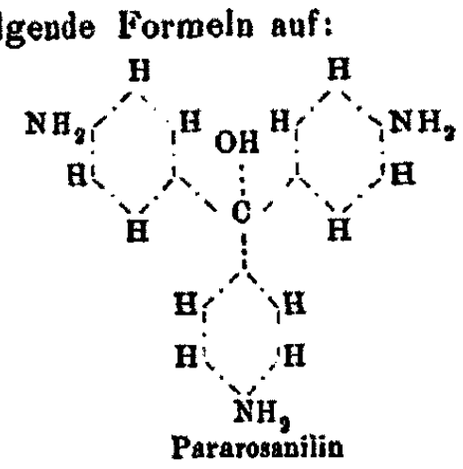
Da die Spaltung des Aurins in Dioxybenzophenon unter Bedingungen erfolgt, bei welchen die Wanderung einer Hydroxylgruppe sehr unwahrscheinlich ist, so wäre durch diese Resultate für zwei Amidogruppen des Rosanilins die Parastellung bewiesen.

Die Stellung der dritten Amidogruppe endlich ergiebt sich aus den Beziehungen des Rosanilins zu dem aus Bittermandelöl und Anilin entstehenden Diamidotriphenylmethan. Diese Base liefert, mit salpetriger Säure behandelt, das von Doebner[2]) beschriebene Dioxytriphenylmethan, welches bei der Spaltung mit Alkalien gleichfalls Dioxybenzophenon giebt, und enthält somit beide Amidogruppen ebenfalls in der Parastellung.

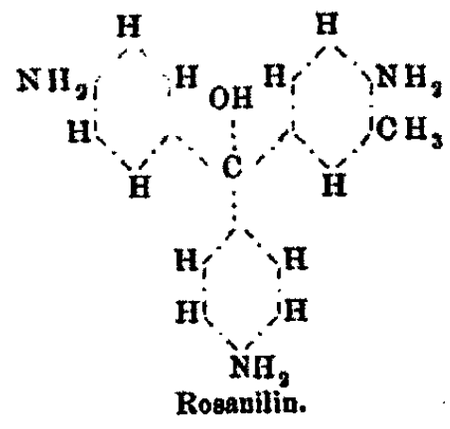
Ein Paranitroderivat des Diamidotriphenylmethans erhält man durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Anilin und da diese Nitroverbindung bei der Reduktion Leukanilin[3]) liefert, so muss auch die dritte Amidogruppe des Rosanilins die Parastellung besitzen.

Dieser Beweis gilt zunächst streng genommen nur für das Pararosanilin. Bei der grossen Aehnlichkeit, welche dieser Farbstoff mit dem homologen $C_{20}H_{19}N_3O$ zeigt, dürfte indess hier die Annahme einer gleichen Stellung der Amidogruppen in hohem Grade wahrscheinlich sein, woraus denn für die aus dem Orthotoluidin herstammende Methylgruppe ohne Weiteres mit Bezug auf den Methankohlenstoff die Metastellung folgen würde.

Wir stellen auf Grund dieser Betrachtungen für beide Farbbasen folgende Formeln auf:



Pararosanilin



Rosanilin.

[1]) Hr. Bresler hat das aus Anisaldehyd durch Cyankalium entstehende Anisoïn $(CH_3O).C_6H_4CH.OH \cdots CO.C_6H_4(OCH_3)$ nach bekannten Reaktionen in Dimethyldioxybenzophenon übergeführt. Diese Verbindung ist identisch mit dem Methyläther, welcher durch Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf Dioxybenzophenon entsteht.

[2]) Diese Berichte XII, 1462.

[3]) O. Fischer u. Ph. Greiff. Diese Berichte XIII, 669.

526. J. Carnelutti und R. Nasini: Studien über das optische Drehungsvermögen der Santoninderivate.

(Eingegangen am 2. December.)

Wir geben hier in gedrängter Kürze einen Auszug aus einer längeren Mittheilung über das optische Drehungsvermögen der Santoninderivate, welche demnächst in der Gazetta chimica italiana erscheinen soll.

Zu wiederholten Malen ist es schon versucht worden die Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen einer Substanz und demjenigen ihrer Derivate aufzufinden. Die bis jetzt abgeleiteten Gesetzmässigkeiten dürften jedoch noch nicht als erwiesen zu betrachten sein, wenigstens ist dies für das Krecke'sche Gesetz der sogenannten multiplen Drehungen der Fall, wie dies Landolt (d. opt. Drehungsverm., pag. 89) schon hervorgehoben hat. Zu einer dergleichen Untersuchung ist nun nach unserem Dafürhalten das Santonin mit seinen zahlreichen Isomeren, den von ihm abgeleiteten Säuren und deren Abkömmlingen, welche sämmtlich optische Aktivität besitzen, ganz besonders geeignet, und wir theilen im Nachstehenden die Resultate einer ersten Reihe der diesbezüglichen Beobachtungen mit.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und zwar dürften dieselben in nachfolgender Reihenfolge vorgenommen werden:

Santonin und seine Isomeren.

Santonsäuren der Formel $C_{15}H_{20}O_{11}$ und deren Ester.

Hydrosantonsäure und deren Abkömmlinge.

Santonige- und isosantonige Säure.

Sonstige Substitutionsderivate dieser Substanzen mit den halogenen zusammengesetzten Radikalen u. s. w.

Metallsalze obiger Säuren, in wässriger Lösung.

Bezüglich der Beobachtungs- und Rechnungsmethoden, sowie der dabei eingehaltenen Vorsichtsmassregeln verweisen wir auf die ausführlichere Abhandlung; es sei hier nur erwähnt, dass wir uns im Ganzen an die Vorschriften Landolt's (loc. cit.) zu halten haben.

Nur bezüglich der Concentration der hierbei angewandten Lösungen hielten wir uns an den Vorschlag Wilhelmi's (Pogg. Ann. 81, 527), welcher vorschlägt, eine dem Molekulargewicht proportionale Quantität der Substanz mittelst eines optisch inaktiven Lösungsmittels auf ein bestimmtes Volumen zu bringen, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Sind sämmtliche uns bisher bekannten Derivate des Santonins, mit Ausnahme vielleicht der Santoninsäure und der Metallsalze, in einem und demselben inaktiven Lösungsmittel, dem Chloroform, äusserst leicht löslich. 2. Hat es sich erwiesen, wenigstens insoweit die Genauigkeit der uns zugänglichen Mittel es erlaubte, dass die Concen-

tration der Lösung keinen Einfluss auf das specifische Drehungsvermögen der Substanzen ausübt. 3. Geben die dabei abgelesenen Ablenkungswinkel direkt mit einander vergleichbare Resultate.

Die angewandten Lösungen enthielten auf 50 ccm $\frac{1}{330}$ bis $\frac{1}{80}$ des in Grammen ausgedrückten Molekulargewichtes der Substanz; wegen des hohen Rotationsvermögens einiger derselben war es nicht möglich, immer dieselbe proportionale Gewichtsmenge anzuwenden. Da jedoch, wie bereits erwähnt, die Concentration keinen Einfluss auf das specifische Drehungsvermögen ausübt, so ist dies auch vollkommen gleichgültig und für die Resultate von keiner Bedeutung.

Aus dem absoluten Gewichte der Lösungen konnte das specifische Gewicht der angewandten Substanzen und hieraus deren Molekularvolumen berechnet werden. Diese Zahlen sind insofern ungenau, als die Lösung unter Contraktion vor sich geht; dieselben werden trotzdem angeführt, weil sie sich zu einem ungefähren Vergleiche immerhin eignen; wir behalten uns jedoch vor, die Dichtebestimmungen nach genaueren Methoden nachzutragen. Einige der angewandten zusammengesetzten Aether mussten eigens dargestellt werden; wir lassen eine kurze Beschreibung derselben hier folgen:

Normalpropylsantonat wird durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Santonsäure in normalen Propylalkohol erhalten und durch Destilliren im luftverdünnten Raume, wobei dasselbe bei circa 220° übergeht, gereinigt. Es stellt einen dicken, farblosen Syrup dar, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Isobutylsantonat wird ganz auf dieselbe Art dargestellt. Aus Aether krystallisirt er in fettig anzufühlenden Nadeln, die bei 67° schmelzen.

Allylsantonat kann sowohl durch Einleiten von Salzsäure in die allylalkoholische Lösung der Santonsäure, als durch Behandeln des Natriumsantonats mit Allyljodid bei höherer Temperatur und höherem Drucke erhalten werden. Krystallisirt nach einiger Zeit beim Verdünnen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser in glänzenden, benzoësäureähnlichen Blättchen, die bei 54—55° schmelzen.

Propylparasantonat krystallisirt aus Aether in prächtigen, farblosen Prismen, die bei 113° schmelzen.

Wir sind eben beschäftigt, die Ester mit normalem Butyl darzustellen, was bis jetzt wegen Mangels an Material nicht möglich gewesen ist.

Zusammenstellung der Resultate.

($\frac{1}{320}$ des Molekulargewichts entspricht für die Santonine $C_{15}H_{18}O_3 = 3.075\,g$; $\frac{1}{320}\,m = 0.7687\,g$ wurden nur für die beiden Metasantonine, das Metasantonid, Santonid und Parasantonid genommen, und der beobachtete Ablenkungswinkel mit 4 multiplicirt.)

Substanzen	Beobachteter Ablenkungswinkel für den $\frac{1}{320}$ des Molekulargewichtes (Bei $\frac{1}{320}$ berechnet)	Differenz für die Ester	Specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$	Molekulares Drehungsvermögen $\frac{[\alpha]_D\,M}{100}$	Differenz	Specifisches Gewicht der Substanz	Molekular-Volumen	Differenz	Beobachtungstemparatur
Metasantonin (Schmp. 136)	+ 14.56		+ 118.76	+ 292.15		1.1649	211.17		26°,00
Metasantonin (Schmp. 160.5)	+ 14.56		+ 118.76	+ 292.15		1.1975	205.43		26°,00
Santonin	— 21.01		— 171.37	— 421.57		1.1866	207.32		26°,00
Metasantonid	— 27.40		— 223.46	— 549.71		1.046	235.96		26°,00
Santonid	+ 91.28		+ 744.61	+ 1831.74		1.1967	205.56		26°,50
Parasantonid	+ 110.00		+ 897.25	+ 2207.23		1.1957	205.74		26°,00
Santonsäure	— 9.25		— 70.31	— 185.62		1.251	211.04		26°,50
Methylsantonat	— 7.25	2.00	— 52.33	— 145.48	40.14	1.1667	238.27	27.23	26°,50
Aethylsantonat	— 6.60	0.65	— 45.35	— 132.42	13.06	1.1481	254.33	16.06	26°,50
Normalpropylsantonat	— 6.00	0.60	— 39.34	— 120.38	12.04	1.1185	273.58	19.25	26°,50
Allylsantonat	— 5.99	0.01	— 39.54	— 120.20	0.18	1.1434	265.88	7.70	26°,25
Isobutylsantonat	— 6.64		— 41.63	— 133.22		1.1181	289.77	16.19	27°,00
Parasantonsäure	— 12.96		— 98.51	— 260.07		1.2684	208.13		26°,00
Methylparasantonat	— 15.21	2.25	— 108.91	— 302.77	42.70	1.1777	236.05	27.92	26°,50
Aethylparasantonat	— 14.55	0.66	— 99.98	— 291.94	10.83	1.153	253.26	17.21	26°,00
Propylsantonat	— 13.92	0.63	— 91.27	— 279.29	12.65	1.1448	267.29	14.03	26°,00
Santonylchlorür	+ 1.85		+ 13.14	+ 37.12		1.1644	242.62		26°,50
Santonylbromür	— 16.38		— 100.53	— 328.73		1.4646	223.27		26°,00
Santonyljorür	— 18.49		— 99.21	— 371.05		1.3282	281.59		26°,00

Aus den vorliegenden Resultaten lassen sich folgende Betrachtungen entnehmen:

1) Die Anhydride, mit Ausnahme des Santonins und des Santonids, sind rechtsdrehend, während die Säuren linksdrehend sind. (Es sei hier bemerkt, dass die beiden lävogyren Santonine, mit Kalilauge und Alkohol behandelt, eine rothe Färbung annehmen; die dextragyren nicht.)

2) Dass, während zwischen den Methylestern der Santonsäure und Parasantonsäure und ihren Säuren ein Unterschied von $\pm 2^0$ im Ablenkungswinkel liegt, zwischen den darauf folgenden normalen Estern für je ein CH_2 mehr ein Unterschied von ca. -0.6^0 sich ergiebt. Der Isobutyläther folgt diesem Gesetze nicht.

3) Der Santonsäureallylester hat dasselbe molekulare Drehungsvermögen wie der Propylester.

4) Das Krecke'sche Gesetz der multiplen Drehungen liesse sich noch allenfalls auf die Santonine anwenden, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt; für die übrigen Substanzen scheint dasselbe keine Giltigkeit zu haben.

Substanz	Molekulares Drehungsvermögen α_m	Berechnetes Drehungsvermögen nach Krecke
Metasantonin (Schmp. 136)	+ 14.56	7 × 2 = 14
Metasantonin (Schmp. 160.5)	+ 14.56	7 × 2 = 14
Santonin	− 21.01	7 × 3 = 21
Metasantonid	− 27.40	7 × 4 = 28
Santonid	+ 91.28	7 × 13 = 91
Parasantonid	+ 110.00	7 × 16 = 112

5) Zuletzt verweisen wir auf das grosse specifische Drehungsvermögen einiger dieser Substanzen, besonders des Santonids und des Parasantonids, welche wohl alle bisher beobachteten weit übertreffen. Das grösste specifische Drehungsvermögen, das uns bis jetzt bekannt ist, ist das der mit gleichem Volumen Natronlauge versetzten wässrigen Lösung des Chondrins = −552.0 (De Bary, Med.-chem.-Untersuchung von Hoppe-Seyler). Nun ist $[\alpha]_D$ für das Santonid = +744.61, für das Parasantonid = +897.25.

Rom, Istituto chimico.

527. C. Scheibler: Ueber das Saccharin und die Saccharinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. November.)
(Eingegangen am 3. December.)

Vor Kurzem[1]) hat Hr. Eug. Peligot ein neues Derivat der Glycosen (Dextrose und Lävulose, Invertzucker) entdeckt, dem er den Namen Saccharin und die Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$ beilegt, weil es mit dem Rohrzucker (Saccharose) die gleiche procentische Zusammensetzung haben soll.

Bei dem hohen Interesse, welches dieser Körper sowohl in wissenschaftlicher Beziehung für die Erkenntniss der Constitution der Kohlenhydrate, als auch in technischer Richtung in Anspruch nimmt[2]), habe ich nicht gezögert, denselben sogleich nach der von Peligot angegebenen Methode in grösserer Menge darzustellen, um verschiedene Untersuchungen damit vorzunehmen.

Im Nachstehenden werde ich den Nachweis führen, dass das Saccharin nicht die ihm von Peligot beigelegte Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$, sondern die Formel $C_6 H_{10} O_5$ besitzt und dass es das Anhydrid einer Säure $C_6 H_{12} O_6$ ist. Bevor ich jedoch die Beweise hierfür beibringe, glaube ich über die Darstellung und Reinigung des Saccharins einige Bemerkungen voranschicken zu müssen, da mehrere Chemiker, denen die Darstellung des Saccharins nicht gelang, sich dieserhalb brieflich mit Anfragen an mich gewendet haben.

Zur Darstellung des Saccharins kann man sowohl Dextrose als Lävulose, also auch das Gemisch Beider, den Invertzucker, anwenden; doch liefert die Lävulose diesen Körper am leichtesten und in grösserer Ausbeute. Diese bemerkenswerthe, schon von Peligot festgestellte Thatsache kann ich bestätigen, ich habe das Saccharin sowohl aus reinem, rechtsdrehendem Traubenzucker als aus reiner linksdrehender Lävulose (aus Inulin dargestellt) erhalten. Die Lävulose aus Inulin liefert den Körper am einfachsten und in grösster Menge. Die reichlichste Ausbeute gab mir daher auch der vorwiegend aus Lävulose bestehende flüssige Antheil eines alten Honigs, der sich also besonders zur Darstellung des Saccharins empfiehlt.

Will man einen aus Rohrzucker mit Hülfe von Schwefelsäure bereiteten Invertzucker verwenden, so thut man wohl, die Schwefelsäure vorher mit kohlensaurem Baryt zu entfernen, um nicht mit Gyps verunreinigtes Saccharin zu erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 196; ausführlicher in Scheibler's neuer Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. IV, S. 87, 94 u. 95; Bd. V, S. 19.

[2]) In der That ist das Saccharin inzwischen bereits als Bestandtheil der durch Osmose gewonnenen Zucker von Dr. O. von Lippmann (Scheibler's neue Zeitschrift V, 108) aufgefunden worden.

Das billigste Material zur Saccharindarstellung ist der feste Stärkezucker, wie er in harten, fast dextrinfreien Blöcken käuflich zu haben ist.

Die auf Saccharin zu verarbeitenden Glycosen müssen stark mit Wasser verdünnt sein, denn die bei der Kalkeinwirkung als Zersetzungsprodukte entstehenden gelbbraunen Kalksalze, deren Entfernung nothwendig ist, scheiden sich um so unvollständiger aus, je concentrirter die Lösungen sind.

Bei der Verarbeitung des käuflichen festen Stärkezuckers habe ich je 1 kg desselben in etwa 7 bis 8 L Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem Kessel zum Sieden erhitzt und dann frisch bereitetes, noch heisses Kalkhydrat in grossem Ueberschusse zugesetzt, so dass die Lösung auch nach längerem Kochen noch stark alkalisch bleibt. Nach Zusatz des Kalkes färbt sich die Lösung sogleich gelb, dann braun und wird unter Ausscheidung mehr oder weniger gelbbrauner Kalksalze zuletzt dunkelbraun. Bei Anwendung von Lävulose (aus Honig oder Inulin) ist hierbei die Einwirkung des Kalkes unter Aufschäumen eine so heftige, dass man das Kalkhydrat nur allmählich zusetzen darf.

Nach Zusatz des Kalkes lässt man noch mehrere Stunden, und zwar so lange kochen, als sich Kalksalze ausscheiden, wobei sich ein eigenthümlich riechender Körper verflüchtigt[1]). Demnächst lässt man erkalten, absitzen und zieht die überstehende Flüssigkeit vom Niederschlage mittelst eines Hebers ab; den Flüssigkeitsrest gewinnt man durch Auswaschen des Niederschlages. Die vereinigten Flüssigkeiten kann man zweckmässig durch Einleiten von Kohlensäure und Aufkochen vom überschüssigen Aetzkalk befreien. In dem Filtrate vom kohlensauren Kalk bestimmt man alsdann den gebundenen Kalk und fällt diesen durch die berechnete Menge von Oxalsäure als oxalsauren Kalk möglichst genau aus. Das Filtrat hiervon wird dann zur starken Syrupsdicke (Consistenz von Melasse) auf dem Wasserbade eingedampft und der Krystallisation überlassen. Diese erfolgt bei Lävulose (aus Honig) meist schon nach 24 Stunden, bei Traubenzucker oft erst nach Tagen und Wochen. Hat man aus einer früheren Darstellung Saccharinkrystalle zur Verfügung, so kann man durch Einwurf von Krystallen in den Syrup dessen Krystallisation anregen, die dann rasch erfolgt, wobei der Syrup zu einer festen Masse von Krystallen gesteht, von welcher die dunkle Mutterlauge zum grössten Theil leicht abläuft. Die Krystalle zerdrückt man in der noch anhaftenden Mutterlauge und bringt die Masse auf Thonplatten, die den

[1]) Dieser flüchtige Körper kann aus den condensirten Dämpfen durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren als ein angenehm aromatisch riechendes Oel gewonnen werden. Ich hoffe von demselben so viel zu erhalten, dass eine nähere Untersuchung desselben erfolgen kann.

Rest der letzteren einsaugen, wobei das Saccharin ziemlich rein zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gewinnt man es leicht völlig rein.

Das Saccharin aus dem unreinen ersten Syrup durch Dialyse zu gewinnen, wie Peligot empfiehlt, hat mir keine befriedigende Resultate ergeben. Ebensowenig die Zerstörung der das Saccharin begleitenden Syrupbestandtheile durch Oxydation mit Salpetersäure.

Was die Eigenschaften des Saccharins anbetrifft, so kann ich im Allgemeinen die Angaben Peligot's bestätigen. Vervollständigen möchte ich dieselben jedoch zunächst noch durch die Angabe des Schmelzpunktes, den ich bei + 160 bis 161° C. liegend fand.

Dass ich übrigens das Saccharin Peligot's in Händen habe, wurde noch durch die krystallographische Untersuchung desselben festgestellt, welche Hr. Prof. P. Groth in Strassburg auf meinen Wunsch unternahm; derselbe bestätigte in allen Punkten die Angaben von Des Cloizeaux[1]).

Worin ich mit Hrn. Peligot nicht übereinstimme, betrifft die procentische Zusammensetzung und die Ansichten über den chemischen Charakter des Saccharins.

Bei der Analyse eines durch mehrfaches Umkrystallisiren völlig gereinigten Saccharins wurden folgende Zahlen erhalten:

1) Saccharin, zerrieben und durch Erwärmen auf 100° C. getrocknet, wobei es 0.3 pCt. an Gewicht verlor, ergab:

a. 0.3196 g gaben 0.5231 g CO_2 und 0.1735 g H_2O.
b. 0.2437 g gaben 0.3989 g CO_2 und 0.1332 g H_2O.
c. 0.3151 g gaben 0.5184 g CO_2 und 0.1688 g H_2O.

2) Dasselbe Saccharin, durch 12 stündiges Verweilen im Exsiccator getrocknet:

d. 0.3436 g lieferten 0.5620 g CO_2 und 0.1989 g H_2O.

3) Saccharin von einer anderen Darstellung, zerrieben und lufttrocken, verlor im Exsiccator nicht an Gewicht:

e. 0.2952 g lieferten 0.4784 g CO_2 und 0.1636 H_2O.
f. 0.2887 g lieferten 0.4681 g CO_2 und 0.1670 H_2O.

Gefunden wurden mithin:

	a	b	c	d	e	f
C =	44.63	44.64	44.86	44.35	44.20	44.22
H =	6.03	6.07	5.95	6.39	6.16	6.42.

Berücksichtigt man, dass die Substanz durch Trocknen bei 100° C. schon einen Verlust (gef. 0.3 pCt.) erleidet, so sind wesentlich nur die Analysen d, e und f des im Exsiccator getrockneten Saccharins in Betracht zu ziehen und diese haben im Mittel ergeben:

C = 44.26 pCt.
H = 6.32 "

[1]) Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. IV, S. 94.

Diese Werthe entsprechen aber genau der Formel:

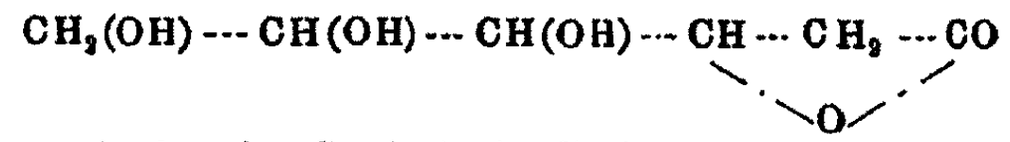
$$C_6H_{10}O_5,$$

welche verlangt:

C = 44.44 pCt.
H = 6.17 -
O = 49.39 -
100.00 pCt.

Da das Saccharin flüchtig ist, so lag der Gedanke nahe, die Richtigkeit dieser Formel durch eine Bestimmung der Dampfdichte zu prüfen; indessen waren hierauf gerichtete Versuche bisher ohne Erfolg, weil die Temperatur, bei welcher das Saccharin eine völlige Zersetzung erleidet, der Temperatur, bei welcher es sublimirt, allzu nahe liegt. Die Versuche in dieser Richtung sollen jedoch fortgesetzt werden.

Was nun den chemischen Charakter des Saccharins anbetrifft, so stellt Hr. Peligot dasselbe neben Rohrzucker, Milchzucker, Trehalose u. s. w., und es soll wie diese mit den alkalischen Erden nur den Saccharaten analoge additionelle Verbindungen eingehen können, aus welchen die alkalische Erde sich schon durch Kohlensäure wieder abscheiden lasse. Diese Vorstellung ist nicht richtig. Das Saccharin, $C_6H_{10}O_5$, ist vielmehr das Anhydrid einer Säure, $C_6H_{12}O_6$, die ich, der von Peligot gewählten Bezeichnung folgend, Saccharinsäure nennen will, und die vollkommene Salze bildet. Kocht man z. B. eine Saccharinlösung mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk, so wird der letztere unter Austreibung der Kohlensäure gelöst, und es entsteht saccharinsaure Kalkerde; es ist dies ein Verhalten, wodurch sich das Saccharin vom Rohrzucker u. s. w. sogleich unterscheidet. Scheidet man aus dem saccharinsauren Kalk den Kalk mit Oxalsäure ab, oder zerlegt man überhaupt ein saccharinsaures Salz, so scheidet sich nicht die Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, als solche ab, sondern die freiwerdende Säure spaltet sich sogleich in Wasser und in ihr Anhydrid, welches das Saccharin ist: $C_6H_{12}O_3 = H_2O + C_6H_{10}O_5$. Diesem Säureanhydrid kommt wahrscheinlich die Structurformel



zu, wonach also das Saccharin in die in neuerer Zeit von Fittig entdeckte Gruppe der Lactone gehören würde.

Die saccharinsauren Salze zeichnen sich durch ausserordentlich grosse Löslichkeit aus; die des Baryum, Calcium und Natrium sind unkrystallisirbar und trocknen zu glasigen Syrupen ein, woraus die Salze selbst jedoch durch Alkohol als fadenziehende Massen gefällt werden können, die getrocknet ein weisses Pulver bilden. Das

Kaliumsalz sowie das Ammoniumsalz sind ebenfalls sehr löslich, krystallisiren aber aus den zum Syrup eingedampften Lösungen in schönen, luftbeständigen Krystallen. Näheres über die saccharinsauren Salze werde ich in einer folgenden Abhandlung bringen.

Optisches Verhalten des Saccharins und der saccharinsauren Salze.

Peligot hat bereits gezeigt, dass das Saccharin rechtsdrehend ist und hat die specifische Drehkraft desselben $[\alpha]_D = +93.5$ bestimmt. Ich kann diese Angabe bestätigen.

Für eine Lösung von 6.0384 g sehr reinen Saccharins zu 50 ccm, welche Lösung bei $+17\frac{1}{2}^0$ C. das specifische Gewicht 1.0365 zeigte, fand ich für ein 200 mm langes Rohr im Mittel mehrerer Ablesungen an einem Soleil-Scheibler'schen Instrument 65.5^0. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = +93.8$.

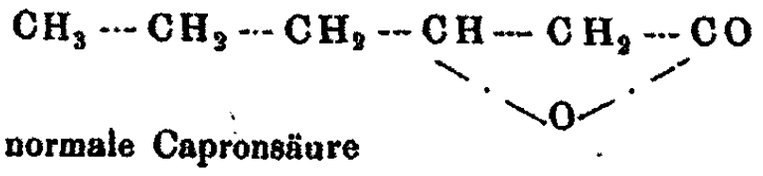
Nachdem das Vorkommen des Saccharins in den Produkten der Zuckerfabriken nachgewiesen ist, — ein Vorkommen, welches übrigens a priori nicht zweifelhaft sein konnte, — muss diese bedeutende, die Drehkraft des Rohrzuckers erheblich übertreffende Rechtsdrehung auf die in den Zuckerfabriken in Anwendung stehenden optischen Untersuchungsmethoden nicht ohne störenden Einfluss sein. Dieser Einfluss wird jedoch noch verwickelter dadurch, dass, wie ich weiter gefunden habe, die Rechtsdrehung des Saccharins für die saccharinsauren Salze in eine Linksdrehung übergeht. Die saccharinsauren Salze drehen sämmtlich links. Bei einer vorläufigen und nur annähernden Bestimmung, die ich später durch genauere Messungen ersetzen werde, fand ich für

das Calciumsalz $[\alpha]_D = -5.7$

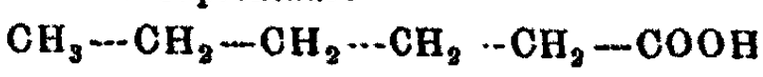
das Natriumsalz $[\alpha]_D = -17.2$

Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Saccharin.

Wenn die oben geäusserte Ansicht, wonach das Saccharin als ein lactonartiges Anhydrid der Saccharinsäure aufgefasst wird, richtig ist, so kann erwartet werden, dass dasselbe bei der Reduktion mit Jodwasserstoff, entweder in das zugehörige Lacton (Saccharon)



oder in die normale Capronsäure



übergeht. Die letztere Reaktion würde ein besonderes physiologisches Interesse bieten, da damit die noch offene Frage der Ueberführung

eines Körpers aus der Reihe der Kohlenhydrate in die eines Körpers der Fettsäurereihe experimentell gelöst worden wäre.

Bei einem Vorversuch, den ich in dieser Richtung unternommen habe, tritt in der That eine Reduktion des Saccharins bei der Einwirkung von Jodwasserstoff ein. Als ich ein Gemisch von rauchender (spec. Gew. 1.9) und destillirter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127° C.) auf Saccharin bei Gegenwart rothen Phosphors durch 8stündiges Kochen am Rückflusskühler einwirken liess, dann die Lösung mit Wasser verdünnte, vom rothen Phosphor trennte, mit einer kleinen Menge schwefliger Säure entfärbte und für sich destillirte, wurde ein Destillat erzielt, aus welchem durch Ausschütteln mit Aether ein Oel extrahirt werden konnte. Dieses Oel siedete constant zwischen 203 und 204° C. (uncorrigirt), wonach es also ungefähr den Siedepunkt der Capronsäure besitzt; es ist jedoch von neutraler Beschaffenheit, liefert keine Salze und scheint daher das Lacton zu sein. Sobald ich neues Material besitze, mit dessen Darstellung ich gegenwärtig beschäftigt bin, werde ich die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Saccharin weiter verfolgen und dann hierüber, zugleich über die Salze und Aether der Saccharinsäure, sowie auch über die Acetylverbindung des Saccharins, welche ein dickflüssiges Oel ist, berichten.

---

528. E. Salkowski und H. Salkowski: Ueber die skatolbildende Substanz.

(Eingegangen am 3. December.)

Wir haben vor Kurzem mitgetheilt [1]), dass die aus dem Eiweiss durch Fäulniss erhaltenen rohen Oxysäuren (nach dem Abtreiben der flüchtigen, fetten und aromatischen Säuren mit Wasserdampf) eine in weissen Körnchen und Warzen auftretende Substanz vom Schmelzpunkt 161° enthalten, die stickstoffhaltig ist und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure Skatol liefert. Wir haben damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Substanz Skatolcarbonsäure sein möchte. Diese Voraussetzung hat sich in der That als richtig erwiesen.

Die Darstellung geschah in derselben Weise, wie früher. In vier einzelnen Darstellungen wurden die aus je 2 Kilo feuchtem Blutfibrin erhaltenen aromatischen und flüchtigen fetten Säuren mit Wasserdampf destillirt. Beim Destilliren scheiden sich braune, harzige Massen aus, von denen die wässrige Lösung nach Beendigung der Destillation durch Filtration getrennt wurde: bei 24stündigem Stehen derselben direct

[1]) Diese Berichte XIII, Heft 2, S. 191.

oder nachdem sie durch Einkochen im Kolben etwas concentrirt war, schieden sich weisse Körnchen aus, die leicht gesammelt werden konnten. Der grössere Theil der Substanz blieb aber in Lösung und wurde durch Ausschütteln mit Aether im Gemisch mit den Oxysäuren krystallisirt erhalten. Zur Trennung derselben von den Oxysäuren haben wir keinen andern Weg finden können, als den der Lösung mit unzureichenden Mengen Wasser; alle Versuche, die Trennung durch Fällungsmittel zu bewirken, scheiterten an der leicht eintretenden Verharzung. Das aus den vier Darstellungen vereinigte Gemisch von Oxysäuren und Skatolcarbonsäure wurde also mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Quantität lauwarmen Wasser behandelt, wobei ein Theil der Skatolcarbonsäure als schwerer löslich zurückbleibt. Die Lösung wurde im Vacuum [1]) neben Schwefelsäure verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches wiederum skatolbildende Substanz ungelöst zurückläßt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, die gesammelte Skatolcarbonsäure mit Wasser gewaschen und einige Mal aus Wasser und heissem Benzol, in dem sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Sie scheidet sich aus dem Benzol beim Erkalten in kleinen Krystallblättchen aus. Die Ausbeute aus den in Arbeit genommenen 8 kg feuchten, ungefähr entsprechend 1.8 bis 1.9 kg trockenen Blutfibrin ungefähr 1.6 g.

Die Analyse der so dargestellten, über Schwefelsäure getrockneten Substanz vom Schmelzpunkt 164° ergab:

1) 0.1356 g gab 0.3416 CO_2 und 0.0701 H_2O = 68.70 pCt. C und 5.74 pCt. H.
2) 0.1528 g gab 0.3856 CO_2 und 0.0790 H_2O = 68.82 pCt. C und 5.74 pCt. H.
3) 0.2011 g gab 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18.4° und 746.8 mm Druck = 7.66 pCt.

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_{19}H_9NO_2 = C_9H_8N.CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden		
C	68.57	68.70	68.82	—
H	5.14	5.74	5.74	—
N	8.00	—	—	7.66.

Die Analyse deutet vielleicht auf Beimischung einer höheren homologen Säure hin.

Berlin, Chemisches Laborat. des patholog. Instituts,
Münster i./W., Chemisches Laborat. der Academie.

[1]) Abdampfen auf dem Wasserbad muss bei der grossen Neigung der Substanz zu verharzen möglichst vermieden werden; immer tritt freilich ein rother Farbstoff bei der fortgesetzten Bearbeitung auf.

528. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

Zweite Mittheilung.

(Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 4. December.)

Nach den Versuchen, über welche ich in meiner ersten Mittheilung[1]) berichtet habe, war es angezeigt, zum Zweck der Aufklärung des inneren Aufbaues der Vulpinsäure zunächst dasjenige ihrer Zersetzungsprodukte, dessen Constitution bis jetzt unbekannt geblieben war, nämlich die

$$\text{Oxatolylsäure, } C_{16}H_{16}O_3,$$

einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Möller und Strecker[2]) erhielten sie neben Methylalkohol und Kohlensäure beim Kochen von Vulpinsäure mit Kalilauge von 1.05—1.10 spec. Gew. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = CH_4O + 2CO_2 + C_{16}H_{16}O_3.$$

Erwähnte Forscher geben ausserdem an, dass die Oxatolylsäure bei 154° schmilzt, einbasisch ist und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Toluol und Oxalsäure gespalten wird nach der Gleichung

$$C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = 2C_7H_8 + C_2H_2O_4.$$

Diese Angaben konnte ich bestätigen, nur fand ich den Schmelzpunkt der mehrmals aus Alkohol und aus Benzol krystallisirten Oxatolylsäure zwischen 156 und 157° liegend.

Betrachtet man sich die Formel der Oxatolylsäure, $C_{16}H_{16}O_3$, näher und bedenkt, dass zur Verleihung des Charakters einer einbasischen Säure nur zwei Sauerstoffatome nothwendig sind, so bleibt noch ein drittes Sauerstoffatom, das entweder einer Keton- oder einer Hydroxylgruppe angehören konnte.

Natriumamalgam lässt die Oxatolylsäure unverändert und konnte daher eine reducirbare Ketongruppe nicht in ihr vorhanden sein, wohl aber eine Hydroxylgruppe.

Um das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde zunächst versucht an ihrer Stelle Chlor in die Oxatolylsäure einzuführen. Wird Oxatolylsäure zu diesem Zweck mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade behandelt und die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, so erhält man zwar eine in Wasser viel leichter als die Oxatolylsäure lösliche und daraus in glasglänzenden, farblosen, klinorhombischen Prismen anschiessende Säure; doch enthält dieselbe

[1]) Diese Berichte XIII, 1629.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 118, 56.

kein Chlor, sondern ist der Phosphorsäureester der Oxatolylsäure, wie eine Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure lehrte.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3 . PO_3H_2$
P	9.30	9.19 pCt.

Erhitzt, schmilzt der Ester bei 160° und fängt unmittelbar darauf zu sieden an, wie es scheint, unter Bildung des weiter unten erwähnten Anhydrids. Die Entstehung eines Phosphorsäureesters ist nicht anders als durch das Vorhandensein einer alkohol- oder carbinolartigen Hydroxylgruppe in der Oxatolylsäure zu erklären.

Der Hydroxylwasserstoff lässt sich auch nicht durch Acetyl ersetzen, denn mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid gekocht liefert die Oxatolylsäure statt einer acetylirten Säure einen anhydridartigen Körper in Form eines farblosen Oeles, das in Sodalösung und Natronlauge vollkommen unlöslich ist, beim Stehen zähe wird, aber selbst nach Monaten nicht erstarrt. Es ist leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln ausser wässrigen und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Ob der Charakter dieses Körpers ein lactidartiger, oder der eines ächten inneren Anhydrids ist, habe ich noch nicht festgestellt, doch spricht seine Entstehung ebenfalls für das Vorhandensein in der Oxatolylsäure von einer Hydroxylgruppe, die sich mit sauren Gruppen leicht zu Estern condensirt.

Die nächste Aufgabe, das Hydroxyl durch Wasserstoff zu ersetzen, um von der so zu erhaltenden Carbonsäure eines Kohlenwasserstoffes der Constitution der Oxatolylsäure näher zu kommen, blieb deshalb ungelöst, weil concentrirte Jodwasserstoffsäure selbst bei 160° kaum auf Oxatolylsäure einwirkt und bei höherer Temperatur die Bildung von Kohlenwasserstoffen veranlasst, die nicht zur näheren Untersuchung einluden.

Da man auf diese Weise nicht zum Ziele gelangte, so war der nächste Gedanke, zu versuchen, die Oxatolylsäure synthetisch darzustellen und so ihre Constitution ausser Zweifel zu setzen. Ihr Zerfallen in Oxalsäure und Toluol führte zu der am nächsten liegenden Annahme, dass sie eine Dibenzylglycolsäure sei. Diese Annahme hat sich bestätigt und gelang es durch Addition von Blausäure zu Dibenzylketon und nachheriges Verseifen des so erhaltenen Nitrils, die Dibenzylglycolsäure darzustellen und deren Identität mit der Oxatolylsäure nachzuweisen.

Nitril der Dibenzylglycolsäure. Es wird am besten nach der Methode dargestellt, welche Wislicenus und Urech[1]) zur Bereitung von Acetoncyanhydrin verwendeten. Man zerreibt 1 Molekül Dibenzylketon mit etwas mehr als 1 Molekül reinem Cyankalium in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, 255.

einem Mörser und fügt unter fortgesetztem Reiben der immer trockner werdenden Masse tropfenweise 1 Molekül Chlorwasserstoff in Form von rauchender Salzsäure hinzu. Ist alle Salzsäure verbraucht, so gibt man noch ein weiteres Molekül hinzu, zerreibt mit viel Wasser zum Lösen der Salze und filtrirt das unlösliche Nitril ab.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das Nitril in farblosen, flachen Rhomben und genügen zwei Krystallisationen, um es völlig rein zu erhalten. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$
C	80.89	81.01 pCt.
H	6.33	6.32 -

Erhitzt man es für sich, so erweicht es bei 110°, wird bei 113° flüssig und siedet dann unter Entweichen von Blausäure so lange, bis reines Dibenzylketon zurückbleibt. Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser zerfällt es ebenfalls in Blausäure und Dibenzylketon.

Dibenzylglycolsäure. Gegen concentrirte Salzsäure ist das Nitril selbst bei Wasserbadtemperatur sehr beständig. Erst bei 140° wird es verseift, doch ist die Ausbeute an Säure in Folge des leichten Zerfallens des Nitrils bei dieser Temperatur keine gute. Aus dem gebildeten braunen Oel lässt sich die entstandene Dibenzylglycolsäure durch Sodalösung ausziehen, durch Fällen der alkalischen Lösung mit Säure und Umkrystallisiren des Gefällten aus Alkohol und aus Benzol leicht rein gewinnen. Sie zeigt dann genau das Aussehen und Verhalten der Oxatolylsäure.

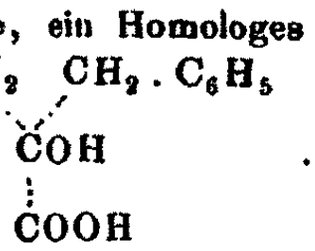
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$
C	74.78	75.00 pCt.
H	6.39	6.21 -

Eine Analyse des Silbersalzes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3 . Ag$
Ag	30.08	29.75 pCt.

Die Dibenzylglycolsäure schmilzt bei 156—157°, zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Oxalsäure und Toluol und liefert, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, dasselbe in Alkalien unlösliche und mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtige Anhydrid wie die Oxatolylsäure. Die zwei Säuren sind somit identisch und die Oxatolylsäure ist eine diphenylirte Oxyisobuttersäure, ein Homologes der Benzylsäure nach dem Schema:



München, 1. December 1880.

530. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen.

IV. Mittheilung.[1])

(Eingegangen am 13. November.)

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXLI.]

Die im Folgenden beschriebenen Versuche dienen als Ergänzung des bereits früher Mitgetheilten zur genaueren Charakteristik jener Abkömmlinge des Triphenylmethans, welche das Benzotrichlorid bei seiner Wechselwirkung mit tertiären aromatischen Basen erzeugt. Ich habe seither nur in knappen Umrissen die chemische Natur der wesentlichsten hier in Betracht kommenden Verbindung skizzirt, des aus Dimethylanilin und Benzotrichlorid entstehenden sogenannten Malachitgrüns, welches inzwischen das Objekt einer ausgedehnten Industrie geworden ist. Diese durch die Schönheit ihrer Verbindungen ausgezeichnete Substanz ist seither nach verschiedenen Richtungen eingehender untersucht worden, und es erscheint nunmehr geboten, diese theilweise schon vor geraumer Zeit gewonnenen Resultate im Zusammenhang darzulegen.

Das Material zu diesen wie zu den früheren Untersuchungen wurde mir von Herrn Dr. Martius in liberalster Weise zur Verfügung gestellt, dem ich hierfür zu bestem Danke verpflichtet bin.

Die Darstellung des Malachitgrüns ist bereits in der ersten Notiz über diesen Gegenstand beschrieben worden. Dem dort Gesagten sind nur wenige Bemerkungen hinzuzufügen. Nach den gewonnenen Erfahrungen lässt man am besten ein Molekül Benzotrichlorid auf zwei Moleküle des mit der Hälfte seines Gewichts Chlorzink vermischten Dimethylanilins einwirken. Behufs Mässigung der Reaktion ist es zweckmässig, das Dimethylanilin mit einem indifferenten Verdünnungsmittel wie Sand zu vermischen. Unter allen Umständen aber ist es rathsam, das Benzotrichlorid allmälig in das Gemisch von Dimethylanilin und Chlorzink einzutragen. Unter Entwickelung von Salzsäure geht die Bildung des grünen Farbstoffs vor sich und ist nach Verlauf einiger Stunden vollendet. Die an der Reaktion nicht betheiligten Substanzen werden sodann mittels Wasserdampf abgetrieben, der Farbstoff aus seiner wässerigen Lösung durch Kochsalz ausgefällt. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff ist das Zinkdoppelsalz der Farbbase. Im kleinen Maassstab lässt sich die Krystallisation dieses Salzes schwer ausführen, es empfiehlt sich daher, die Base behufs weiterer Reinigung sofort mittelst Alkali oder Ammoniak abzuscheiden.

---

[1]) Vergl. diese Berichte XI, 1236; XII, 1462; XIII, 610.

Die Base $C_{23}H_{24}N_2 . H_2O = C_6H_5COH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ wird durch Alkalien aus der Lösung des Zinkdoppelsalzes in Gestalt eines schwach röthlichen Niederschlages abgeschieden, der sich zusammenballt. Aether nimmt die frisch gefällte Base leicht auf und hinterlässt sie beim Verdunsten in Form eines rothbraunen, allmälig eintrocknenden Oeles, welches, wenn es noch unrein ist, keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. In diesem Zustand wurde die Base im Anfang stets erhalten, indess zeigten spätere Versuche bald, dass sie im Zustand der Reinheit fest und krystallisirt ist. Die Reinigung der Rohbase erfolgt zweckmässig durch Ueberführung in ihr oxalsaures Salz, welches sich leicht aus Wasser krystallisiren lässt. Die aus dem krystallisirten Oxalat durch Ammoniak abgeschiedene Base wird zwischen Fliesspapier abgepresst und getrocknet. Sie krystallisirt am besten aus Benzol beim langsamen Verdunsten in farblosen würfelähnlichen Krystallen, die eine beträchtliche Grösse erreichen.

Die Analyse dieser im Vacuum getrockneten Krystalle führte zur Formel $C_{23}H_{26}N_2O$.

	Versuch		Theorie	
C	79.77 pCt.	C_{23}	276	79.76
H	8.07 -	H_{26}	26	7.51
N	7.86 -	N_2	28	8.08
O	—	O	16	4.65
			346	100.00.

Die reine Base schmilzt bei 132°, erstarrt wenige Grade unterhalb des Schmelzpunkts wieder. Sie verliert bei dieser Temperatur kein Wasser, höher erhitzt erleidet sie tiefer gehende Zersetzung.

Wasser löst die Base kaum, in siedendem Wasser schmilzt sie ohne sich merklich zu lösen. In Alkohol löst sie sich schon in der Kälte leicht mit grüner Farbe, frisch gefällt löst sie sich leicht in Aether, in krystallisirter Form dagegen wird sie von Aether nur schwer aufgenommen. In Schwefelkohlenstoff und Aceton ist sie ziemlich, in Benzol und Petroleumäther in der Hitze leicht, in der Kälte weniger löslich.

Salze.

Die Base vereinigt sich mit Säuren in mehreren Verhältnissen zu Salzen. Die Salze, welche sie mit organischen Säuren eingeht, sowie ihre neutralen, mit Mineralsäuren gebildeten Salze besitzen sämmtlich eine prachtvoll grüne Farbe, ihre Lösungen färben die thierische und die gebeizte pflanzliche Faser intensiv smaragdgrün. Die meisten, wie das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Acetat sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, etwas schwerer löslich ist das Oxalat, am schwierigsten löslich das Pikrat. Neben diesen grünen Salzen bildet

die Base indess mit concentrirten Mineralsäuren noch rothgelbe saure Salze, die jedoch schon durch Wasserzusatz wieder in die normalen Salze unter Rückbildung der grünen Farbe übergeführt werden.

In der Kälte löst sich die Base in den Säuren fast farblos auf, erst beim Erwärmen tritt — eine Beobachtung, welche auch E. und O. Fischer machten — die intensive grüne Färbung ein.

Das pikrinsaure Salz $C_{23}H_{24}N_2 + C_6H_3N_3O_7$ wurde bereits in der ersten Mittheilung beschrieben, es diente zur ersten Analyse des Farbstoffs. Dasselbe ist abweichend von den übrigen Salzen in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus Benzol in goldglänzenden Nadeln.

Das oxalsaure Salz $2C_{23}H_{24}N_2 + 3C_2H_2O_4$ bildet glänzende grüne Prismen, in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht auch in Alkohol löslich. In der Färberei findet es vielfach Verwendung.

Die Analysen verschiedener Präparate des im Vacuum getrockneten Salzes ergaben:

	Versuch				Theorie für $2C_{23}H_{24}N_2 + 3C_2H_2O_4$		
	I.	II.	III.	IV.			
C	67.13	67.32	67.32	—	C_{52}	= 624	67.39
H	6.32	6.17	6.06	—	H_{54}	= 54	5.83
N	—	—	—	6.44	N_4	= 56	6.05
O	—	—	—	—	O_{12}	= 192	20.73
						926	100.00.

Bei 100° erleidet das Salz theilweise Zersetzung.

Das Zinkdoppelsalz bildet dunkelgrüne glänzende Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das gewöhnliche Handelsprodukt ist nicht krystallisirt, sondern besteht aus kupferglänzenden Stücken von muscheligem Bruch. Die Analysen des krystallisirten Salzes haben zur Zusammensetzung

$3\,(C_{23}H_{24}N_2, HCl) + 2\,Cl_2Zn + 2\,H_2O$ geführt.

	Versuch					Theorie		
	I.	II.	III.					
C	58.95	59.38	58.64			C_{69}	828	59.06
H	6.11	6.15	5.96			H_{79}	79	5.63
N	—	—	—	6.19		N_6	84	5.99
Cl	—	—	—	17.46	17.77	Cl_7	248.5	17.73
Zn	—	—	—	9.90	—	Zn_2	130.4	9.30
O	—	—	—	—	—	O_2	32	2.29
							1401.9	100.00

Die aus der Analyse sich ergebenden 2 Mol. Wasser können durch den Versuch direct nicht nachgewiesen werden, das im Vacuum getrocknete Salz verliert bei 100° kein Wasser, gegen 130° schmilzt es und beginnt sich tiefer zu zersetzen.

Wie mit Chlorzink bildet die Base auch mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches als dunkelgrüner Niederschlag aus den Lösungen der Salze durch Platinchlorid gefällt wird. Die Analysen desselben lieferten keine constanten Werthe.

Jodmethylat $C_{23}H_{24}N_2 . H_2O + 2CH_3J$. Es vereinigt sich die Base des Grüns mit den Jodiden der Alkoholradicale schon bei gewöhnlicher Temperatur zu additionellen Verbindungen. So verbindet sie sich mit zwei Molekülen Jodmethyl zu einem krystallinischen Jodid. Man erhält diese Verbindung durch mehrstündiges Digeriren der methylalkoholischen Lösung der Farbbase mit der genügenden Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100°. Das Jodmethylat scheidet sich in rosettenartig gruppirten hellgrünen Blättchen ab, die durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt werden, in welchem die Verbindung in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist. Die Lösung hat nur eine sehr schwach grüne Farbe, die indess von der Faser nicht fixirt wird. In Alkohol ist der Körper sehr schwer löslich, ebenso in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die im Vacuum getrocknete Substanz erleidet bei 100° keine Gewichtsabnahme; gegen 171—172° schmilzt sie unter Grünfärbung und Zersetzung.

	Versuch		Theorie für
	I.	II.	$C_{23}H_{26}O, 2CH_3J$
Jod	40.12 pCt.	40.25 pCt.	40.32 pCt.

Spaltung der Base bei hoher Temperatur.

Die Base des Malachitgrüns trägt einen bedeutenden Grad von Beständigkeit zur Schau. Es liegt in diesem Verhalten einer der Hauptvorzüge des Malachitgrüns gegenüber dem Methylgrün begründet, welches bekanntlich bereits beim Erhitzen auf 100° unter Abspaltung von Chlormethyl in Violett übergeht. Mit Wasser auf 200° erhitzt, erleidet die Base sowohl wie ihre Salze keine Veränderung. Mit concentrirter Salzsäure bei 250° einige Stunden digerirt, zersetzt sie sich. Aether entzieht dem mit Wasser verdünnten Product in erheblicher Menge einen aus Alkohol in grossen farblosen Blättern krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 90°, welchen die Analyse als Benzoyldimethylanilin $C_6H_5CO . C_6H_4N(CH_3)_2$ erkennen liess. (Gef. 79.77 pCt. C, 7.34 pCt. H, 6.80 pCt. N; ber. 80.00 pCt. C, 6.66 pCt. H, 6.22 pCt. N.) Die Substanz hat keine basischen Eigenschaften. Aus der salzsauren Lösung scheiden Alkalien ein Gemenge flüssiger Basen aus, in denen Umwandlungsproducte des Dimethylanilins vorzuliegen scheinen.

Sulfosäure.

Die Base des Grüns bildet beim Behandeln mit concentrirter, besser rauchender Schwefelsäure, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene Sulfosäuren, von denen die Monosulfosäure durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und gut charakterisirt ist, während die nebenbei entstehenden an Sulfogruppen reicheren und weit leichter löslichen Sulfosäuren seither nicht im reinen Zustande isolirt werden konnten.

Behufs Darstellung der Sulfosäure wird die Farbbase in einen Ueberschuss concentrirter oder rauchender Schwefelsäure eingetragen und gelinde erwärmt. Die gelbbraune dickflüssige Masse wird sodann in einen Ueberschuss von Wasser eingetragen, mit Natriumcarbonat neutralisirt und etwas eingedampft. Das Natriumsalz der Monosulfosäure scheidet sich beim Erkalten aus und wird aus Wasser mehrfach umkrystallisirt. Die Natriumsalze der andern Sulfosäuren bleiben in der Mutterlauge, da sie in Wasser leichter löslich sind. — Das Natriumsalz der Monosulfosäure bildet silberglänzende fast farblose Blättchen, *ist leicht löslich in heissem, schwieriger in kaltem Wasser.* An der Luft färbt sich das Salz bald grün. Die blaugrüne Lösung des Salzes wird durch Zusatz einer verdünnten Mineralsäure rein grün und färbt dann die Faser intensiv grün.

Die freie Sulfosäure krystallisirt in grünen Nadeln von rothbraunem Reflex und ist in heissem Wasser sehr leicht mit grüner Farbe, in kaltem weniger löslich.

Zur Analyse wurden das Magnesiumsalz und Calciumsalz verwandt, die durch Umsetzung aus dem Natriumsalz mittelst Magnesiumsulfat resp. Chlorcalcium dargestellt werden.

Das Magnesiumsalz, $(C_{23}H_{23}N_2 . SO_3)_2 Mg + 4H_2O$, bildet concentrisch gruppirte farblose Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich. Der Luft dargeboten färbt es sich bald grün, bei 100° getrocknet nimmt es eine dunkelgrüne Farbe mit Kupferglanz an. Das im Vacuum getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	60.72	—	—	—	—	—
H	6.58	—	—	—	—	—
N	—	6.33	—	—	—	—
S	—	—	6.96	—	—	—
Mg	—	—	—	2.66	2.88	2.79
O	—	—	—	—	—	—

	Theorie	
C_{46}	552	60.66
H_{54}	54	5.93
N_4	56	6.15
S_2	64	7.03
Mg	24	2.64
O_{10}	160	17.59
	910	100.00

(Die Schwefelbestimmung wurde durch Glühen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat ausgeführt.)

Das vacuumtrockene Salz behält bei 100° das gleiche Gewicht, auf 180° erhitzt verliert es zwei Moleküle Wasser.

	Versuch	Theorie
H_2O	3.74	3.78 pCt.	3.95 pCt.

Das Calciumsalz, $(C_{23}H_{23}N_2SO_3)_2Ca + 3H_2O$, scheidet sich beim Vermischen der heissen Lösung des Natriumsalzes mit einer Chlorcalciumlösung in nahezu farblosen Nadeln aus. Das vacuumtrockene Salz verliert bei 100° kein Wasser, nimmt dabei indess wie das Magnesiumsalz dunkelgrüne Farbe an.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.		Theorie	
C	60.49	—	—	C_{46}	552	60.79
H	6.01	—	—	H_{52}	52	5.73
N	—	—	—	N_4	56	6.17
S	—	—	—	S_2	64	7.05
Ca	—	4.26	4.26	Ca	40	4.40
O	—	—	—	O_9	144	15.86
					908	100.00.

Bei 180° verliert das Salz drei Mol. Wasser:

Versuch	Theorie
5.55 pCt. H_2O	5.94 pCt.

Die übrigen Salze der Monosulfosäure sind meist schwer löslich.

In der Lösung des Natriumsalzes erzeugt:

Chlorbaryum einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag, Kupfersulfat eine dunkelgrüne Fällung.

Nitroprodukt.

Wie durch Schwefelsäure wird die Grünbase auch durch concentrirte Salpetersäure energisch afficirt. Trägt man in die Lösung der Base in Eisessig allmälig rauchende Salpetersäure ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit, die grüne Färbung verschwindet. Beim nachherigen Zusatz einer reichlichen Menge Wasser scheidet sich ein schwach gelb gefärbter amorpher Körper ab, der den Charakter einer Nitroverbindung besitzt. In ihm sind die wesentlichsten Eigenschaften der ursprünglichen Base nicht mehr zu erkennen. Der Farbstoffcharakter der Base ist verschwunden, auch besitzt der Körper nicht mehr basische Natur, sondern ist indifferent gegen Säuren sowohl wie Basen. Er ist sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, und konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Einige Analysen des Rohprodukts deuten darauf hin, dass sechs Nitrogruppen dem Molekül der Farbbase einverleibt worden sind.

Chlor und Brom greifen die Base ebenfalls energisch an, wirken indess tiefer zersetzend und scheinen keine definirbaren Substitutionsprodukte zu liefern.

Hydrobase, $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Das Verhalten der Farbbase gegenüber Reduktionsmitteln, wie Zink und Salzsäure wurde bereits in der ersten Abhandlung beschrieben. Die hierbei entstehende farblose Base, deren Schmelzpunkt im reinen Zustand nach meinen Beobachtungen bei 101° C. liegt, erwies sich als identisch mit der von O. Fischer durch Einwirkung von Bittermandelöl einerseits, Benzalchlorid andererseits auf Dimethylanilin und Chlorzink erhaltenen Base $C_{23}H_{26}N_2$.

Es ist demnach unter dem Einfluss des reducirenden Agens ein Uebergang der Base $C_{23}H_{26}N_2O$ in die Base $C_{23}H_{26}N_2$ unter Eliminirung eines Sauerstoffatoms bewirkt worden, es hat sich die analoge Umwandlung wie beim Uebergang des Rosanilins $C_{20}H_{21}N_3O$ in Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$ vollzogen. Durch Oxydation erfolgt umgekehrt wieder der Uebergang der Hydrobase in die Farbbase.

Die anfangs bestrittene Identität der von mir erhaltenen Leukobase mit der Base aus Bittermandelöl ist bekanntlich durch spätere Versuche mit zweifelloser Sicherheit bestätigt worden[1]). Da die Bittermandelölbase von ihrem Entdecker jedenfalls eingehend untersucht worden ist[2]), so habe ich die von mir durch Reduktion dargestellte Base nur insoweit charakterisirt, als es zum Nachweis der Identität mit jener erforderlich schien.

Neben dem bereits beschriebenen Platinsalz, $C_{23}H_{26}N_2$, $2HCl + PtCl_4$, habe ich noch das Jodmethylat, $C_{23}H_{26}N_2 + 2CH_3J$ dargestellt, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften ich ebenfalls in Uebereinstimmung mit den Angaben von O. Fischer über das Jodmethylat der Bittermandelölbase fand. Ich erhielt es durch mehrstündige Digestion der in Methylalkohol gelösten Leukobase mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100°. Aus Wasser krystallisirt es in farblosen meist sechsseitigen Tafeln. Die Substanz schmilzt nach meinen Beobachtungen unter Abspaltung von Jodmethyl bei 231°, beginnt indess schon einige Grade vorher zu erweichen.

Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab:

		Theorie für $C_{25}H_{32}N_2J_2$
Jod	41.30	41.78 pCt.

---

[1]) Vergl. diese Berichte XI, 2274; X, 799.

[2]) Vergl. diese Berichte XII, 1685.

Einwirkung des Benzotrichlorids auf andere aromatische tertiäre Basen.

Von Wichtigkeit für die Erkenntniss des Wesens der Grünbildung erschien a priori die Prüfung des Verhaltens anderer tertiärer Basen gegenüber Benzotrichlorid. Es ergab sich, dass letzteres ebenfalls die Bildung grüner Farbstoffe bewirkt bei folgenden Basen:

Methyldiphenylamin $CH_3N(C_6H_5)_2$,

Diäthylanilin $(C_2H_5)_2NC_6H_5$,

Diamylanilin $(C_5H_{11})_2NC_6H_5$.

Aus dieser Thatsache ergiebt sich die Schlussfolgerung, dass die chemische Natur der mit dem Stickstoff des Anilins noch verbundenen Radicale für die Entstehung des grünen Farbstoffs ohne principielle Bedeutung ist, dass nur die Nüance des Farbstoffs durch sie bedingt wird.

Von tiefgreifendem Einfluss auf das Verhalten der tertiären Basen gegenüber Benzotrichlorid ist dagegen der Eintritt von Alkoholradicalen in den Kern des Anilins. So verhalten sich die drei Dimethyltoluidine wesentlich verschieden vom Dimethylanilin.

Weder Dimethylparatoluidin, noch Dimethylorthotoluidin, noch Dimethylmetatoluidin, von dem mir nur eine kleine Quantität zu Gebote stand, liefern beim Behandeln mit Benzotrichlorid und Chlorzink einen grünen Farbstoff.

Es wird demnach die Farbstoffbildung verhindert, wenn die Wasserstoffatome des Dimethylanilins theilweise bereits substituirt, also dem Eingriff des Benzotrichlorids entzogen sind.

Andere, nicht zur Benzolreihe gehörige, tertiäre Basen scheinen sich gegenüber Benzotrichlorid ebenfalls wesentlich verschieden vom Dimethylanilin zu verhalten. So geben weder α- noch β-Dimethylnaphtylamin einen grünen Farbstoff.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die Verflüssigung des Ozons und seine Farbe im Gaszustande von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 91, 522). Ein bei —23° stark ozonisirter Sauerstoff wurde mittelst einer hydraulischen Presse zusammengepresst und es zeigte sich schon bei wenig erhöhtem Druck das Gas tief blau gefärbt. Bei einem Druck von 75 Atm. entstand bei jedem Kolbenzug ein weisser dicker Nebel, während bei reinem Sauerstoff dieses für die Verflüssigung sichere Kennzeichen erst bei 300 Atm. eintritt. Das Gemisch von Sauerstoff und Ozon ist explosiv, es muss daher das Comprimiren bei sehr niederen Temperaturen geschehen. Während ein solches Gemisch bei —23° und 10 Atm. Druck sich stundenlang hält, entsteht beim Comprimiren desselben bei 25° durch die plötzliche Zersetzung des Ozons heftige Explosion. — Die tiefblaue Farbe des Ozons kann übrigens auch unter gewöhnlichen Verhältnissen beobachtet werden, wenn man durch eine 1 m lange mit ozonisirtem Sauerstoff gefüllte Röhre auf eine weisse Fläche sieht. Pinner.

Die für die Existenz des flüssigen Aggregatzustandes nothwendigen Bedingungen. Existenz von Eis bei hohen Temperaturen von Thomas Carnelley (*Chem. News.* 42, 130). Damit ein fester, flüchtiger Körper geschmolzen werden kann, muss der auf demselben lastende Druck eine bestimmte Grösse überschreiten. Wird diese Druckgrösse, der kritische Druck des betreffenden Körpers, nicht erreicht, so findet beim Erwärmen nur Sublimation, nicht aber Schmelzung statt. So kann Eis unter 4.6 mm Druck, der Tension des Wasserdampfes bei 0°, bei einer den Siedepunkt weit übersteigenden Temperatur, ohne zu schmelzen, sublimirt werden, ein Versuch, welchen der Verfasser mehrfach mit Erfolg ausgeführt hat. Mylius.

Ueber die Constitution des Ultramarins von H. Endemann (*Chem. News* 42, 204). Enthält Vermuthungen über die Anordnung der Atome in den bekannten Ultramarinkörpern. Mylius.

Volumchemische Studien; III. Ueber Massenwirkung des Wassers von Wilh. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* 22, 305). In 29 Tafeln sind die Resultate der Untersuchung von 80 Combinationen von Wasser, Schwefelsäure und Natriumsulfat aufgeführt. Die Untersuchungen sind mittelst der volumchemischen Methode (s. *diese Berichte* XI, 147) angestellt worden, um zu ermitteln, in welcher Weise die Bil-

dung des sauren schwefelsauren Natrons von den relativen Mengen der Säure, des Sulfats und des Wassers abhängig ist. Ein Referat ist nicht ausführbar, daher auf das Original verwiesen werden muss.

Mylius.

Ueber die Zersetzung von Salzen durch Flüssigkeiten von A. Ditte (*Compt. rend.* 91, 575). Es wird nachgewiesen, dass die Zersetzung von Salzen (als Beispiel wird Calciumoxychlorid, $3\,CaO\,.\,CaCl_2\,.\,16\,H_2O$ gewählt) durch Flüssigkeiten bis zu einer bestimmten Grenze erfolgt.

Planer.

Ueber den Platz, welchen das Bor unter den Elementen einnimmt von A. Etard (*Compt. rend.* 91, 627). Verf. schlägt vor, da nach den Untersuchungen von Nilson das Beryllium mit seinem Atomgewicht 13.5 in die Aluminiumgruppe gesetzt werden müsse, das Bor in die Vanadingruppe zu stellen.

Planer.

Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen von O. v. Dumreicher (*Wien. Akad. Ber.* 82, 560). Stickstoffoxydul wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung auch bei 100° nicht verändert. Stickstoffoxyd dagegen wird bei gewöhnlicher Temperatur durch salzsaure Zinnchlorürlösung unter Bildung von Hydroxylamin, bei 100° von Ammoniak absorbirt. Die Reduktion erfolgt jedoch weniger vollständig, als durch Zinn und Salzsäure, so dass eine Methode der Gewinnung von Hydroxylamin darauf nicht gebaut werden kann. — Salpetrigsäure wird durch verdünnte Zinnchlorürlösung glatt zu Stickstoffoxydul reducirt. Um diesen Versuch auszuführen, mischt man zweckmässig Lösungen von salpetrigsaurem Salz und mit ausreichender Menge Salzsäure versetztem Zinnchlorür miteinander. Die Lösungen müssen jedoch sehr verdünnt sein, da anderenfalls Salpetrigsäure unzersetzt entweicht. — Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. wird in der Kälte unter Bildung von Hydroxylamin nur langsam angegriffen, bei 80° aber lebhaft bis zum Ammoniak reducirt, während verdünnte Lösungen von Zinnchlorür und Salpetersäure fast gar nicht auf einander wirken. — Salpetersäureäther wird reducirt und liefert eine der theoretischen nahe kommende Ausbeute an Hydroxylamin, wenn man die Reagentien im Gewichtsverhältniss der Gleichung $NO_3\,.\,C_2\,H_5 + 3\,Sn\,Cl_2 + 6\,HCl = NH_3\,O + C_2\,H_6\,O + H_2\,O + 3\,SnCl_4$ mit einander mischt, so viel Alkohol zufügt, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht und erwärmt, bis eine Probe durch Schwefelwasserstoff rein gelb gefällt wird. Nach Abdestilliren des Weingeistes wird in selbstverständlicher Weise weiter verfahren. (Quantitative Bestimmung der Salpetersäure siehe unter „analytische Chemie“).

Am Stickstoffoxydul wurden Dichtebestimmungen vorgenommen, welche ergaben, dass dieses Gas erst bei 200° die normale Dichte besitzt. Es wurde gefunden:

Dichte bei	10°	1.52638
-	- 30°	1.52524
-	- 50°	1.52452
-	- 100°	1.52336.

Mylius.

Ueber den Zustand des Kohlenstoffs im Stahl und die Wirkung des Härtens von Thomas W. Hogg (*Chem. News* **42**, 130). Der Verfasser bestätigt die Mittheilung von Parker (*diese Berichte* XIII, 2006) nimmt aber nicht nur zwei Arten des Vorkommens des Kohlenstoffs in gehärtetem Stahl, sondern deren drei an: Graphit, gebundenen Kohlenstoff, welcher von heisser Salpetersäure in solcher Weise angegriffen wird, dass er bei Eggertz's Probe die Flüssigkeit färbt und gebundenen Kohlenstoff, welcher bei Eggertz's Probe farblos gelöst wird. Er schliesst hierauf aus der Thatsache, dass man in Stahlproben vor dem Härten durch Auflösen in Kupferchlorid und Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs dieselbe Menge Kohlenstoff findet, wie durch gesonderte Bestimmung des Graphits und des gebundenen Kohlenstoffs, während nach dem Härten durch die Kupferchloridmethode zwar ebensoviel wie vor dem Härten gefunden wird, die so gefundene Menge des Gesammtkohlenstoffs aber grösser ist, als die Summe von Graphit und colorimetrisch bestimmbarem, gebundenem Kohlenstoff. Beispielsweise wurden in einem Muster folgende Gehalte gefunden:

	V. d. Härten	N. d. Härten
Gebundener Kohlenstoff (colorim. Probe)	0.89	0.58
Graphit	0.29	Spuren
Summa	1.18	0.58
Durch Verbrennung bestimmter Kohlenstoff	1.18	1.09.

Aus diesen, in 7 Fällen übereinstimmend constatirten Thatsachen schliesst der Verfasser weiter, dass im glühenden Stahl eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff vorhanden ist, welche bei langsamer Abkühlung Zeit behält zu zerfallen, während sie grossen Theils unzersetzt bleibt, wenn die Abkühlung plötzlich erfolgt. Mylius.

Organische Chemie.

Ueber Propyl- und Isobutylacetal von J. de Girard (*Compt. rend.* **91**, 629). Beide Acetale sind durch Einleiten von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff in ein Gemisch von Aldehyd und Propyl- oder Isobutylalkohol dargestellt worden. Propylacetal siedet bei 146—148° und hat das specifische Gewicht 0.825 bei 22.5°, Isobutylacetal siedet bei 168—170° und hat das specifische Gewicht

0.816 bei 22°. Im Uebrigen verhalten sie sich wie gewöhnliches Acetal. Pinner.

Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub von Hans Jahn (*Wien. Akad. Ber.* 82, II, 511). Aetherdampf, über erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt im wesentlichen nach der Gleichung: $(C_2H_5)_2O + Zn = C_2H_4 + ZnO + H_2$, doch wird nebenbei auch etwas Kohlenoxyd gebildet. Ameisensäure auf gleiche Weise behandelt, liefert ein Gemenge von 50.6 Vol. pCt. Wasserstoff, 11.2 pCt. Grubengas und 38.2 pCt. Kohlenoxyd. Essigsäure und Essigsäureanhydrid geben Aceton, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Propylen. Auch aus Essigäther bildet sich Aceton. Aus Buttersäure wurde Butyron, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Propylen erhalten, welches letztere sich auch bei der gleichen Behandlung von Butyron bildete. Mylius.

Ueber die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf Jodide von Kohlenwasserstoffen und eine neue Synthese des Acetylens von Wilh. Suida (*Wien. Acad. Ber.* 82, II, 549). Während Zinkäthyl und Jodallyl auf einander in complicirter Weise reagiren, zersetzen sich Quecksilberäthyl und Jodallyl bei 120—150° mit einander in Quecksilberäthyljodid (C_2H_5JHg), Diallyl und Jodäthyl im Sinne der Gleichung $2C_3H_5J + Hg(C_2H_5)_2 = C_6H_{10} + HgC_2H_5J + C_2H_5J$. Jodoform und Quecksilberäthyl wirken schon bei 90° heftig aufeinander ein, unter Bildung von Quecksilberäthyljodid, Aethylen, Jodäthyl und Acetylen. Mylius.

Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure von A. Cobenzl (*Wien. Acad. Ber.* 82, II, 506). Durch Reduktion von Ellagsäure mittels Natriumamalgam während 24 Stunden, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether wurden zwei durch Wasser trennbare Körper in sehr kleinen Mengen erhalten: $C_{14}H_{10}O_9$ und $C_{14}H_{10}O_6$. Durch 48 Stunden lang fortgesetzte Reduktion wurde als einziges fassbares Produkt (3 pCt. der angewendeten Ellagsäuse) γ-Hexaoxydiphenyl von Barth und Goldschmiedt (*diese Berichte* XII, 1237) gebildet. Aus diesem wurde, um die Kenntniss desselben zu vervollständigeu, das bei 163—164° schmelzende Acetylprodukt des γ-Hexaoxydiphenyls dargestellt. Mylius.

Ueber Phenolorthosulfosäure und ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali von J. Herzig (*Wien. Akad. Ber.* 82, II, 500). Der Verfasser bestätigt die Angaben früherer Beobachter über das Schwanken des Krystallwassergehalts im phenolorthosulfosauren Kali und kommt zu dem Schluss, dass ausser dem am leichtesten zu erhaltenden Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser ein zweites von geringerem Wassergehalt existirt. Dagegen konnte er das Salz einer

dritten Phenolsulfosäure in dem als phenolorthosulfosaures Kali bekannten Salze nicht auffinden. Beim Verschmelzen des ganz reinen bei 240° schmelzenden Salzes mit Kalihydrat wurden neben dem regenerirten Phenol und dem Brenzkatechin als Nebenprodukt sehr schwer von zähflüssigem Harz zu befreiende, bei 156—158° schmelzende, Nadeln von Diphenol erhalten, welches sich nach Linke (*Journ. pr. Chem.* [2] 8, 43) aus Phenolparasulfosäure als einziges Reaktionsprodukt bildet. Mylius.

Ueber das Verhalten einiger Harze bei der Destillation mit Zinkstaub von K. Bötsch (*Wien. Acad. Ber.* 82, II, 479). 1) Drachenblut giebt, wenn es von spiritusunlöslichen Bestandtheilen befreit mit Zinkstaub destillirt wird, Styrol, Toluol, Aethylbenzol und eine von 200—300° siedende Flüssigkeit, aus welcher sich ein zwischen 236—240° siedender phenolartiger Körper (annähernd $C_{16}H_{20}O_3$ zusammengesetzt), ein bei 214—215° siedendes sehr angenehm riechendes Oel von der Formel $C_{11}H_{16}O$ und ein weniger angenehm riechendes, nach der Formel $C_{13}H_{20}O$ zusammengesetztes, vom Siedepunkt 256 bis 260°, isoliren lässt. Der Hauptbestandtheil des Rohdestillats ist das Styrol (66 pCt.), welchem der Menge nach das Aethylbenzol folgt, während die übrigen Körper in nur untergeordneter Menge entstehen. 2) Quajacharz, durch Alkohol gereinigt, lieferte bei analoger Behandlung ein Destillat, aus welchem sich 50 pCt. Kreosol, 30 pCt. Toluol, Meta- und Paraxylol, wenig Pseudocumol (Siedep. 166°) und ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ isoliren liessen. Letzterer sublimirt in dünnen, bläulich fluorescirenden Blättchen, welche bei 97—98° schmelzen und sich mit grüner Farbe in Schwefelsäure lösen. Seine Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 123°. Er stimmt also überein mit dem Guajen von Wiesner (s. das folgende Referat). Mylius.

Ueber das Pyroguajacin von Heinr. Wiesner (*Wien. Acad. Ber.* 82, II, 464). Pyroguajacin, $C_{18}H_{18}O_3$, (dessen Gewinnung mit 0.5 pCt. Ausbeute aus dem Guajacharze genau beschrieben wird), krystallisirt in rhombischen Krystallblättchen von lebhaftem Glanz, 180.5° Schmelzpunkt und 258° Siedepunkt bei 90 mm Druck. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Durch Acetylchlorid wird es in Diacetylpyroguajacin, $C_{18}H_{16}(C_2H_3O)_2O_3$, vom Schmelzpunkt 122°, durch Benzoylchlorid in $C_{18}H_{16}O_3(C_7H_5O)_2$, vom Schmelzp. 179°, verwandelt. Mit Kalium liefert es die Verbindung $C_{18}H_{16}K_2O_3$, in Eisessig bromirt Tribrompyroguajacin, $C_{18}H_{15}Br_3O_3$, vom Schmelzp. 172°. Wird es mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub erhitzt, so erhält man 67 pCt. Rohdestillat, aus welchem bei 100—101° schmelzendes, in grossen glänzenden, schwach blau fluorescirenden Blättern krystallisirendes Guajen, $C_{12}H_{12}$, isolirt werden kann. Durch Oxydation des letzteren mittels

Chromsäure in Eisessiglösung wird citronengelbes, in fedrig vereinigten Nadeln krystallisirendes Guajenchinon, $C_{12}H_{10}O_2$, vom Schmelzpunkt 121—122° erhalten. Durch Schmelzen mit Kali konnte aus Pyroguajacin ein Körper von 202° Schmlzp. gewonnen werden, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde (Pyroguajacin färbt sich nicht mit Eisenchlorid) und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{12}O_2$ zu entsprechen scheint. Mit Zinkstaub destillirt liefert derselbe Guajen. Die hier mitgetheilten Thatsachen sprechen dafür, dass dem Pyroguajacin die Formel $C_{12}H_{10}(OH).O.C_6H(OH)$ [wohl $C_{12}H_{10}(OH).O.C_6H_5(OH)$?] zukommt. Mylius.

Zur Kenntniss der Saligeninderivate von K. Bötsch (*Wien. Akad. Ber.* 82, II, 491). Aethylsaligenin, aus Aethyljodid und dem Kaliumsalz des Saligenins gewonnen, siedet bei 265° und verharzt sehr leicht. Mit dem Caffeol (s. *diese Berichte* XIII, 2082) ist es nicht identisch. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Mylius.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin; III. Abhandl. von Erw. v. Sommaruga (*Wien. Akad. Ber*, 82, II, 307). Der Verfasser hat das Isatindiamid (s. *diese Berichte* XI, 1082; XII, 980) einem weiteren Studium unterworfen. Mit verdünnter Kalilauge erwärmt, entwickelt dasselbe Ammoniak, indem nach der Gleichung

$$C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O = NH_3 + C_{16}H_{11}N_3O_3$$

Monamidoisatin, $C_{16}H_{11}N_3O_3$, entsteht, welches in Wasser kaum, in Alkohol leicht lösliche bei 250—252° schmelzende gelbliche Nadeln bildet und sich mit Alkalien und Ammoniak zu Salzen zu verbinden vermag. Mit Natriumamalgam kann dasselbe in alkalischer Lösung leicht zu dem bereits früher beschriebenen Dihydromonamidoisatin reducirt werden, welches seinerseits durch Eisenchlorid leicht in Monamidoisatin zurückverwandelt werden kann. Aus diesem Verhalten des Isatindiamids geht hervor, dass in demselben wirklich $2NH_2$ enthalten sind, demnach auch die verdoppelte Isatinformel aufrecht erhalten werden muss. Dass das „Isatindiamid" nicht, wie die Isatinformel von Baeyer verlangt, ein Imid ist, wird auch noch dadurch bestätigt, dass es nicht gelang durch geeignete Anwendung von Säuren Isatin zurück zu bilden. Aus der Leichtigkeit, mit welcher das eine Amid des Isatindiamids wiederum durch OH ersetzt werden kann, schliesst der Verfasser ausserdem, dass das Isatin mindestens ein Hydroxyl enthalte, welches leicht gegen Amid ausgetauscht werden könne. Mylius.

Ueber Verbindungen der Pyrrolreihe von G. L. Ciamician (*Wien. Akad. Ber.* 82, II, 494). Der Verfasser hat, nachdem ihm der Versuch, eine Pyrrolcarbonsäure durch Oxydation von Homo-

pyrrol bei Gegenwart von Wasser darzustellen, misslungen war, seinen Zweck durch Behandlung von trocknem Pyrrolkalium mit Kohlensäure bei 200° erreicht. Unter Ueberdestilliren der Hälfte des angewendeten Pyrrols wurde hierdurch fast die theoretische Ausbeute von Pyrrolcarbonsäure in Form des Kalisalzes erhalten. Zum Zweck der Reinigung wird letzteres mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat durch Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltene Säure ist mit der aus pyroschleimsaurem Ammoniak und aus dem Pyrocoll darstellbaren Carbopyrrolsäure nicht identisch. Sie ist sehr leicht zersetzbar, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt bei 161—162°. Sie wird zum Unterschiede von der gewöhnlichen (α) Carbopyrrolsäure β-Carbopyrrolsäure genannt. — Durch Schmelzen von Homopyrrolkalium mit Aetzkali erhält man ebenfalls Pyrrolcarbonsäure, doch scheint hierbei ein Gemenge der α- und β-Säure zu entstehen. Mylius.

Ueber einige Derivate der Isophtalsäure (vorläufige Mittheilung) von Br. Beyer (*Journ. pr. Chem.* (2) **22**, 351). Isophtalylamid, aus dem Chlorid gewonnen, schmilzt bei 265° und liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Metadicyanbenzol vom Schmelzpunkt 156°. — Durch Nitriren der Isophtalsäure wurde neben der bekannten Nitroisophtalsäure vom Schmelzp. 249° noch eine isomere erhalten, welche in kleinen, bei langsamer Ausscheidung zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 260° krystallisirt. Mylius.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus der Camphorgruppe von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Wien. Akad. Ber.* 82, II, 319). Die Abhandlung enthält Details über das in *diesen Berichten* XIII, 615 beschriebene Hydrocamphen. Nachzutragen ist, dass dasselbe bei 157—158° siedet, durch Erwärmen mit Brom auf 100° von geringen Mengen Campher befreit nicht bei 140°, sondern bei 152° schmilzt und ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht ist. Mylius.

Ueber den Farbstoff von Rubus Chamaemorus von C. O. Cech (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 399). Die Früchte von Rubus Chamaemorus enthalten einen Farbstoff, welcher Baumwolle, Wolle und, wiewohl weniger dauerhaft, auch Seide orangegelb färbt. Mylius.

Zur Kenntniss des Kaffeeöls von C. O. Cech (*Journ. pr. Chem.* (2) **22**, 395). Das Kaffeeöl, aus den zerkleinerten Bohnen durch Aetheralkohol extrahirt (Ausbeute 8—13 pCt.), stellt ein grünes dickflüssiges Oel dar, aus welchem sich im Laufe der Zeit eine gewisse Menge festen Fettes abscheidet. Mylius.

Physiologische Chemie.

Zur Frage nach dem Harnstoffgehalte der Muskeln von B. Demant (*Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 419). Aus dem Wasserextrakt aus 10 Pfund Pferdefleisch wurden die Eiweissstoffe durch Coagulation, Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Barytwasser ausgeschieden; nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure wurde die Lösung verdunstet und die vom ausgeschiedenen Kreatin getrennte Mutterlauge mit Alkohol behandelt. Hierbei zeigte sich, dass ein grosser Theil des im Muskelextrakte enthaltenen Kreatins in die alkoholische Lösung übergeht. Nach möglichster Abtrennung des Kreatins, Kreatinins und der Milchsäure wurde ein Theil der Lösung mit Barytwasser gekocht; dabei wurde kein substituirtes, sondern nur reines Ammoniak entwickelt. Aus einem anderen Theile der Lösung wurde durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Behandlung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff eine kleine Menge von Krystallen gewonnen, die salpetersaurer Harnstoff zu sein schienen. Baumann.

Ueber die Säurebildung und den Milchsäuregehalt der Muskeln von Astaschawsky (*Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 397). Die Milchsäure ist sowohl im ruhenden als im tetanisirten Muskel an Basen gebunden. Die Menge der milchsauren Salze ist in den tetanisirten Muskeln geringer als in den ruhenden. Dieselbe wurde als Zink- oder Kalksalz gewogen. Die Menge des aus den ruhenden Muskeln gewonnenen milchsauren Zinks betrug in 2 Versuchen 0.24 und 0.27 pCt., während die tetanisirten Muskeln derselben Thiere 0.06 und 0.18 pCt. milchsaures Zink lieferten. Ein dritter Versuch ergab 0.21 pCt. milchsauren Kalk aus den ruhenden Muskeln und 0.10 pCt. aus den tetanisirten. Auch die Menge der in Alkohol löslichen Stoffe war in den tetanisirten Muskeln geringer als in den ruhenden. Die saure Reaktion tritt, wie Du Bois-Reymond gezeigt hat, stets bei der Erstarrung der Muskeln ein; dieselbe ist bedingt durch saures, phosphorsaures Kalium. Im arbeitenden Muskel ist die Menge dieses Salzes geringer als im ruhenden. Baumann.

Ueber einen Fall von Chylurie von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 407). Der Chylusharn stammte von einem Patienten, der während längerer Zeit bald normalen hellgelben Urin, bald einen solchen opalescirender milchähnlicher Beschaffenheit lieferte; letzterer wurde meist in der Nachtzeit entleert. Der Chylusharn enthielt von 0.03 bis zu 0.72 pCt. Fett, 0.26 bis 0.40 pCt. Eiweiss, 3.4 bis 3.7 pCt. Harnstoff, 0.03 pCt. Harnsäure, 1.4 bis 1.8 pCt. Chlornatrium; Schwefelsäure: a) in Sulfaten 0.22 bis 0.25 pCt., b) in Aetherschwefelsäuren 0.003 bis 0.008 pCt., Indoxylschwefelsäure in Spuren,

kein Phenol und keinen Zucker. Ausser den Fetten wurde aus den ätherischen Auszügen des Harns nach dem von Hoppe-Seyler angegebenen Verfahren Cholestearin dargestellt, während Lecithin durch die Gewinnung seiner Zersetzungsprodukte beim Verseifen des Aetherextraktes mit Barytwasser: Stearin und Glycerinphosphorsäure, nachgewiesen wurde.

Baumann.

Weitere Beiträge zur Kenntniss des Skatols von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 414). Das Skatol kann vom Indol getrennt werden durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser, wobei das Skatol auskrystallisirt, während das Indol zum grösseren Theile in Lösung bleibt. Das Skatol scheint ein constantes Produkt der fortgeschrittenen Fäulniss der thierischen Eiweisskörper zu sein. Zersetzt man Eiweiss durch Kochen mit Säuren und bringt nach Entfernung der Säure die neutrale Lösung, welche die Zersetzungsprodukte des Eiweisses enthält, zur Fäulniss, so entstehen stets kleine Mengen von Skatol, während Indol unter diesen Verhältnissen nie nachgewiesen werden konnte. Das Skatol geht im Thierkörper in eine Aetherschwefelsäure über, deren Kalisalz krystallisirt, aber nicht so reichlich erhalten wurde, dass es analysirt werden konnte. Bei der Zersetzung desselben mit Säuren wird ein rother, in Wasser und Aether unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff gebildet. Beim Erhitzen des Farbstoffs mit Zinkstaub wird Skatol gebildet. Das Umwandlungsprodukt des Skatols im Organismus scheint demnach zum Skatol in derselben Beziehung zu stehen, wie die Indoxylschwefelsäure zum Indol.

Baumann.

Ueber die Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membranen von E. Gottwalt (*Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 423). Die Menge des Filtrats steigt mit dem Drucke, aber nicht proportional demselben, und nimmt, unabhängig von dem Drucke, mit der Zeit überhaupt ab. Der Procentgehalt des Filtrates an Eiweiss ist stets niedriger als derjenige der ursprünglichen Flüssigkeit; er ist verhältnissmässig am grössten bei Eieralbuminlösungen (72 pCt.), geringer beim Blutserum (60 pCt.), und noch geringer bei Hydrocele- (40 pCt.) und Chylusflüssigkeit (30 pCt. des Eiweissgehaltes der ursprünglichen Flüssigkeit). Der Procentgehalt des Filtrates an Eiweiss steigt mit dem Drucke, nimmt aber wie die Menge des Filtrates mit der Zeit, unabhängig vom Drucke, ab. Die Versuche wurden angestellt theils bei ruhender Drucksäule (mit Uretern), theils bei Flüssigkeiten, welche ununterbrochen durch mehrere mit einander verbundene Ureter hindurchströmten.

Baumann.

Phosphorvergiftung bei Hühnern von A. Fraenkel und F. Röhmann (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 439). Die Versuche wurden an hun-

gernden Hühnern angestellt, welche kleine Gaben von Phosphor [1]) erhielten, nachdem sie bereits 5—6 Tage keine Nahrung mehr erhalten hatten. Auch bei den Hühnern findet, wie Storch und Bauer [2]) bei Hunden, die mit Phosphor vergiftet waren, beobachtet haben, ein enorm vermehrter Zerfall der stickstoffhaltigen Gewebe des Körpers statt. Die Harnsäureausscheidung ist nicht nur entsprechend der vermehrten Stickstoffausscheidung gesteigert, sondern ist relativ grösser als letztere. Bei einem Versuche betrug die Menge des in Form von Harnsäure ausgeschiedenen Stickstoffs vor der Vergiftung 28.07 pCt. und während der Phosphorperiode 71.7 pCt. des überhaupt ausgeschiedenen Stickstoffs. Bei einem zweiten Huhne enthielten die Excremente vor der Vergiftung 34.4 pCt., während derselben 66.9 pCt. des gesammten ausgeschiedenen Stickstoffs in Form von Harnsäure. Leucin und Tyrosin oder ähnliche Körper wurden in den Excrementen nicht aufgefunden. Die Zahl der rothen Blutkörperchen im Blute nimmt während des Hungerzustandes beim Huhne relativ nicht ab, sinkt aber bei den mit Phosphor vergifteten Thieren anfangs allmählich, alsdann rapide. Baumann.

Ueber Erythrodextrin von F. Musculus und Arthur Meyer (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 451). Die von Musculus entdeckte lösliche Stärke giebt in verdünnter Lösung mit Jod eine rein rothe Färbung, in concentrirter Lösung färbt sie sich mit Jod rein blau, während das Erythrodextrin Brücke's [3]) mit Jod in allen Fällen roth gefärbt erscheint. Lässt man eine durch Jod gefärbte Lösung des Erythrodextrins gefrieren und versetzt alsdann mit essigsaurem Natrium, so erhält man beim Stehen der anfänglich rothen Lösung in einem offenen Gefässe nach einiger Zeit eine violette Flüssigkeit, in manchen Fällen auch einen geringen Niederschlag von löslicher Stärke. Wird andererseits zu der Lösung eines durch Jod rein gelbbraun gefärbten Dextrins ein halbes Procent löslicher Stärke hinzugesetzt, so tritt die intensiv rothe Farbe auf, welche die Erythrodextrine auszeichnet. Daraus scheint hervorzugehen, dass die Erythrodextrine Gemische von löslicher Stärke und reinen Dextrinen sind, welch letztere durch Jod an und für sich nur mehr oder weniger intensiv gelbbraun gefärbt werden. Baumann.

Zur Geschichte der Oxydationen im Thierkörper von E. Baumann und C. Preusse (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 455). Baumann.

Quantitative Analyse der Eiweissstoffe des Nierengewebes von E. Gottwalt (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 437). Zu den Bestimmun-

---

[1]) In einer Versuchsreihe 0.014 bis 0.088 g Phosphor pro Tag, in zweiter und dritter Reihe 0.077 g bezw. 0.065 g Phosphor in 8 Tagen.

[2]) Zeitschr. Biol. Bd. 7.

[3]) Bull. soc. chim. 1874, t. 22, 30.

gen dienten Hundenieren, die durch Ausspülen mit verdünnter Chlornatriumlösung vom Blute möglichst gereinigt waren. Die erhaltenen Werthe sind, auf 100 Theile Nierensubstanz berechnet, folgende:

Serumalbumin	Globulin (nach *Hammarsten's* Methode)	Gesammt-Eiweiss	Durch Chlornatriumlösung extrahirtes Globulin	In Natriumcarbonat lösliche Eiweisskörper	Leim
1.251	3.818	5.069	5.232	1.526	1.006
1.394	3.514	4.908	5.119	1.595	1.623
1.262	3.905	5.167	5.320	1.503	1.849
1.344	3.812	5.156	5.304	1.516	1.708
1.224	3.746	4.970	5.206	1.598	0.996
1.116	3.657	4.773	—	1.436	—

Baumann.

Analytische Chemie.

Darstellung von Salzsäure von L. L. de Koninck (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 467). Wenn man einen regelmässigen Strom von Salzsäuregas, etwa für Vorlesungsversuche, unterhalten will, so bedient man sich zweckmässig der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorammonium in einem Apparat, welcher dem Umstande Rechnung trägt, dass eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak in Schwefelsäure leichter ist, als Schwefelsäure. (Ein solcher Apparat ist a. a. O. abgebildet.) Mylius.

Brom als Reagens empfiehlt L. L. de Koninck (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 468), statt als wässrige oder salzsaure Flüssigkeit, in Bromkaliumlösung von 10 pCt. aufgelöst anzuwenden. Mylius.

Methode zur qualitativen Trennung von Kobalt und Nickel von Fr. Reichel (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 468). Um geringe Mengen Kobalt neben viel Nickel qualitativ nachzuweisen oder beide von einander zu trennen, fällt man deren Lösung mit Kalilauge, filtrirt, bringt den nicht gewaschenen Niederschlag in ein Reagensrohr und erhitzt mit ganz concentrirter Kalilauge zum Kochen. Kobalt löst sich unter diesen Umständen mit blauer Farbe auf. Mylius.

Ueber das Schwefelarsen als Gift und seine Bedeutung in gerichtlichen Fragen von J. Ossikowszky (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 323). Bei Gelegenheit einer Vergiftung durch Schwefelarsen wurde

durch den Richter die gewöhnliche Frage gestellt, ob die vorhandene Menge des Giftes genügend sei, um einen Menschen zu tödten. Diese Frage zu beantworten war unmöglich, da, wenn die bisherige Ansicht der Toxicologen richtig ist, dass Auripigment nur bei einem Gehalt an arseniger Säure als Gift zu betrachten ist, die vorhandene Menge Arsenigsäure im vorliegenden Falle (das Gift war einem Krautgericht beigemengt worden) keinen Maassstab für den Grad der Giftigkeit des Auripigments abgab. Untersuchungen ergaben nämlich, dass sowohl gefälltes Schwefelarsen, als auch Auripigment in Berührung mit faulenden Stoffen theilweis zu Arsenigsäure und in geringem Maasse sogar zu Arsensäure oxydirt wird. Demnach kann bei Vergiftungen mit Auripigment die Menge der in dem Untersuchungsobject ursprünglich vorhandenen arsenigen Säure nur dann ermittelt werden, wenn das Schwefelarsen bis zur Vornahme der Untersuchung mit faulenden organischen Massen nicht in Berührung gewesen ist. Mylius.

Beobachtungen über die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk von Gassend und Quantin (*Mon. scient.* 1880, 1259). Die Verfasser führen, wie dies auch sonst geschehen ist, die Differenzen bei der Stickstoffbestimmung auf den Verlust an Ammoniak zurück, welcher durch Dissociation desselben bei der Glühhitze bewirkt wird. Um diese Verluste zu vermeiden, wird gerathen, sich eines Rohrs von nur 40 cm Länge zu bedienen, einen Amianthpfropf von 3—4 cm Länge anzuwenden, mindestens die doppelte Menge der zur Absorption des erwarteten Ammoniaks nöthigen Säure vorzulegen und in längstens 30 Minuten die Verbrennung zu beenden. Eine Verbrennung, welche, statt in ½ Stunde beendigt zu sein, während 1½ Stunden ausgedehnt wird, liefert bei der Untersuchung von Blutmehl bis 1 pCt. Stickstoff zu wenig. Mylius.

Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure von O. v. Dumreicher (*Wien. Acad. Ber.* 82, (II), 583). Versuche hatten ergeben, dass durch saure Zinnchlorürlösung die Salpetersäure ohne Gasentwicklung in Ammoniak übergeführt werden kann (siehe anorganische Chemie). Diese Reduction kann zur Bestimmung der Salpetersäure verwerthet werden, wenn man in folgender Weise verfährt: Die salpetersäurehaltige Substanz wird mit einem grossen Ueberschuss saurer Zinnchlorürlösung (16 Th. Zinn in 60 Th. Salzsäure von 40 pCt. gelöst) 1 Stunde lang gekocht und endlich im Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut verdampft. In dem Abdampfrückstand wird dann das gebildete Ammoniak auf gewöhnliche Weise bestimmt. — Beiläufig wurde auch gefunden, dass Stickstoffoxydul mit Wasserstoff im Eudiometer quantitativ nach der Gleichung $N_2O + H_2 = H_2O + N_2$ verbrennt und daher auf eudiometrischem Wege bestimmt werden kann. Mylius.

Methoden zur Bestimmung der Durchlässigkeit des Bodens von F. Seelheim (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 387—419). Der Inhalt dieser Arbeit lässt sich im Auszug nicht wiedergeben, es muss daher auf das Original verwiesen werden. Mylius.

Zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesen von G. Lunge (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 419). Durch R. Fresenius wurde die trockne Aufschliessung der Kiese empfohlen (*diese Berichte* XIII, 441). Dem gegenüber macht der Verfasser geltend, und er erhärtet seine Ansicht durch Versuche, dass die Fehler, welche durch Mitreissen von Eisen in den Baryumsulfatniederschlag und durch die Löslichkeit des Baryumsulfats gemacht werden, sehr unbedeutend sind und sich nahezu ausgleichen. Ausserdem ist gegen die trockne Aufschliessung einzuwenden, dass sie nicht nur allen Schwefel, auch den des Bleiglanzes, sondern auch alle Schwefelsäure finden lässt, während dem Fabrikanten nur daran liegt, den Gehalt an verwerthbarem Schwefel in seinen Kiesen zu ermitteln. Endlich ist die trockne Aufschliessung zu wenig bequem für die Anwendung in der Industrie. Es ist daher zu empfehlen, die nasse Aufschliessung für Handelsanalysen auch ferner anzuwenden und sich der trocknen Aufschliessung nur dann zu bedienen, wenn es darauf ankommt, den Gesammtschwefelgehalt eines Erzes genau zu ermitteln. Im Besonderen ist für die Ausführung der Schwefelsäurebestimmung nach stattgehabter Aufschliessung auf nassem Wege zu beachten, dass die auszufällende Flüssigkeit nur mässig sauer anzuwenden ist, dann aber auch nach Ausfällung des schwefelsauren Baryts nicht mehr gekocht werden darf. Schon nach 15 bis 20 Minuten langem Absetzen des Niederschlages kann abgegossen, der Niederschlag mit kochendem Wasser wieder aufgerührt und nach 2—3 Minuten wieder abgegossen werden u. s. w. Mylius.

Zur gewichtsanalytischen Methode der Phosphorsäurebestimmung von B. Peitzsch, W. Rohn und P. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 44). Vergleichende Bestimmungen haben gezeigt, dass die Differenzen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure durch Magnesiagemisch von der Art des Zusatzes des Letzteren abhängig sind. Es ist nothwendig, dasselbe unter Umrühren nach und nach einzutröpfeln, da andernfalls Magnesia mitgerissen wird, und zwar um so mehr, je grösser der plötzliche Zusatz war. Wird dagegen das Magnesiagemisch allmählich zugegeben, so fallen auch bei verhältnissmässig grossem Ueberschuss desselben die Resultate nicht zu hoch aus. — Der Rath Märcker's, die pyrophosphorsaure Magnesia schliesslich über dem Gebläse zu glühen, um Spuren von Molybdänsäure zu entfernen, wird als berechtigt anerkannt. Freilich sind die Differenzen, welche durch verschieden starkes Glühen der Niederschläge hervorgerufen werden, nur gering, denn das Resultat

der Analyse nach Glühung über einfachem Brenner verhält sich zu dem nach Glühung im Gebläse erhaltenen wie 100 : 100.2. Myllus.

Ueber einen einfachen Apparat zum Aufsammeln des Stickstoffs bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen von W. Städel (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 452). Der Apparat, welcher von Greiner & Friedrich in Stützerbach zu beziehen ist, gestattet, die Anwendung des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit zu vermeiden und alle Operationen auszuführen, ohne Kalilauge an die Hände zu bringen.
Myllus.

Ein einfacher Aspirator von Fr. Lux (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 455). Ein weites Stück Glasrohr ist beiderseits mit Stöpseln geschlossen, deren oberer 2, der untere 1 (oder auch 2) Glasröhrchen eingepasst enthält. Alle 3 Glasröhrchen sind mit Gummischläuchen verbunden, von denen der eine (obere) bestimmt ist, die zu saugende Luft einzulassen, der zweite (obere) Wasser zuzuführen, der dritte, 1 m lange und 0,005 m weite das Wasser und die gesogene Luft abzuführen. Der letztere wird an seinem oberen Ende mit einem stellbaren Quetschhahn versehen. Dieser Apparat wird folgendermaassen in Thätigkeit gesetzt: Nachdem der Zufluss des Wassers regulirt ist, wird der Quetschhahn nahezu geschlossen und hierauf allmählich so weit wieder geöffnet, bis die, durch bald eintretendes Mitreissen von Luftblasen entstehende, mittels des angelegten Zeigefingers und Daumens leicht fühlbare, continuirliche Vibration in eine intermittirende übergegangen ist. So regulirt saugt der Apparat auf 1 L verbrauchten Wassers 6—12 L Luft. Myllus.

Flavescin, ein neuer Indicator von F. Lux (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 457). Wenn man Eichenholzspähne unter Ueberleiten eines mit Wasser gesättigten warmen Luftstromes auf 220—260° erhitzt, das in 5 bis 8 Stunden gesammelte saure Destillat von 100—200ccm nach der Filtration mit Aether ausschüttelt, letzteren sammt der mit aufgenommenen Essigsäure verdampft und den Rückstand mit Wasser auszieht, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei ausserordentlicher Verdünnung noch durch Alkalien gelb gefärbt, durch Säuren entfärbt wird. Der färbende Stoff wird Flavescin genannt. Da die Lösungen des Flavescins durch neutrale Alkalicarbonate gelb gefärbt, durch Bicarbonate aber ungefärbt gelassen werden, so vermag man mit Hilfe dieses Indicators in kaustischen und kohlensauren Alkalien nicht nur den Gehalt an Alkali, sondern auch den an Kohlensäure alkalimetrisch zu bestimmen. Zu dem Zwecke aber ist es nothwendig, mit Flüssigkeiten zu arbeiten, welchen etwa 33 pCt. Alkohol zugesetzt ist. Myllus.

Ueber die Einwirkung von Oelen auf Metalle von W. H. Watson (*Chem. News* 42, 190). Metallisches Eisen sowohl wie Kupfer

wird bei gewöhnlicher Temperatur von Oelen angegriffen und zwar wirken die verschiedenen Oele mit nachstehender Energie:

	Wirkung auf Eisen		Wirkung auf Kupfer
Ochsenpfotenöl	0.0875	Leinöl	0.3000
Rüböl	0.0800	Olivenöl	0.2200
Walfischthran	0.0460	Ochsenpfotenöl	0.1100
Schweinefett	0.0250	Mandelöl	0.1030
Olivenöl	0.0062	Seehundsthran	0.0485
Leinöl	0.0050	Rüböl	0.0170
Seehundsthran	0.0050	Walfischthran	0.0030
Ricinusöl	0.0048	Paraffinöl	0.0015.
Paraffinöl	0.0045		
Mandelöl	0.0040		
Mineralschmieröl	0.0018.		

Myllus.

Analyse des Mineralwassers von Niederbronn im Unter-Elsass von Eug. Buri (*Journ. pr. Chem.* (2) **22**, 388). 10000 Thl. Wasser enthalten:

Schwefelsaures Strontium	0.250
- Calcium	0.697
Chlorkalium	2.187
Chlornatrium	30.748
Chlorlithium	0.274
Chlorammonium	0.088
Chlorcalcium	6.621
Chlormagnesium	2.456
Doppelt kohlensaures Calcium	3.900
Doppelt kohlensaures Eisen	0.104
Doppelt kohlensaures Magnesium	0.049
Kieselsäure	0.135
	47.509
Freie Kohlensäure	0.794
Stickstoff	0.328.

Der Schlamm der Quelle enthielt:

Arsenige Säure	1.533	pCt.
Schwefelsaures Blei	0.005	-
Eisenoxyd	55.534	-

nebst Spuren von Antimon, Zink, Kupfer und Mangan. Myllus.

Ueber das Vorkommen von Nitraten in einigen vegetabilischen Rohstoffen und deren Bestimmung von J. Bing (*Journ. pr. Chem.* (2) **22**, 348). In dem durch Bleiessig gefällten wässrigen Rohstoffauszug, welcher durch Natriumsulfat wieder entbleit war, wurden nach dem von Tiemann modificirten Schulze'schen Verfahren folgende Salpetersäuremengen gefunden:

Schwarzer Souchon-Thee enthielt . . . 0.032 pCt. Salpetersäure,
Pecco-Blüthenthee enthielt . . . . . 0.028 - -
Grüner Haysan-Thee enthielt . . . . . 0.030 - -
Gelber Oolong-Thee enthielt . . . . . 0.029 - -
Maté enthielt . . . . . 0.028 - -
Kaffee, roh, enthielt . . . . . 0.029 - -
Kaffee, gebrannt, enthielt . . . . . 0.022 - -
Valonen (22.24 pCt. Gerbstoff) enthielten 0.040 - -

Ueber Aschenbestimmung in Steinkohlen und Coke (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 432); **über die Zuverlässigkeit von Rauchgasanalysen** (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 434) von A. Wagner. Beide Abhandlungen enthalten im Wesentlichen Kritiken der Veröffentlichungen aus der Münchener Heizversuchstation. Mylius.

Zur Schiesspulveranalyse von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 443). Bei der Analyse von Pulver hat man nicht zu fürchten, dass der von Salpeter befreite Rückstand von Schwefel und Kohle durch Trocknen bei 100° einen Verlust an Schwefel erfährt. (Fresenius VI. Aufl., Bd. II, 297.) Dagegen tritt ein Verdampfen von Schwefel ein, wenn die Temperatur auf 110° steigt. Mylius.

---

531. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Charles Tellier in Paris. Behandlung von Steinkohle. (Engl. P. 4473 v. 3. Nov. 1879). Die fremden Stoffe werden aus der Kohle durch Aufschlämmen derselben in concentrirter Chlorcalcium- oder Chlormagnesium-Lösung abgeschieden. Die Kohle wird systematisch gewaschen und in einer Centrifuge getrocknet, die Salzlösungen werden nach dem Eindampfen wiederum gebraucht. (Aufbereitungsverfahren für Kohle mit Hülfe von Flüssigkeiten von solchem specifischen Gewicht, dass die Kohle darin schwimmt, werden längst angewendet, von Hargreaves, z. B. schon im Jahre 1868 in Dingl. pol. Journ. beschrieben. (D. Ref.)

James Webster in Edgbaston. Herstellung von Aluminiumbronze. (D. P. 11577 v. 2. April 1880.) Kupfer wird in Form von Blech oder granulirt auf elektrolytischem Wege mit Aluminium überzogen, so dass eine Masse mit 1—10 pCt. Aluminium entsteht, und alsdann mit 1—6 pCt. einer Legirung von 20 Th. Nickel, 20 Th. Kupfer, 30 Th. Zinn und 7 Th. Aluminium zusammengeschmolzen.

A. von Kerpely in Schemnitz. Herstellung plastischer Kalk- und Dolomitmassen. (D. P. 11348 v. 10. Februar 1880.) Der Kalkstein oder Dolomit wird gebrannt und zu zwei Drittel mit Essig irgend welcher Art zu einem Brei angemacht; dann wird das

letzte Drittel, in Wasser oder Essig gelöscht, hinzugefügt. Die Ziegel, welche aus der sehr plastischen Masse geformt sind, werden bei Weissglut gebrannt.

Jacob Oertle in Nürnberg. Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas aus Gasolin. (D. P. 11121 vom 28. Februar 1880.) Der Apparat besteht aus zwei durch einen Stutzen verbundenen Röhren. Aus einem darüber befindlichen Gefäss tritt das Gasolin in die mit Wolle gefüllte erste Röhre und begegnet hier einen aufwärts gerichteten Luftstrom. Luft und Gas treten durch den Stutzen in die zweite Röhre, wo durch Passiren einer Wolleinlage eine Reinigung stattfindet.

Will. Henderson in Irvine. Behandlung gewisser Erze. (Engl. P. 4481 vom 3. November 1879.) Die Erze, welche Kupfer, Silber, Kobalt, Nickel und Zink enthalten, werden, event. nach Zusatz geeigneter schlackenbildender Stoffe, geröstet. Die Oxyde werden dann, mit Natriumbisulfat innig gemischt, der Dunkelrothglut ausgesetzt. Zweckmässig ist es, die Hitze so zu reguliren, dass Eisensulfat und bei Gegenwart von viel Kupfer auch das Kupfersulfat zersetzt werde. Die Masse wird dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgelaugt und die gelösten Sulfate werden in bekannter Weise getrennt. Das zurückbleibende Eisenoxyd ist von schöner Farbe.

P. G. L. Designolle in Paris. Gewinnung von edlen Metallen mittelst Amalgamation auf mechanischem und elektrochemischem Wege nebst Apparaten dafür. (D. P. 11415 v. 8. Februar 1880.) In einem mit eisernen Kugeln gefüllten rotirenden Cylinder wird das Erz mit einer schwach sauren Quecksilberlösung in Berührung gebracht. Sobald die Amalgamation des Goldes vollständig ist, wird die Masse in einen Apparat gebracht, der im wesentlichen aus einer Anzahl horizontaler kupferner oder silberner Platten mit darüber befindlichen Trichtern besteht. Platten und Trichter werden amalgamirt und halten das Goldamalgam aus dem darüber fliessenden, von dem ersten Apparat kommenden Schlamm fest. Dasselbe wird von Zeit zu Zeit durch Schaber entfernt.

Will. Müller in Antwerpen und Edm. Geisenberger in Brüssel. Apparat zur Gewinnung von Ammoniak unter Benutzung des Stickstoffs der Luft. (D. P. 11489 v. 19. Juni 1879. Ist als Engl. P. 1592 v. 22. April 1879 bereits auf S. 782 beschrieben.)

Will. Chadwick und Genossen in St. Helens. Gewinnung eisenfreien Alauns und schwefelsaurer Thonerde. (D. P. 11137 v. 10. Oktober 1879. Vgl. das Engl. P. 4078 v. 9. Oktober 1879 auf S. 1894.)

Ed. Neumann in Rosswein. Verfahren zur Aufbereitung der Abfallwässer von Wollwäschereien und Walkmühlen. (D. P. 11112 v. 19. December 1879.) Das unreine Wasser wird in

Gruben mit Kalkmilch versetzt. Die entstandene Kalkseife reisst den grössten Theil der Schmutztheile mechanisch zu Boden. Durch Zusatz von Körpern, welche mit den Fetten ebenfalls eine unlösliche Seife bilden, wie Eisenvitriol, Magnesiumsulfat, kann zugleich eine desinficirende Wirkung hervorgebracht werden.

Zur Entfernung von Leim und anderen stickstoffhaltigen Körpern können die Wasser nach der eben beschriebenen Behandlung noch mit einer schwachen Gerbsäurelösung versetzt werden.

Der aus den Waschlaugen gewonnene Schlamm von unlöslichen fettsauren Salzen wird der trockenen Destillation unterworfen. Die unorganischen Stoffe bleiben zurück und können als Düngemittel Verwendung finden; Ammoniakwasser und Fett destilliren über. Letzteres, ein Körper von dunkler Farbe und butterartiger Consistenz, wird rectificirt. Es geht zunächst ein helles dünnes Oel über, welches als Schmieröl gebraucht werden kann, sodann ein Krystalle ausscheidendes Destillat, aus welchem man einen wachsartigen Körper (Wollwachs für die Kerzenfabrikation) und ein dickflüssiges, rothgelbes Oel erhält. Letzteres bildet nach Entfernung der Säuren und Harzes ein Schmiermittel.

Der aus dem Walkwasser gewonnene Schlamm wird durch Kochen mit Alkali zur Seifendarstellung benutzt.

Ferd. Camus in Paris. Behandlung von Mais und anderen Cerealien. (D. P. 11501 v. 12. März 1880.) Die Maiskörner und dergleichen werden in einer Lösung von schwefligsaurem oder doppeltschwefligsaurem Kalk oder Natron aufgequellt und dann mit Säure behandelt. Dadurch werden die Körner gebleicht und für die weitere Verarbeitung geeigneter gemacht.

G. F. Meyer in Braunschweig. Filtrationsmethode des Rübensaftes bei der Zuckerfabrikation. (D. P. 11296 v. 13. Februar 1880.) Ausser den im Hauptpatent No. 5633 v. 15. Jan. 1878 (vgl. Jahrg. 1879, S. 1028) genannten Stoffen, Kies, Sand, Schlackenwolle u. dgl. beansprucht der Erfinder als Ersatz der Knochenkohle jetzt noch Quarzsteine, Steinkohle, Coks, Anthracit, die unlöslichen Verbindungen der alkalischen Erden.

P. H. H. Neumann in Brüssel. Verfahren zum Undurchsichtig- und Geschmeidigmachen von Pergamentpapier. (D. P. 10008 v. 9. Januar 1880.) Durch Zusatz eines Barytsalzes in den Papierstoffbehälter, oder auf das fertige Papier, oder auf das pergamentirte Papier wird mit der bei der Pergamentirung verwendeten Schwefelsäure ein Niederschlag erzeugt. Durch Zusatz von Chorcalcium oder einer anderen hygroskopischen Substanz soll das Papier geschmeidig werden.

H. Güttler in Kriewald bei Gleiwitz. Anwendung von Dextrin bei Herstellung von Cartouchen aus comprimirtem Sprengpulver. (D. P. 10978 v. 3. December 1879). Die Pulver-

mischung wird mit Dextrinlösung imprägnirt. Die plastische Masse wird zu Cartouchen mit Feuerkanälen comprimirt. Durch Ueberziehen mit Schellacklösung werden dieselben wasserdicht gemacht.

Th. H. Cobley und W. Goetwick Gard in Dunstable. Verfahren zur Herstellung von Tanninschwarz und dessen Anwendung zu Stiefelwichse, Buchdruckerschwärze und anderen Zwecken. Lederschnitzel und thierische Abfälle, welche Leim und Gelatine enthalten, ferner gerbsäurehaltige Materialien, werden mit alkalischem Wasser ausgekocht. Dann wird die Lösung mit einem Eisensalz gefällt. Der Niederschlag wird mit Theeröl vermischt.

Berichtigungen.

Jahrgang XIII, No. 14, S. 1681, Z. 6 v. o. lies: „220 u. 221“ statt „120 u. 121“.
- - - - - 1685, - 4 v. o. lies: „Beschaffung“ statt „Beschaffenheit“.
- - - 12, - 1481, - 18 v. o. lies: „seltenen“ statt „fetteren“.
- - - 16, - 1916, - 5 v. u. lies: „180°“ statt „80°“.
- - - - - 1916, Anmerk. Z. 3 v. u. lies: „nochmaligem“ statt „mehrmaligem“.
- - - - - 1918, Z. 20 v. u. lies: „7.0758“ statt „0.0758“.
- - - - - 1919, - 10 v. o. lies: „7.51 Cu“ statt „7.5 Kupfer“.
- - - - - 1916, - 1 v. u. lies: „Soxflet“ statt „Sochlet“.
- - - - - 1920, - 2 v. o. lies: „180°“ statt „133°“.
- - - - - 1920, Anmerk. Z. 3 v. u. lies: „Trocknens“ statt „Vorkommens“.
- - - - - 1921, Z. 6 v. u. lies: „war“ statt „von“.
- - - - - 1922, - 18 v. u. lies: „Pyknometer“ statt „Püknometer“.
- - - - - 1923, - 15 v. u. lies: „Harnuntersuchungen“ statt „Fernuntersuchungen“.
- - - - - 1924, Anmerk. Z. 1 v. u. lies: „Schmitz“ statt „Schmidt“.
- - - - - 1926, bei Versuch No. 15 lies: „94.6 = 12.58°“ statt „$\frac{94.6}{12.58}$°“.
- - - - - 1926, bei Versuch No. 28 lies: „178.2 = 28.04°“ statt „$\frac{178.2}{28.04}$°“.
- - - 17, - 2089, Z. 3 v. o. lies: „Einwendungen“ statt „Schlüsse zu ziehen“.
- - - - - 2029, - 16 v. u. lies: „Charles G. Sloot“ statt „Smoot“.
- - - - - 2031, - 15 v. u. lies: „PCl_3J_2“ statt „PCl_3J“.
- - - - - 2033, - 17 v. o. lies: „0.1883 g“ statt „0.0000 g“.
- - - - - 2033, - 12 v. u. lies: „Chinin“ statt „Chinon“.
- - - - - 2039, - 10 v. u. lies: „Sc_2“ statt „Se_2“.
- - - - - 2044, - 7 v. u. lies: „Uvitinsäure“ statt „Uvitoninsäure“.
- - - - - 2044, 2 v. u. lies: „Baeyer“ statt „Baeyer's“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. December 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 13. December 1880.

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

Der Vorsitzende beklagt, dass er die traurige Pflicht zu erfüllen habe, der Gesellschaft den Tod zweier ausgezeichneter Fachgenossen anzuzeigen.

Am 24. November habe die Gesellschaft ihr Ehrenmitglied Sir Benjamin Collins Brodie verloren, dessen Name an eine Reihe der interessantesten chemischen Forschungen erinnere. Den älteren Fachgenossen brauche er kaum in's Gedächtniss zurückzurufen, dass es Brodie gewesen sei, welcher durch eine meisterhafte Jugendarbeit zuerst Licht über die Gruppe der Wachskörper verbreitet habe. Die Ansichten über diese Verbindungen, welche aus Brodie's Arbeiten hervorgegangen, seien die noch heute geltenden. Spätere Mittheilungen desselben bezögen sich auf die verschiedenen Modificationen des Schwefels, auf das Verhalten des Jods zum Phosphor, auf die Zersetzungen des Bariumsuperoxyds, welche letztere Untersuchung ihn bekanntlich zur Entdeckung der Superoxyde der organischen Radicale führte. Es sei Brodie's Scharfblick gewesen, welcher zuerst den Unterschied des gebundenen Aethyls und des freien Aethyls klar gelegt, und auf diese Weise die lange Discussion über Alkohol und Aether, welche durch Williamson's Forschungen nahezu bis zur Spruchreife gediehen war, zum Abschluss gebracht habe. Noch wolle er an die grosse Untersuchung Brodie's über den Graphit erinnern, an die Bestimmung des Atomgewichts des Graphits, an die Entdeckung der Graphitsäure. Die Auffindung einer Methode der chemischen Disintegration des Graphits habe ihm den lebhaften Dank der Industrie eingetragen in einer Zeit, in welcher die Erschöpfung der Graphitlager von Borrowdale die Fabrikation in neue Bahnen gedrängt habe. Allerdings habe die beinahe unmittelbar darauf folgende Entdeckung der grossen Graphitlager in Sibirien, sowie in Nordamerika, die Ver-

werthung der Brodie'schen Disintegrationsmethode unnöthig gemacht, allein die Erscheinung bleibe immer eine der bemerkenswerthesten, und es gebe wohl keinen Cursus der Mineralchemie, in welchem der Brodie'sche Versuch nicht angestellt werde. Endlich gedenke auch Jeder noch der schönen Untersuchungen über das Ozon; sei doch Odling's Hypothese, dass das Moleculargewicht des Ozons anderthalb Mal so gross sei, als das des Sauerstoffs, welche allerdings auch schon durch Soret wahrscheinlich gemacht worden war, gleichwohl erst durch Brodie's Versuche endgültig festgestellt worden. Bemerkenswerth sei die Originalität einer jeden der Brodie'schen Untersuchungen; jede derselben schlage ganz eigentlich einen neuen Ton an. Es sei hier nicht der Ort in die Einzelheiten dieser Forschungen einzugehen, noch weniger aber der zahlreichen und umfassenden theoretischen Speculationen zu gedenken, in denen sich Brodie mit Vorliebe bewegt habe. Zweifle er doch nicht daran, dass die Gesellschaft bald in der Lage sein werde, ihrem dahingeschiedenen Ehrenmitgliede ein Denkmal der Erinnerung zu setzen. Unter den zahlreichen englischen Freunden Brodie's seien Viele, die ein anziehendes Lebensbild des Mannes zu geben vermöchten, und er denke zumal an Einen, der mit dem Heimgegangenen die Pfade der Jugend gewandelt, der mit ihm zu Füssen Liebig's gesessen, der auch später in stetem, freundschaftlichem Verkehr mit ihm gestanden habe, mithin über Brodie's ganzen Lebenslauf zu berichten vermöge. Er werde uns die Zeit schildern können, in welcher Brodie als Faraday's College in der Royal Institution wirkte, seine Lehrthätigkeit an der Universität Oxford, endlich seinen beschaulichen Lebensabend unter den schattigen Laubgängen seines Landsitzes in Surrey, wo Brodie von der Welt zurückgezogen, nur noch seiner Familie, seinen Freunden und der Wissenschaft lebte. Und Niemand werde diese Lebensskizze aus der Hand legen, der nicht neben der Bewunderung für den ausgezeichneten Gelehrten auch die wohlthuende Erinnerung an den liebenswürdigen Charakter des edlen Mannes in sich aufgenommen hätte.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, müsse er leider der Versammlung einen zweiten schweren Verlust anzeigen, welchen die Wissenschaft erlitten habe. Am 1. December sei Professor Wilhelm Heintz in Halle von einer kurzen schweren Krankheit dahin gerafft worden. Heintz habe der Gesellschaft nicht näher angehört, allein das sei kein Grund, weshalb er nicht an dieser Stelle aussprechen solle, wie hoch die wissenschaftlichen Verdienste des Verstorbenen von den Fachgenossen angeschlagen würden, wie sehr ihm seine Freunde zugethan gewesen seien, wie aufrichtige Verehrung auch die ihm weniger Nahestehenden seinem edlen Character gezollt hätten. Die Begabung des Mannes sei eine sehr vielseitige gewesen, seine Interessen hätten

sich nach den verschiedensten Richtungen hin verzweigt. Obwohl sich seine Thätigkeit in späterer Zeit mit Vorliebe auf dem Gebiete der organischen Chemie concentrirt habe, so läge doch auch eine ganze Reihe von Arbeiten über Gegenstände der anorganischen, der analytischen und der physiologischen Chemie oder mineralogischen Inhalts von ihm vor. Auch für die physikalischen Disciplinen habe Heintz ein lebhaftes Interesse gehegt und ein dankbares Andenken werde ihm zumal auch in einer hiesigen Schwestergesellschaft, in der physikalischen Gesellschaft bewahrt, welche er vor mehr als dreissig Jahren in Gemeinschaft mit Beetz, Brücke, du Bois-Reymond, Karsten und Knoblauch gegründet habe. Sollten aus der grossen Anzahl von Arbeiten, welche wir Heintz verdanken, einige wenige besonders namhaft gemacht werden, so würde wohl ein Jeder zunächst an seine langjährige Untersuchungen über die Fettkörper denken, deren umfassende Mannichfaltigkeit am anschaulichsten aus der in der Mitte der fünfziger Jahre von ihm veröffentlichten Zusammenstellung dieser Arbeiten hervortrete. Die zwischen der Palmitinsäure und Stearinsäure liegende Säure, welche man lange Zeit Margarinsäure genannt habe, sei zuerst von Heintz synthetisch dargestellt worden. Das Studium der Einwirkung der Monochloressigsäure auf Alkohole und Phenole habe zur Erkenntniss grosser Klassen neuer und höchst interessanter Körper geführt; ebenso fruchtbar seien seine umfassenden Untersuchungen über das Verhalten dieser Säure zum Ammoniak gewesen, aus denen der organischen Chemie die Kenntniss der Diamido- und Triamidosäuren zugewachsen sei. Die schwierige und noch nicht vollständig zum Abschluss gekommene Arbeit über die Acetonamine sei noch frisch in der Erinnerung der Anwesenden. Noch wolle er hier eine frühere Beobachtung besonders hervorheben. Heintz sei es gewesen, der zuerst den Uebergang des Chloroforms, unter dem Einflusse des Ammoniaks bei hoher Temperatur, in Blausäure beobachtet habe; er fühle sich um so mehr gedrungen, diese wichtige Entdeckung Heintz zu vindiciren, da er selber (Redner) sie irrthümlich vor einiger Zeit einem anderen Forscher zugeschrieben habe[1]). Diese flüchtigen Bemerkungen hätten keinen anderen Zweck als den, an einige der hervorragendsten Forschungen zu erinnern, welche die Wissenschaft Heintz

[1]) In meiner Abhandlung: Ueber eine neue Reihe von Isomeren der Nitrile (Monatsber. d. Berl. Akad. 1867, 651) heisst es: „In einer Vorlesung wollte ich meinen Zuhörern die merkwürdige und im Sinne moderner Anschauungsweisen so lehrreichen Bildung der Blausäure aus Ammoniak und Chloroform zeigen, welche Hr. Cloëz kennen gelehrt hat.“ Bei dieser Citation hatte ich die von Hrn. Cloëz im Jahre 1858 (Compt. Rend. XLVI, 785) veröffentlichte Abhandlung im Sinne. Erst später bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Beobachtung des Uebergangs des Chloroforms in Blausäure von Heintz schon viel früher, nämlich im Jahre 1856 (Ann. Chem. Pharm. C, 369) gemacht worden ist.
A. W. H.

verdanke; er dürfe sich aber in Kürze fassen, da er bereits im Stande sei, der Gesellschaft eine eingehende Schilderung des Lebens und der wissenschaftlichen Thätigkeit des Dahingeschiedenen aus berufenster Feder in Aussicht zu stellen. Ein ausgezeichneter Schüler des Verstorbenen, Hr. Wislicenus, habe sich bereits in pietätvoller Freundschaft dieser Aufgabe gewidmet und dem von ihm zu gebenden Lebensbilde werde Hr. E. du Bois Reymond ein Blatt der Erinnerung an seinen Jugendfreund beifügen.

Die Versammlung erhebt sich von ihren Sitzen, um das Andenken der Geschiedenen zu ehren.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu ausserordentlichen Mitgliedern proclamirt die Herren:

Ludolf Lichtenstein, Leipzig;
Alfred Sarauw, Zürich;
Dr. Paul Schoop, Zürich;
Dr. H. B. Dettmer, Bonn;
A. Fr. Palfy, Erkner;
V. J. Stephan, Libochowitz;
Ide Lint, Leiden;
Paul Friedrich Frische,
Alexander Neuhaus,
Ferdinand Regelsberger,
Ferdinand Bergmann,
Richard Möckel,
Leon Schröter,
Carl Schwedes,
} Würzburg;
Hans Kobek,
Robert Ludwig,
Benno Sandmann,
} Berlin;
Dr. von Reiss, Aachen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Alexander Claparède, Univers.-Laborat., Bonn (durch O. Wallach und L. Claisen);

Vittorio Serravallo, Magister der Pharmacie, Rom (durch G. Ciamician und M. Dennstädt);

D. Orme Masson, University College, Bristol (durch Sydney Marsden und S. Gabriel);

Ph. Ott, Berlin, Seydelstrasse 24 (durch Ferd. Tiemann und W. Will);
Dr. Adolf Döring, Professor an der Universität Cordoba (durch C. Rammelsberg und C. Liebermann);
H. N. Stokes, John Hopkins University, Baltimore (durch Ira Remsen und N. Morse);
Carl Piest, Augustestr. 31, Berlin,
Heinrich Rehberg, Grossbeerenstrasse 5, Berlin, (durch F. Tiemann und E. Baumann);
G. Viereck, Göttingen (durch B. Tollens und H. Wichelhaus);
W. W. Nicol M. A., F. R. S. E., Edinburgh, 15. Blacket Place (durch Sydney Marsden und S. Gabriel);
Johnson, Lieutenant D. D., Berlin W., Behrenstr. 39 (durch A. W. Hofmann und S. Gabriel);
Boleslaw Ebert, Berlin, Hegelplatz 2 (durch Julius Philipp und J. Natanson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

90. Wiadomości farmaceutyczne, Tom VII, 10 u. 11.
26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band III. Liefrg. 10. (Vom Herausgeber.)
869. Muck, F. Ueber ein Mineralvorkommen auf der Zeche Courl in Westfalen. (Verf.)
1092. Benjamin, M. Sugar analysis. New York 1880. (Verf.)
1093. Bötsch, K. Ueber das Verhalten einiger Harze bei der Destillation über Zinkstaub. — Zur Kenntniss der Saligeninderivate. Sep.-Abdr. (Verf.)
1094. Cech, C. O. Zur Kenntniss der Zersetzungsproducte im faulenden Hühnerei. I. Mitth. — Zur Kenntniss des Kaffeeöls. — Ueber den Farbstoff des Rubus Chamaemorus. — Ueber desinficirende Wirkungen der Chlorphenole.
1095. —. Oenochemische Untersuchungen russischer Reben und Fruchtweine. (In russischer Sprache.) St. Petersburg 1880, Sep.-Abdr. (Verf.)
1096. Hof, Adolf. Beiträge zur Kenntniss des Phenanthrenchinons. Inaug.-Diss. Marburg 1880. (Verf.)
1097. Kinch, Edward. Contributions of the agricultural chemistry of Japan. Sep. Abdr. (Verf.)
870. Hofmann, A. W. Die Frage der Theilung der philosophischen Facultät. (Rectoratsrede.) Berlin 1880.

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

532. Adolf Baeyer: Ueber die Beziehungen der Zimmtsäure zu der Indigogruppe.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nachdem durch die Entdeckung einer leicht auszuführenden Synthese des Indigblau's in der Geschichte dieses Farbstoffes ein bedeutungsvoller Abschnitt eingetreten ist, sei es mir erlaubt einen kurzen Rückblick auf den Gang meiner Untersuchungen, welche zu diesem Ziele geführt haben, zu werfen. Da das Resultat dieser Arbeiten in vielen, zerstreuten und oft scheinbar nicht zusammenhängenden Notizen niedergelegt ist, so darf ich hoffen meinen Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn ich einerseits zeige, dass die Entdeckung des künstlichen Indigo's die Frucht einer langen Reihe systematischer und innig mit einander verbundener Experimentaluntersuchungen ist, und andererseits das Gebiet etwas genauer bezeichne, auf welchem ich augenblicklich auf Grund der von mir und meinen Schülern aufgefundenen Thatsachen beschäftigt bin.

Die erste Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, war die Eliminirung des Sauerstoffs im Isatin, und es ist bekannt, wie dieselbe in den Jahren 1865 und 1866 durch Ueberführung des Isatin's in Dioxindol, Oxindol und Indol gelöst wurde. Der beinahe übergrosse Aufwand an Zeit und Arbeit, den die Auffindung der zu dem letzteren Zweck nothwendigen Zinkstaubmethode gekostet hatte, wurde übrigens schon 1868 durch die in meinem Laboratorium von den Herren Graebe und Liebermann auf Grund derselben gemachten Entdeckung des künstlichen Alizarins belohnt.

Meine Anstrengungen waren von nun an darauf gerichtet, eine leichtere Darstellungsmethode für das Indol aufzufinden, da dieser Körper damals von mir als die Muttersubstanz der Indigogruppe angesehen wurde. Im Jahre 1868[1]) wurde eine direkte Darstellung desselben aus dem Indigblau mittelst Zinkstaub aufgefunden, 1869[2]) eine synthetische Bildung aus der Nitrozimmtsäure und deren Reduktionsprodukten. In der letzteren Abhandlung befindet sich folgende Stelle, welche ich hier wörtlich wiederholen will, weil sie das Programm meiner Indigoarbeiten bis auf den heutigen Tag enthält:

---

[1]) Diese Berichte I, 17.
[2]) Diese Berichte II, 679.

„Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muss man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide miteinander verbinden. Die hierzu nöthigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimmtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der That liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kali Indol.“

Kurz darauf kündigte Kekulé[1]) an, er sei mit Versuchen beschäftigt aus einem Körper, welcher ebenfalls die oben angegebenen Bedingungen erfüllt, nämlich aus der Orthonitrophenylessigsäure, Isatin darzustellen. Da diese Bemühungen zu keinem Resultate geführt hatten, unternahm ich neun Jahre später mit Hrn. Suida, welcher mich im Jahre vorher bei der mit Hrn. Caro gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit über die Darstellung von Indol aus kohlenwasserstoffhaltigen Anilinderivaten[2]) unterstützt hatte, eine analytische Untersuchung des Isatins[3]), aus welcher unzweifelhaft hervorging, dass Kekulé's Formel für die Isatinsäure die richtige ist, dass dagegen das Dioxindol und das Oxindol nichts anderes sein können als die inneren Anhydride der Orthoamidomandel- und der Orthoamidophenylessigsäure. Eine unmittelbar darauf folgende synthetische Untersuchung[4]) ergab dasselbe Resultat und führte durch Oxydation des Oxindols zu einer Synthese des Isatins[5]), welche durch eine kurze Zeit darauf von Claisen und Shadwell[6]) in Bonn auf einem andern sehr eleganten Wege ausgeführte Synthese eine weitere Bestätigung fand.

Da ich nun schon im Jahre 1870[7]) mit Emmerling das Isatin in Indigo übergeführt hatte, war hiermit das Problem der künstlichen Darstellung dieses Farbstoffes gelöst. Das Reagens indessen, welches uns zu diesem Zwecke gedient hatte — ein Gemisch von Dreifachchlorphosphor, Phosphor und Acetylchlorid — war ein sehr complicirtes, und es handelte sich jetzt darum, die Art und Weise seiner Wirkung näher zu studiren. Es stellte sich dabei heraus, dass man viel einfacher und glatter zum Ziele gelangt[8]), wenn man zuerst Chlorphosphor — und zwar besser das Pentachlorid — und dann erst Phosphor oder ein anderes Reduktionsmittel auf das Isatin einwirken lässt. Die Idee lag nun nahe auf demselben Wege vom Oxindol zum Indol zu gelangen, und es wurde auch wirklich ein Körper von der

---

[1]) Diese Berichte II, 748.
[2]) Diese Berichte X, 692, 1262.
[3]) Diese Berichte XI, 584; XII, 1826.
[4]) Diese Berichte XI, 582.
[5]) Diese Berichte XI, 1228.
[6]) Diese Berichte XII, 350.
[7]) Diese Berichte III, 514.
[8]) Diese Berichte XI, 1296.

Zusammensetzung eines zweifach gechlorten Indols erhalten [1]), indessen konnte daraus wegen der Neigung Condensationsprodukte zu bilden nur schwierig Indol gewonnen werden. Die Versuche mit dem Oxindol, welches 2 Atome Kohlenstoff in der Seitenkette enthält, führten in naturgemässer Weise zu einer gleichen Behandlung der entsprechenden Körper mit 3 Atomen Kohlenstoff, des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils. Letzteres lieferte mit Leichtigkeit ein dem zweifach gechlorten Indol entsprechendes zweifach gechlortes Chinolin, welches in das gewöhnliche Chinolin übergeführt wurde [2]). Bei einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Seitenkette gelang der Schluss des Ringes indessen nicht mehr, und es konnte daher der 1869 aufgestellte und oben citirte Satz in folgender Weise erweitert und vervollständigt werden [3]):

„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 Atom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schlusse dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht nothwendig; so bildet sich z. B. direkt 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 vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören.“

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung wurde dann in einer, ebenso wie die vorige, mit Hrn. Jackson gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung [4]) gegeben, indem gezeigt wurde, dass das Methylketon der Orthoamido-Phenylessigsäure durch spontane Wasserabspaltung in das Methylketol übergeht, eine Base von der Zusammensetzung eines methylirten Indols. Wenn nun das Keton diese Reaktion zeigt, so musste angenommen werden, dass der Aldehyd Indol oder einen damit isomeren Körper liefern würde, und es wurden daher Versuche zur Darstellung des Orthonitrophenylessigsäurealdehydes eingeleitet. Zunächst gelangte ich zu der Erkenntniss, dass das Oxystyrol Glaser's identisch ist mit dem Aldehyd der Phenylessigsäure [5]), und dass man erwarten konnte in derselben Weise von der Orthonitrophenyloxyacrylsäure zu dem Orthonitro-

[1]) Diese Berichte XII, 456.
[2]) Diese Berichte XII, 459, 1320.
[3]) Diese Berichte XIII, 115.
[4]) Diese Berichte XIII, 187.
[5]) Diese Berichte XIII, 806.

phenylessigsäurealdehyd zu gelangen, wie dies bei den nicht nitrirten Verbindungen möglich ist. Sodann gewann ich aber auch die Ueberzeugung, dass zur synthetischen Darstellung von Indigo, Isatin und Indol die Zimmtsäure trotz des Verlustes, den man durch Abspaltung von Kohlensäure erleidet, ein besserer Ausgangspunkt ist als die Phenylessigsäure, so dass die folgenden Versuche eigentlich nichts Anderes sind als die Ausführung des 1869 aufgestellten und so lange merkwürdiger Weise unbeachtet gebliebenen Programmes.

Orthonitrozimmtsäure.

Die Darstellung der Orthonitrozimmtsäure gelingt leicht nach der von Beilstein und Kuhlberg [1]) gegebenen Vorschrift und ebenso die Trennung der Para- von der Orthosäure vermittelst der ungleichen Löslichkeit der Aether. Bei gut geleiteter Operation beträgt die Ausbeute an Orthosäure 60 pCt. der angewendeten Zimmtsäure. Der Schmelzpunkt der Säure und des Aethyläthers wurde höher gefunden als Beilstein und neuerdings Tiemann [2]) angaben, nämlich bei 240° unc. und bei 44°. Der Aether krystallisirt nach Messungen des Hrn. Dr. Friedländer im rhombischen System und zeigt das Axenverhältniss: a : b : c = 0.9265 : 1 : 05174.

Die Orthonitrozimmtsäure zeigt in Bezug auf ihre Zusammensetzung eine sehr einfache Beziehung zum Indigblau:

$$\underset{\text{Nitrozimmtsäure}}{C_9H_7NO_4} = \underset{\text{Indigo}}{C_8H_5NO} + CO_2 + H_2O;$$

versucht man aber durch concentrirte Schwefelsäure, die dieser Gleichung entsprechende Umwandlung zu bewerkstelligen, so wird zwar ein blauer Körper gebildet, aber weder Indigblau noch eine Sulfosäure desselben. Diese Reaktion ist indessen zur Erkennung der Orthonitrozimmtsäure sehr brauchbar, da man die Lösung derselben in concentrirter Schwefelsäure nur stehen zu lassen oder gelinde zu erwärmen braucht, um die blaue Farbe auftreten zu sehen.

Orthonitrozimmtsäuredibromid.

Die Nitrozimmtsäuren verbinden sich mit Brom unter ähnlichen Bedingungen wie die Zimmtsäure selbst. Man kann z. B. das Orthonitrozimmtsäuredibromid darstellen, indem man die Säure in flüssiges Brom einträgt oder Bromdämpfe darauf einwirken lässt. Merkwürdiger Weise verhindert das Licht die Aufnahme der Bromdämpfe, so dass nach Dr. Friedländer's Beobachtungen Nitrozimmtsäure im Bromdampfe dem Sonnenlicht ausgesetzt so gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt. .

---

[1]) Ann. 168, 125.
[2]) Diese Berichte XIII, 2056.

Das Dibromid wird am besten aus Benzol umkrystallisirt, und erscheint dann in farblosen, kurzen Nadeln, die gegen 180° unter Zersetzung und Bildung von Spuren von Indigo schmelzen. Es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht auf und scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig in farblosen Blättchen aus; längeres Kochen verträgt die wässrige Lösung jedoch nicht. Die Analyse ergab Folgendes für $C_9H_7Br_2NO_4$:

	Berechnet	Gefunden
C	30.59	30.73 pCt.
H	1.98	2.18 -
B	45.33	45.36 -

Der Schmelzpunkt des Aethyläthers wurde bei 110—111°, der des Methyläthers bei 98—99° gefunden.

In kaustischen Alkalien löst sich das Dibromid farblos und ohne Zersetzung, lässt man diese Lösung indessen stehen oder erwärmt sie gelinde, so färbt sie sich gelb, zunächst unter Bildung von Orthonitropropiolsäure, sodann von Isatin. Erhitzt man eine wässrige Lösung mit wenig Natronlauge, mit kohlensaurem Natron oder mit kohlensaurem Baryt, so wird gleichzeitig etwas krystallinisches Indigblau gebildet. Beim Erhitzen des Dibromids mit Natronlauge und Zinkstaub wird Indol gebildet, welches durch die Farbenreaktionen, sowie durch die Pikrinsäureverbindung identificirt wurde.

Orthonitrophenylpropiolsäure.

Das Verhalten des orthonitrirten Dibromids gegen Alkalien weicht insofern sehr bedeutend von dem des nicht nitrirten ab, als die Bromwasserstoffentziehung bei dem ersteren sehr leicht vollständig stattfindet, während das letztere nur durch energische Einwirkung von alkoholischem Kali ganz in Propiolsäure übergeführt werden kann. Dieses verschiedene Verhalten hat dazu geführt, auch die beiden isomeren Nitrozimmtsäuren in Bezug auf die Festigkeit der Bindung substituirender Elemente in der Seitenkette einem vergleichenden Studium zu unterwerfen, dessen Resultate nächstens mitgetheilt werden sollen.

Zur Darstellung der Propiolsäure lässt man eine wässrige Lösung des Dibromids in überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen, fügt dann eine Säure hinzu und trocknet die ausgeschiedenen, fast farblosen, schimmernden Blättchen bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser bewerkstelligen, doch muss längeres Erhitzen vermieden werden. So dargestellt bildet die Orthonitropropiolsäure farblose Nadeln, welche sich beim Erhitzen dunkel färben und sich bei 155—156° unter starkem Aufblähen plötzlich zersetzen. Die Salze der Alkalien

sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren schlecht, in überschüssigen Alkalien sind sie dagegen schwer löslich. Die schwerer löslichen Salze der Erden können aus Wasser umkrystallisirt werden, das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der beim Erhitzen sehr heftig explodirt. Die Analyse ergab für $C_9H_5NO_4$:

	Gefunden	Berechnet
C	56.48	56.51 pCt.
H	2.62	3.06 -

Der Aethyläther krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln und schmilzt bei 60—61°.

Orthonitroacetylen.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Orthonitrophenylpropiolsäure in demselben Sinne wie die nicht nitrirte Verbindung unter Bildung von Orthonitroacetylen. Zur Darstellung dieses Körpers wurde die wässrige Lösung der Propiolsäure entweder am Rückflusskühler gekocht oder auf 150° erhitzt und dann die gebildete Substanz im Dampfstrom übergetrieben. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt stellt er farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 81—82°, die sich am Licht gelb färben. Die Verbindung ist in heissem Wasser, Alkohol und vielen anderen Lösungsmitteln reichlich löslich, besitzt einen stechenden Geruch, liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelblichweissen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen, rothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen schwach verpufft. Die Analyse ergab für $C_8H_5NO_2$:

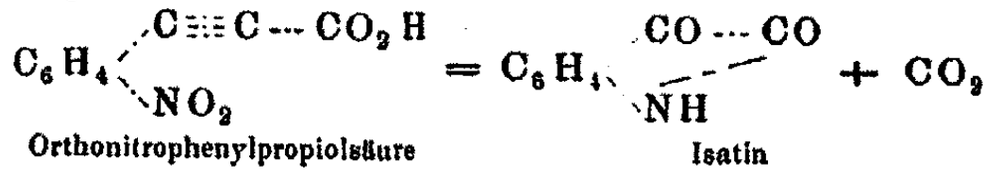
	Berechnet	Gefunden
C	65.3	65.25 pCt.
H	3.4	3.54 -

Behandelt man Orthonitroacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak in der Wärme, so bildet sich eine ölige Base, welche durch Wasserdampf übergetrieben werden kann, den Küpengeruch im höchsten Grade besitzt und daher wahrscheinlich auch bei der Reduktion des Indigo in der Küpe als Nebenprodukt entsteht. Die Substanz ist zwar noch nicht näher untersucht, da sie aber basische Eigenschaften besitzt und mit ammoniakalischer Kupfer und Silberlösung einen gelben, resp. gelblichweissen Niederschlag liefert, so kann kaum ein Zweifel in Bezug auf die Natur derselben aufkommen.

Bildung von Isatin aus der Orthonitrophenylpropiolsäure.

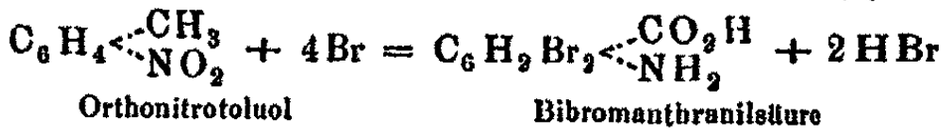
Kocht man eine Lösung von Orthonitropropiolsäure in Alkalien oder alkalischen Erden, so bildet sich Isatin in so reichlicher Menge, dass dies wohl die beste Darstellungsmethode für diesen Körper sein

dürfte. Bei einem derartigen Versuche wurden z. B. 86 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt:

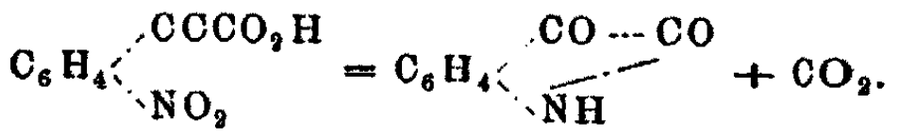


Orthonitrophenylpropiolsäure — Isatin

und ist auf den ersten Blick sehr auffallend, da ausser der Kohlensäureabspaltung eine Reduktion der Nitrogruppe, sowie eine Oxydation der kohlenstoffhaltigen Seitenkette stattfindet. Erinnert man sich aber an die von Wachendorff beobachtete und von Greiff in einer Mittheilung aus dem hiesigen Laboratorium zuerst richtig interpretirte Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol, so erscheint die Isatinbildung als ein durchaus analoger Vorgang, der auf einer Wechselwirkung der beiden in der Orthostellung befindlichen Gruppen beruht:



Orthonitrotoluol — Bibromanthranilsäure



Indigobildung aus Orthonitrophenylpropiolsäure.

Erwärmt man eine Lösung der Säure in Alkalien, z. B. in sehr verdünnter Natronlauge, in Soda- oder Aetzbarytlösung, bis zum Kochen, so entsteht auf Zusatz eines Körnchens Trauben- oder Milchzucker zuerst eine blaue Färbung und sodann eine reichliche Abscheidung von feinen blauen Nädelchen von kupferrothem Glanze, deren Menge auf weiteren Zusatz von Zucker zunimmt, bei zu viel Zucker in Folge von Küpenbildung aber wieder abnimmt. Der so erhaltene Körper ist bei Anwendung von Alkalien nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol vollständig reines Indigblau und ist frei von Indirubin. Die Ausbeute beträgt circa 40 pCt. der Propiolsäure, während die Theorie 68 pCt. verlangt, der Verlust wird hauptsächlich durch Isatinbildung bedingt. In derselben Weise lässt sich auch der Indigo auf der Faser erzeugen, wenn man dieselbe mit einer Lösung von propiolsaurem Natron, Soda und Traubenzucker tränkt und nach dem Trocknen dämpft.

Begreiflicherweise kann man nach diesem Verfahren auch direkt aus dem Orthonitrozimmtsäuredibromid Indigo erzeugen, man braucht z. B. eine Lösung desselben in Barytwasser nur eine Minute zu kochen, um dann auf Traubenzuckerzusatz Indigo entstehen zu sehen. Es ist jedoch vortheilhafter die Propiolsäure zuvor in reinem Zustande darzustellen.

Was nun den Vorgang bei dieser Indigbildung betrifft, so ist zunächst klar, dass sie in einem nahen Zusammenhange mit der Entstehung des Isatins aus der Orthonitrophenylpropiolsäure steht. Kocht man diese Säure mit einem Alkali, so wird unter Kohlensäureabspaltung Isatin gebildet, sorgt man durch Zusatz eines Reduktionsmittels gleichzeitig für Wegnahme eines Sauerstoffatoms, so entsteht Indigblau.

$$C_9H_5(NO_2)O_2 = C_8H_5NO_2 + CO_2$$
$$C_9H_5(NO_2)O_2 = C_8H_5NO + O + CO_2.$$

Die hier benutzte Formel C_8H_5NO für das Indigblau soll übrigens, wie ich in Folge einiger Publikationen über diesen Gegenstand ausdrücklich hervorheben will, nicht die Constitution dieses Farbstoffes, sondern nur die procentische Zusammensetzung ausdrücken. Das einzige Mal, wo ich mich über die Zusammensetzung des Indigblaus ausgesprochen [1]), habe ich die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ angewendet und bin noch jetzt der Meinung, dass dieser Farbstoff obige Gruppe mindestens zweimal enthält. Man kann sich danach den Vorgang etwa so vorstellen, dass durch die Wirkung des Traubenzuckers vorübergehend eine unbeständige Nitrosoverbindung

$$C_6H_4\begin{cases}CCCO_2H\\NO\end{cases}$$

gebildet wird, welche unter Kohlensäureabspaltung und gleichzeitiger Condensation zweier oder mehrerer Moleküle vermittelst der C_2HNO Gruppe Indigo erzeugt. So glatt diese Reaktion auch in Wirklichkeit verläuft, so wenig scheint sie mir indessen ohne weiteres für die Aufstellung einer Formel geeignet, und ich verschiebe dies daher bis zu einer günstigeren Gelegenheit.

Orthonitrophenylchlormilchsäure.

Diese Säure kann leicht nach der Glaser'schen Methode durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Orthonitrozimmtsäure in verdünnter Natronlauge erhalten werden. Aus der Flüssigkeit scheidet sich als Nebenprodukt ein bei 57—60° circa schmelzender Körper aus, der Orthonitrochlorstyrol zu sein scheint, nach der Entfernung desselben erhält man durch Ansäuren und Extrahiren mit Aether die Chlormilchsäure, welche durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin als weisse, krystallinische Masse erhalten wird vom Schmelzpunkt 119—120°. Die Analyse ergab für $C_9H_8ClNO_5$.

	Berechnet	Gefunden
C	43.99	44.59 pCt.
H	3.26	3.52 -
Cl	40.46	40.71 -

[1]) Diese Berichte I, 17.

Die Säure giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam, sowie bei der Reduktion der alkalischen Lösung mit Eisenvitriol Indol, die geeignetsten Bedingungen bleiben indessen noch auszumitteln.

Orthonitrophenyloxyacrylsäure.

Die orthonitrirte Chlormilchsäure lässt sich durch alkoholisches Kali in derselben Weise in die entsprechende Oxyacrylsäure verwandeln, wie die nicht nitrirte Chlormilchsäure nach Glaser's Vorgang. Die Orthonitrophenyloxyacrylsäure ist in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in Form flacher Nadeln aus, aus der alkalischen Lösung wird sie durch Säuren in Form sechsseitiger Blättchen abgeschieden. Die Analyse ergab für $C_9H_7NO_5$.

	Berechnet	Gefunden
C	51.66	52.12 pCt.
H	3.34	3.54 -

Das Silbersalz wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat als ein beständiger weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.18	34.19 pCt.

Bildung von Indigo aus Orthonitrophenyloxyacrylsäure.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht genau zu bestimmen. Bei unvorsichtigem Erhitzen findet eine Verpuffung statt unter Bildung einer braunen Masse, erwärmt man aber langsam, so beginnt die Substanz über 110° zu schmelzen, entwickelt lebhaft Kohlensäure und verwandelt sich in eine dunkelblaue Masse. Auf Alkoholzusatz erhält man daraus eine braune Lösung, in der glänzende Krystallflittern von Indigblau herumschwimmen, die sich unter dem Mikroskop als schön blaue regelmässig ausgebildete Tafeln zu erkennen geben. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man die Säure in Phenol oder Eisessig erhitzt, die Ausbeute an Indigblau ist aber in allen Fällen sehr gering. Was den Vorgang bei dieser Reaktion betrifft, so muss offenbar ein Theil der Substanz auf Kosten eines andern oxydirt werden:

$$C_9H_7NO_5 = C_8H_5NO + CO_2 + H_2O + O.$$

Beim Kochen der Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure treten verschiedene Produkte auf, mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin.

Versuche, die oben geschilderte künstliche Darstellung des Indigblau's der Technik zugänglich zu machen, sind in der badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen unter Leitung des Herrn Dr. Caro im Gange. Aus diesem Grunde habe ich die in dieser Notiz ent-

haltenen Thatsachen, welche schon zu Anfang dieses Jahres aufgefunden worden sind, erst jetzt veröffentlichen können, hoffe dafür aber auch in nicht zu langer Zeit meinen Fachgenossen eine um so ausführlichere Bearbeitung des hier nur skizzirten Gebietes vorlegen zu können.

533. F. König: Ueber den Nachweis von Fuchsin im Wein.

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

Obgleich es an Mitteln nicht mangelt, eine Verfälschung des Rothweines mit Fuchsin zu entdecken, so dürfte es doch nicht ohne Interesse sein, eine neue Methode für den Nachweis jenes Farbstoffes im Wein oder einer andern Flüssigkeit kennen zu lernen, welche bei grosser Einfachheit der Ausführung Spuren jenes Farbstoffes noch erkennen lässt, welche sich nach den bisher angewandten Methoden unmittelbar nicht mehr entdecken liessen. Die hier zu beschreibende Methode gründet sich auf die Fixirung des Farbstoffes auf Wolle, die Zerstörung der Wollfaser durch Kalilauge und auf das Ausschütteln des Rosanilins aus der alkalischen Flüssigkeit mit Aether. Die Ausführung ist folgende:

Etwa 50 ccm Wein werden mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt, bis die rothe Farbe in ein schmutziges Grün übergegangen ist. Man bringt nun in die Mischung Fäden reiner, weisser Wolle von etwa einem halben Gramm Gewicht, und kocht das Ganze in einem Kolben so lange, bis aller Alkohol und der Ueberschuss an Ammoniak verjagt sind, wobei die grüne Farbe allmählich in braunroth übergeht. Hierbei wird der grösste Theil des Weinfarbstoffes zerstört, während Fuchsin oder andere Anilinfarbstoffe sich auf der Wolle fixiren. Letztere wird aus der Flüssigkeit genommen und durch Waschen mit Wasser und Ausdrücken gereinigt. War die Quantität des Fuchsins im Wein einigermaassen beträchtlich, so giebt sich dieser Farbstoff unmittelbar durch starke Färbung der Wolle zu erkennen. Aber auch bei unverfälschtem, dunklen Rothwein nimmt die Wolle immer eine schwach röthliche Farbe an. Um daher jeden Zweifel zu heben, bringt man die Wolle in ein Reagirröhrchen und befeuchtet sie darin mit reiner Kalilauge, die etwa $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ festes Kalihydrat gelöst enthält. Die Wolle darf nur stark durchfeuchtet sein, nicht in der Kalilauge schwimmen. Man erhitzt unter starkem Schwenken vorsichtig, bis die Wolle sich vollständig zu einer mehr oder weniger braunen Flüssigkeit gelöst hat. Nach dem Erkalten mischt man die Lösung zuerst mit etwa ihrem halben Volumen reinen Alkohols und schichtet das gleiche Volum Aether darüber, worauf man erst gelinde, dann stark schüttelt. Die lästige Emulsionsbildung, welche die Methode

des direkten Ausschüttelns aus Wein mittelst Aether nach Zusatz von Ammoniak häufig sehr erschwert, tritt hierbei nicht ein. Nach wenigen Augenblicken sammelt sich der Aether mit einem Theil des Alkohols und sämmtlichem Rosanilin als klare, farblose Schicht auf der braunen Lauge an. Er wird abgegossen, oder besser mit einem Scheidetrichter getrennt und in einem Reagirröhrchen mit einem Tropfen Essigsäure vermischt, worauf bei der geringsten Spur Fuchsin im angewandten Wein eine Rothfärbung eintritt. Die Empfindlichkeit der Methode beruht hauptsächlich darauf, dass fast die ganze Fuchsinmenge in 50 ccm Wein schliesslich auf wenige Cubikcentimeter Kalilauge beschränkt wird, aus welchen sie mit Leichtigkeit in den alkoholhaltigen Aether übergeht. Der natürliche Farbstoff des Weines wird bei jenen Operationen zerstört.

Bei Anwendung von Rothwein mit 1 mg Fuchsin per Liter färbt sich der Aether noch stark roth. Bei 0.1 mg per Liter noch sehr deutlich rosa und selbst bei 0.04 mg per Liter, einer Verdünnung des Fuchsins, die in reinem destillirte Wasser nur in dickeren Schichten deutlich sichtbar ist, ist die Reaktion im Aether noch unzweideutig zu erkennen, während bei Anwendung von reinem, selbst dunkelsten Rothweine der Aether vollkommen farblos bleibt. Nach den bisherigen Methoden ist bei solcher Verdünnung das Fuchsin nur im Abdampfrückstande grösserer Mengen Wein zu erkennen.

Die beschriebene Methode giebt bei ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit auch ein vollkommen sicheres, unzweideutiges Resultat, und ihre Ausführung gelingt leicht und schnell. Auch die violetten und blauen Anilinfarben lassen sich analog und mit derselben Genauigkeit erkennen.

Annäherungsweise lässt sich auch die Quantität von Fuchsin im Wein nach dieser Methode schätzen, wenn man mit bestimmtem Volumen arbeitet und durch Lösen von genau gewogenen Mengen Fuchsin im Rothwein, successives Verdünnen desselben und schliessliches Ausziehen des Farbstoffes auf die beschriebene Weise sich eine Vergleichsscala verschafft.

Oenologische Versuchsstation in Asti, November 1880.

---

534. Th. Thomsen: Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XIII, 2168) habe ich gezeigt, dass acht allgemein vorkommende Kohlehydrate, was ihr optisches Drehungsvermögen betrifft, eine auffallende Regelmässigkeit

darbieten, indem die Werthe von $(\alpha)_D$, auf einen gemeinschaftlichen Bestandtheil, z. B. die Atomgruppe, $C_6H_{10}O_5$, oder die Kohlenstoffmenge C_6 bezogen, sich annähernd wie die Zahlen

$$5:6:7:8:10:12:14:16$$

verhalten. Dieselbe Regelmässigkeit, welche bei variirender Concentration und Temperatur nur annähernd sein kann, ist aber desto vollkommener, je verdünnter die Lösungen sind, bis sie bei der idealen Concentration C = O ein ganz exaktes Gesetz wird. Es erleuchtet dieses aus den genauen Untersuchungen von Tollens[1]), Schmitz[2]) und Schmoeger[3]), welche Lösungen von sehr verschiedener Concentration bei 20° C. untersucht haben. Aus den von Tollens und Schmitz für schwache Lösungen aufgestellten Gleichungen berechnet sich, wenn C = O ist,

für Rohrzucker . . . . . $(\alpha)_D = 66.75^0$

für Dextrose $C_6H_{10}O_6 + H_2O$ $(\alpha)_D = 47.925^0$,

während für Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, welches bei allen Concentrationen bis 36 pCt. ein fast constantes Drehungsvermögen zeigt, das spec. Drehungsvermögen der schwächsten Lösung (p = 2.36)

$$(\alpha)_D = 52.69^0$$

ist. — Wenn diese Werthe auf eine gemeinschaftliche Grösse z. B. $C_6H_{10}O_5$ oder C_6 bezogen werden, also mit $\frac{m}{C_6H_{10}O_5}$ oder mit $\frac{m}{C_6}$ multiplicirt werden — indem m das Molekül bezeichnet — oder, was dasselbe bleibt, mit $\frac{m}{100}$ multiplicirt werden, erhält man folgende einfache Verhältnisse:

Rohrzucker

(Tollens) . . $(\alpha)_D \times \frac{m}{100} = 66.75 \times 3.42 = 223.28 = 12 \times 19.024$

Rohrzucker

(Schmitz) . . - $= 66.541 \times 3.42 = 227.57 = 12 \times 18.964$

Dextrose

(Tollens) . . - $= 47.625 \times 1.98 = 94.892 = 5 \times 18.978$

Milchzucker

(Schmoeger) - $= 52.69 \times 3.42 = 189.684 = 10 \times 18.9684$

Aus allen diesen Bestimmungen geht somit dieselbe Constante = 19.0 hervor.

Die oben berechnete Grösse $(\alpha)_D \times \frac{m}{2}$ ist dieselbe, welche Kreckes[4]) molekulares Drehungsvermögen bezeichnet, und in der Gruppe der Kohlehydrate sind somit die von Krecke aufgestellten

---

[1]) Diese Berichte IX, 1531; X, 1408.
[2]) Diese Berichte X, 1414.
[3]) Diese Berichte XIII, 1922.
[4]) Journal f. pr. Chem. (2) 5, S. 6.

Gesetze der einfachen Beziehungen ein ganz exakter Ausdruck der herrschenden Gesetzmässigkeit. Sie lässt sich aber für die Kohlehydrate einfacher auf folgende Weise ausdrücken: Das molekulare Drehungsvermögen $\frac{m(\alpha)_D}{100}$ ist für die Kohlehydrate und deren Verbindungen ein einfaches Multiplum einer gemeinschaftlichen Constanten = 19.0, und das Gesetz ist exakt für $c = \frac{1}{\infty}$.

---

535. Th. Thomsen: Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate.

Dritte Mittheilung.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gruppirung der Kohlehydrate und ihrer Verbindungen nach dem optischen Drehungsvermögen. Bedeutung und Anwendung des Gesetzes der einfachen Beziehungen.

In meiner vorigen Mittheilung habe ich gezeigt, dass das optische Drehungsvermögen der drei am genauesten untersuchten Kohlehydrate Dextrose, Milchzucker und Rohrzucker, wenn es auf das Molekül anstatt wie gewöhnlich auf die Einheit der fraglichen Verbindung bezogen wird, einem sehr einfachen Gesetze folgen, indem das Produkt des specifischen Drehungsvermögens $(\alpha)_D$ mit der Molekülgrösse ein einfaches Multiplum der gemeinschaftlichen Constante 19.00 ist, und Krecke's molekulares Drehungsvermögen $\frac{\text{Mol.}}{100} \times (\alpha)_D$ bietet dann natürlich dieselbe Regelmässigkeit dar. Ich habe ferner gezeigt, dass dieses Gesetz der einfachen Beziehungen, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen nur annähernd Gültigkeit hat, ein reines und einfaches Naturgesetz wird, wenn man die Concentration bis in die Nähe von $c = 0$ hinabbringt. Dieses einfache Verhältniss ist ein specieller Fall der von Krecke aufgestellten Gesetze der einfachen Beziehungen, die er in Archives Neerlandaises 6 (1871) aufgestellt hat, und die im Journal für praktische Chemie (II), Bd. 5, p. 6 auf folgende Weise wiedergegeben werden:

1) Wenn ein optisch aktiver Körper mit einem optisch inaktiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert, oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.

2) Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind.

Diese Gesetze, denen Krecke zu grosse Allgemeingültigkeit gegeben hat, wenigstens was Concentration und Temperatur angeht, hat dieser nur auf eine sehr unvollkommene Weise bestätigen können, was zum Theil in dem damaligen Mangel an genau bestimmten Grössen seinen Grund hat, doch aber auch davon herrührt, dass er die genannten Schwankungen nicht hinlänglich berücksichtigt hat und ausserdem mit der Wahl der Constante nicht glücklich inspirirt gewesen ist. Es war daher leicht, dem Gesetze der einfachen Beziehungen jeden Werth abzusprechen.[1])

Mit der rechten Wahl der Constante ist das Gesetz der einfachen Beziehungen sehr leicht zu bestätigen, und ich habe ausser den 3 genannten Kohlehydraten etwa 50 Kohlehydrate und deren Verbindungen in einer Tabelle zusammengestellt, woraus die Richtigkeit des Gesetzes hinlänglich hervorgeht. Es erschien aber aus den Resultaten, dass die Mittelzahl der Werthe, welche von $(\alpha)_j$ durch Multiplication mit einem der üblichen Faktoren 0.9034 berechnet war, zu hoch waren, und zwar 19.37 als Mittel von 25 Zahlen, während 21 Zahlen, die durch direkte Beobachtung von $(\alpha)_D$ gewonnen waren, das Mittel 19.05 gaben. Der Faktor ist demnach mit $\frac{19.05}{19.37}$ zu multipliciren, was zufälliger Weise das folgende, einfache Verhältniss giebt:

$$\frac{0.9034 \times 1905}{1937} = 0.8885 = \frac{8}{9}.$$

Aus diesen Berechnungen geht somit hervor, da man annehmen kann, dass die Versuchsbedingungen einige zwanzig Zahlen auf beiden Seiten im Mittel ungefähr gleich sind, dass für die Kohlehydrate und deren Verbindungen das Verhältniss $\frac{(\alpha)_j}{(\alpha)_D} = \frac{9}{8}$ ist.

Durch diese Correktion habe ich eine sehr grosse Uebereinstimmung erreicht, wie es aus der in der nächsten Mittheilung erscheinenden Tabelle hervorgehen wird. Aus den Bestimmungen bei verschiedener Concentration habe ich die schwächsten Lösungen gewählt, doch ist die Gesetzmässigkeit bei den Schwefelsäureverbindungen auch bei mittlerer Concentration sehr bemerkenswerth. Dieses ist namentlich der Fall bei den von Claëssen dargestellten Derivaten, wo dieser das Drehungsvermögen der Verbindung direkt in der Chlorschwefelsäure bestimmt hat, indem das Mittel der auf diese Weise gemachten Bestimmungen die Constante 19.05 ergiebt, während für die aus wässriger Lösung bestimmten Werthe eine etwas höhere Zahl für die Constante berechnet wird. Es deutet dieses auf ein Verhalten,

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm.

welches, wenn es sich allgemein gültig zeigen wird, von sowohl praktischer wie theoretischer Bedeutung sein wird. Es scheint, als ob ein Kohlehydrat, oder die Verbindung eines solchen, in der Flüssigkeit, worin sie dargestellt ist, das normale molekulare Brechungsvermögen zeigt. Wenn diese Vermuthung sich bestätigen sollte, würde die optische Untersuchung der Kohlehydrate in vielen Fällen eine ausserordentlich einfache werden (Glycosen z. B. liessen sich dann direkt in der zu ihrer Darstellung verwendeten sauren Lösung mit Genauigkeit optisch untersuchen), und ein solches Verhalten würde die Bedeutung der Concentration zu den feineren und wenig untersuchten chemischen Vorgängen hinführen. Es könnten dann die zwei Fälle, in denen das Gesetz der einfachen Beziehungen sich als exakt erweist, auf eine Ursache hinabgeführt werden, eine Wirkung des Ueberschusses. Eine Beobachtung, die in dieselbe Richtung zeigt, ist das Verhalten des von mir dargestellten Holzgummi in alkalischen Lösungen. Das Holzgummi wird aus dem Holze durch Einwirkung von Natron in Lösung gebracht, vielleicht durch eine Art Verseifung, denn es ist nicht als in kochendem Wasser lösliches Kohlehydrat im Holze zugegen — und diese Verbindung giebt als Mittelzahl einer grösseren Anzahl von Bestimmungen mit theils wässrigen Lösungen des Gummisalzes (mit etwa 4 pCt. Asche), theils Lösungen in verdünnter Natronlauge die Constante 19.05.

Die Bedeutung und Anwendung des Gesetzes der einfachen Beziehungen ist eine ausserordentlich grosse, und die unten angeführten Resultate sind nur Beispiele der vielen Beobachtungen, die bei Anwendung des Gesetzes gleich bei der Hand sind. Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens, welches jetzt eine constante Eigenschaft der Verbindung wird, ist weit leichter geworden, indem man sich der Wahrheit um so mehr nähert, je dünnere Lösungen man verwendet (man ist früher der entgegengesetzten Meinung gewesen), wenn man nur eine hinlängliche Anzahl von Observationen hat. Die optische Untersuchung schwer- und leichtlöslicher Substanzen bietet dieselbe Genauigkeit. Das Gesetz zeigt uns ferner, wie wir die älteren Bestimmungen kritisiren und die wahren Formeln der Verbindungen ermitteln können.

Von allgemeiner Bedeutung ist die folgende Zusammenstellung der Faktoren, indem diese für jede Verbindung eine Gemeinsamkeit zeigt.

Dextrose zeigt von allen die einfachsten Zahlenverhältnisse, indem die Faktoren 5, 10 und 20 sind. Es scheint demnach auch hier eine Bestrebung nach den einfachen Verhältnissen zu sein, indem dieses Kohlehydrat aus vielen der anderen durch verschiedene Einwirkungen entsteht.

Milchzucker zeigt die Zahlen (3), 5, 8, 10, 12, 18, 32, Rohrzucker 6, 10 und 14, Zahlen, welche in einem ziemlich complicirten Verhältniss zu einander stehen, was die Schwierigkeit der Synthese des Rohrzuckers andeutet. Die Oktacetyldiglycose, welche von Demole behufs der Lösung dieser Aufgabe dargestellt ist, gehört noch zu der Glycosereihe, denn das molekulare Drehungsvermögen ist 20×18.5, während der Oktacetylsaccharose die Zahl 14×18.6 zukommt. Die Zahlen geben aber Andeutungen in dieser Richtung. Galactose und Lactoglycose, woraus Demole den künstlichen Oktacetylmilchzucker dargestellt hat, entsprechen nämlich die Zahlen 12 und 18, die sich in der Milchzuckerreihe finden. Inulin und Holzgummi finden sich in einer Reihe von Modificationen mit den Zahlen für Inulin 3, 4, 5, 6, 7, 11 und für Holzgummi 5, 6, 7. Zwischen den Zahlen für Dextrin, Maltose und Dextrose herrscht das einfache Verhältniss $16 + 24 = 2 \times 20$.

Indem ich mich in dieser Mittheilung auf die angeführten Data beschränke, werde ich nächstens eine vollständige Tabelle über die Kohlehydrate und deren Verbindungen mittheilen und viele interessante Consequenzen des Gesetzes der einfachen Beziehungen mittheilen.

Kopenhagen, den 5. December 1880.

---

536. Th. Thomsen: Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen. Allgemeine Gültigkeit des Gesetzes der einfachen Beziehungen.

(Eingegangen am 13. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der werthvollen Arbeit von P. Claëssen über Aetherschwefelsäuren (Journ. f. pr. Chemie (II) Bd. 20, p. 1) findet man unter anderen optischen Bestimmungen auch drei von Mannitderivaten, nämlich von der Hexaschwefelsäure, dem Calciumsalz derselben und von der Tetraschwefelsäure, als Baryumsalz untersucht. Es geht aus den Bestimmungen des Drehungsvermögens der beiden Mannitderivate hervor, dass auch diese Grössen unter sich in einem einfachen Zahlenverhältnisse stehen. Man hat nämlich:

	Mol.	$(\alpha)_D$	$\frac{M.\ (\alpha)_D}{100}$
Tetraschwefelsäure (Ba-Salz)	502	9.15°	45.93
Hexaschwefelsäure	662	24.10°	159.5
do. (Ca-Salz)	662	25.10°	166.2.

Die oben berechneten Werthe des molekularen Drehungsvermögens $\frac{M.\ (\alpha)_D}{100}$ verhalten sich ungefähr wie 2 : 7. Wählt man aber diejenige

Bestimmung, welche direkt in der Chlorschwefelsäure gemacht ist und die ich nach meinen früheren Berechnungen als die genaueste ansehe, so erhält man

$$\text{Mannittetraschwefelsäure} \quad \frac{\text{M.}\,(\alpha)_D}{100} = 2 \,.\, 22.96$$
$$\text{Mannithexaschwefelsäure} \qquad\qquad 7 \,.\, 22.8.$$

In den Mannitderivaten findet man demnach eine andere Constante als in der Reihe der Kohlehydrate (siehe diese Berichte XIII, 2168). Die beiden Zahlen 19.0 und 22.8 stehen aber auch unter sich in einem einfachen Verhältniss, nämlich genau wie die Zahlen 5:6.

Sucht man nun diese neue Constante in anderen Reihen, dann wird es gleich auffallen, dass 22.8 bis auf 1 pCt. das molekulare Drehungsvermögen der Weinsäuren ist. Man ist aber hier einer Täuschung ausgesetzt, denn das Drehungsvermögen der Weinsäure steigt ausserordentlich mit der Temperatur (bis zum doppelten), und die Weinsäure lässt sich somit nicht wie die meisten andern Körper bei der willkürlich gewählten Temperatur 20° betrachten. Es wird für die Weinsäure sowohl wie für die Lävulose nothwendig sein, einen rationellen Anhaltspunkt zu haben, über welchen ich hoffe nächstens berichten zu können; es wird sich dann zeigen, dass die auffallende Uebereinstimmung illusorisch gewesen ist. In einer ganz anderen Reihe von organischen Verbindungen, den Alkaloïden, findet man aber oft dieselbe Constante 22.8; bisweilen zeige nsich jedoch die Verhältnisse nicht so einfach.

Eine für die Kohlehydrate, Mannitderivate und die Mehrzahl der genauer untersuchten Alkaloïde gemeinsame Constante

$$\frac{22.8}{6} = \frac{19.0}{5} = 3.8$$

giebt somit für viele Verbindungen einfache Verhältnisse, versagt aber ihren Dienst in einigen Fällen. Wenn man die Verbindungen, welche eine Ausnahme machen, zusammenstellt, sieht man gleich, dass sie alle Alkoholamide sind, und es war deshalb natürlich zu versuchen, ob nicht für dergleichen Verbindungen eine andere Constante zu finden sei.

Verbindungen, deren molekulares Drehungsvermögen sich nicht mit 3.8 theilen lassen, sind z. B. [1]):

	Mol.	$(\alpha)_D$	$\frac{\text{M.}\,(\alpha)_D}{100}$
Asparaginsäure in verd. Salpetersäure	133	25 16	33.4
Asparagin do. do.	132	31.2	41.2
Glutaminsäure do. do.	147	34.7	51.0
Glycocholsaures Natron in Wasser	487	20.8	101.2
Glycocholsäure in Alkohol	465	29	134.85.

[1]) Landolt, das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.

Diese 5 Verbindungen zeigen molekulare Drehungswinkel, die sich wie die Zahlen

$$4 : 5 : 6 : 12 : 16$$

verhalten; man hat nämlich:

$$33.4 = 4 . 8.35$$
$$41.2 = 5 . 8.24$$
$$51.0 = 6 . 8.50$$
$$101.2 = 12 . 8.43$$
$$134.85 = 16 . 8.43.$$

Der mittlere Werth der neuen Constante ist somit 8.4. Vergleicht man diesen mit der Zahl 3.8, welche für nichtamidartige Verbindungen gilt, zeigen die beiden Zahlen ungefähr das Verhältniss 9 : 4. Der genaue Werth von $\frac{3.8 \times 9}{4}$ ist 8.55, und ich werde vorläufig, bis genauere Bestimmungen des Drehungsvermögens unter normalen Bedingungen (starker Verdünnung) vorliegen, diese Zahl als die Constante der Alkoholamide ansehen.

Allein auch die erstgenannten Verbindungen, deren molekulares Drehungsvermögen mit 3.8 theilbar sind, haben einen gemeinschaftlichen Charakter. Sie sind alle Alkohole, das heisst, sie enthalten alle eine oder mehrere Hydroxylgruppen an Alkoholradikale gebunden. Sehr deutlich tritt dieses in den Reihen der polyvalenten Säuren hervor. So ist z. B. die Bernsteinsäure inaktiv, während sowohl die Aepfelsäure als die Weinsäuren Drehungsvermögen besitzen können. Ueberhaupt wird man finden, wenn man die Reihe der aktiven Verbindungen durchläuft, wie sie in Landolt's „optisches Drehungsvermögen" nach van't Hoff aufgestellt ist, dass alle die Verbindungen, welche in wässriger Lösung Drehungsvermögen gezeigt haben, entweder Alkoholamide oder Alkohole sind. Es ist dieses also wahrscheinlich eine Bedingung, wiewohl nicht die einzige.

Während man früher der Meinung gewesen ist, dass die modificirende Einwirkung inaktiver Substanzen auf aktive sich in einer Subtraktion zeige, wird es aus vielen Bei·pielen, die ich in einer folgenden Abhandlung anführen werde, klar, dass eine Multiplication (oder Division) stattfindet. Dieses ermöglicht eine systematische Zusammenstellung der optisch aktiven Verbindungen nach ihrem molekularen Drehungsvermögen, indem man das grösste Submultiplum der am letzten gefundenen Constanten 3.8 und 8.55

$$\frac{3.8}{4} = \frac{8.55}{9} = 0.95$$

als die einfachste Constante wählt. Man kann dann die oben besprochenen Verbindungen in folgender Weise aufstellen:

0.95 { **4** Alkohole { **2** (Weinsäure? u. s. w.) / **5** Kohlehydrate { 5 Dextrose / 6 Rohrzucker u. s. w. / **6** Mannitderivate. Viele Alkaloïde. / **9** Alkoholamide 1 Asparaginsäure u. s. w.

Die Constante **0.95** gehört also der ganzen „Classe" von Verbindungen; die hervorgehobenen Zahlen (**4** und **9**) geben die „Familien", die weniger hervorgehobenen Zahlen (2, 5, 6) die „Gattungen" an, während die kleinsten Zahlen die „Arten" und „Varietäten" bezeichnen.

Es ist auffallend, dass die Faktoren der Gattungen der Kohlehydrate und Mannitderivate eben der Anzahl von Alkoholhydroxylen entsprechen und das Entsprechende ist mit den angeführten Amidverbindungen der Fall, indem sie alle den Faktor 1 haben und auch alle nur eine Amidgruppe an Alkoholradicale gebunden haben. Zu den Amidverbindungen gehören vielleicht als eine andere Gattung die Eiweissstoffe, deren Molekularformel es wohl nach dem oben Entwickelten nicht sehr schwierig sein wird zu bestimmen, und wenn die eben berührte Identität der Faktoren mit der Anzahl resp. der Alkohol- und Amidgruppen sich als gesetzmässig zeigt, wird es wohl auch möglich werden, die Anzahl von Amidgruppen in dem Eiweissmolekül zu finden. Es ist natürlich der Fall nicht ausgeschlossen, dass Alkohol- und Amidgruppen zusammen aktiv auftreten können, was freilich die Aufgabe compliciren würde.

In der Reihe der Kohlehydrate habe ich gezeigt, wie die laufenden Faktoren den verschiedenen Kohlehydraten und deren Modificationen entsprechen. In der Reihe der Albuminstoffe ist dasselbe der Fall, das Gesetz der Multipla tritt hier bei dem ersten Anblick deutlich hervor, und es wird die Auffindung des Faktors, welcher die „Gattung" bestimmt, hierdurch bedeutend erleichtert. Ich werde später zeigen, wie auch die inaktiven Stoffe, so wie Säuren, organische und anorganische, ja selbst die Metalle auf die Grössen des molekularen Drehungsvermögens ihren multiplicirenden Einfluss ausüben.

Kopenhagen, den 10. December 1880.

---

537. J. V. Janowsky: Ueber optische Constanten.

[Mittheilung aus dem analyt. Laborat. der k. k. höheren Staatsgewerbeschule.]

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Arbeit über chemische Constanten, die ich in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Jahrgang 1878, 1880 — I. und II. Folge) veröffentlichte, habe ich unter Anderem

auch das Refraktionsvermögen der organischen Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung der Isomerien in den aromatischen Gruppen besprochen und diesbezügliche Versuchsreihen im Märzheft und Juniheft[1]) angeführt. Im Septemberheft dieser Berichte hat Herr Brühl eine Arbeit veröffentlicht[2]), welche bezüglich meiner Beobachtungen, soweit sie dieselben Substanzen betreffen, im Einklange stehen, aber in den Folgerungen aus den Resultaten der Beobachtung meinen Ansichten entgegenstehen. Es sei mir gestattet ein kurzes Resumé meiner Arbeiten zu geben, um meine Ansichten darzulegen.

Ich habe in der oben citirten Abhandlung schon aus rein physikalischen Gründen den Schluss gezogen, dass die innere Anordnung der Atomgruppen im Molekül einen wesentlichen Einfluss auf den Refraktionsexponenten besitzen müsse und dass dies bei allen Isomeren auch der Fall sein müsse, also auch bei Isomeren, die eine gleiche Sättigung oder Bindung besitzen.

Wir nehmen allgemein an, dass Körper, die isomer sind, sich durch ihre Atomgruppen, d. h. durch die relative Stellung der Atome im Molekül unterscheiden. Ist nun eine räumlich verschiedene Lage zugegeben, so involvirt dies eine verschiedene Gruppirung des Aethers, was ja auch durch die Circularpolarisation isomerer Substanzen nachgewiesen wird, — daraus folgt nun weiter, dass der Brechungsindex nicht gleich sein kann, wenn eine verschiedene Aethervertheilung zwischen ihren Atomen existirt, da der Brechungsindex das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Aether zweier Medien ist. Auch Herr Brühl hat die Behauptung aufgestellt, dass Isomere ein ungleiches Refraktionsvermögen besitzen, aber zugleich bemerkt, dass die Grösse M $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ [3]) für Isomere von gleicher Sättigung gleich oder nahezu gleich ist. Ich kann meinestheils keinen physikalischen Unterschied in der Valenz der Verbindungen bezw. in der Sättigung derselben sehen und glaube, dass auch, falls eine Verschiedenheit der Atomgruppirung zugegeben werden muss, eine Verschiedenheit des Brechungsindex sich von selbst ergiebt und dass, insofern gesetzmässige Beziehungen zwischen der Grösse M $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ und der Natur der Verbindung obwalten, auch diese Grösse bei sich änderndem n geändert werden muss. Aber ich bemerke und will auch unten versuchen zu beweisen, dass die Beziehungen klarer aus dem Index selbst als aus der Grösse M $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ sich ergeben.

---

[1]) 1880, 589 u. ff.
[2]) Brühl, die Beziehungen u. s. w. s. diese Berichte XIII, 1119 u. 1520.
[3]) Diese Berichte XIII, 1525 u. ff.

Ich fand, dass Isomere aromatischer Körper und zwar sowohl bei externer wie interner Isomerie (wie Ortho- und Parapräparate oder Chlortoluol und Benzylchlorid) ungleiche Brechungsexponenten besitzen und dass die Differenz der Brechungsexponenten eine gesetzmässige ist.

Ich bemerke vor Allem, dass ich selbstverständlich die Präparate selbst erzeugt und nur bei denen, die praktischer aus gereinigtem Rohmateriale erzeugt werden, mich der reinsten im Handel vorkommenden Stoffe bediente, deren Reinheit dann analytisch und eventuell synthetisch constatirt wurde, dass der Index für die Linie D und die Beobachtungen bei gleichen Temperaturen ausgeführt sind. Ich fand z. B.:

		n_d		n_d
für	Orthobromtoluol	= 1.5544	Orthochlortoluol	= 1.52302
	Parabromtoluol	= 1.5665	Benzylchlorid	= 1.53601,

woraus hervorgeht, dass die Brechungsexponenten selbst derjenigen Isomeren ungleich sind, welche gleiche Sättigung besitzen.

Ich lasse nun, um allen Missverständnissen vorzubeugen, einige Beobachtungen folgen, die das Gesagte beweisen, und verweise bezüglich der anderen auf die Originalabhandlung in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie.

	n_d		n_d
Aethylbenzol	= 1.49700	Benzylchlorid	= 1.53601
Paraxylol	= 1.49252	Orthochlortoluol	= 1.52302
Benzylalkohol	= 1.53875	Methylen	= 1.49300
Parakresol	= 1.54201	Cumol	= 1.50230

aber auch bei anderen Reihen zeigt sich eine Differenz der Indexe:

Propylalkohol	= 1.3865	Buttersäure	= 1.4015
Isopropylalkohol	= 1.3780	Isobuttersäure	= 1.3962 u. a. m.

Diese Differenzen erscheinen vereinzelt unbedeutend und gewinnen ihre Bedeutung erst durch ihre Regelmässigkeit.

Um diese Regelmässigkeit hervorzuheben wähle ich z. B. die Differenz zwischen dem Refraktionsexponenten des Benzols und Toluols [1]).

Benzol — n_d	1.4990	bei 21° C.	1.5034	bei 16° C.
Toluol — n_d	1.4934		1.4978	
	0.0056		0.0056.	

Dieselbe Differenz zeigt sich auch bei den Derivaten.

Orthobrombenzol n_d	= 1.5599	Nitrobenzol	= 1.5527
Orthobromtoluol n_d	= 1.5544	o-Nitrotoluol	= 1.5471
	0.0055		0.0056.

[1]) Ich habe in der oben citirten Abhandlung gezeigt, dass die Differenz für verschiedene Temperaturen nicht ganz gleich ist, dass aber durchschnittlich der Werth 0.0056 ist.

Die Differenzen der Exponenten zeigen eine Uebereinstimmung bei gleichwerthiger Substitution der Kohlenwasserstoffe durch Radikale.

	n_d		
Z. B. Brombenzol	= 1.5599	o-Bromtoluol	= 1.5544
Benzol	= 1.4990	Toluol	= 1.4934
Diff.	0.0609	Diff.	0.0610
Nitrobenzol	= 1.5527	o-Nitrotoluol	= 1.5471
Benzol	= 1.4990	Toluol	= 1.4934
	0.0537		0.0537
o-Chlorbenzol	= 1.5275	o-Chlortoluol	= 1.5230
Benzol	= 1.4990	Toluol	= 1.4934
	0.0285		0.0296[1]).

Die Differenzen sind ungleich, wenn das Radikal in den Kern oder die Seitenkette eintritt, z. B.

o-Chlortoluol	= 1.5230	Benzylchlorid	= 1.53601
Toluol	= 1.4934	Toluol	= 1.49340
	0.0296		0.04261.

Diese wenigen Beispeile mögen genügen, um die Richtung meiner Arbeit zu beurtheilen.

Wie bekannt, hat man aber früher den Ausdruck $\frac{n2-1}{d}$ und noch jetzt den Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ berechnet, um den Einfluss desselben auf die Natur der Verbindungen zu bestimmen — und später den Ausdruck $M\left(\frac{n-1}{d}\right)$, wobei M das Molekülgewicht der Substanz in gasförmigem Zustande bedeutet.

Für Benzol ergiebt sich das molekulare Refraktionsvermögen bei 15° C. 44.38 $\left(M\frac{n-1}{d}\right)$, für Toluol = 52.65 die Differenz ist hier über 8.2.

Der Fall gestaltet sich wesentlich anders, wenn wir es mit Isomeren zu thun haben, die offenbar dasselbe Molekulargewicht besitzen, da auch bei grösseren Differenzen der Refraktionsexponenten durch die rein arithmetische Operation das Resultat undeutlich wird. Die Differenz der Werthe $\left(\frac{n-1}{d}\right)M$ wird scheinbar so klein gegen die ganze Zahl, dass dieselbe nicht berücksichtigt wird[2]).

---

[1]) Dass die Differenz hierbei etwas grösser ist, schreibe ich der Schwierigkeit der Reindarstellung des Monoorthochlortoluols zu.

[2]) Da in beiden Gruppen auch die Dichten annähernd in demselben Maasse sich ändern als die Exponenten.

Als Beispiel sei:

Propylalkohol dessen	n_d	= 1.3865 (15°)	n_α	= 1.38345 [1])
Isopropylalkohol	n_d	= 1.3780	n_α	= 1.37569
		0.0085		0.00776.

Nimmt man auch die zweite, also geringere Differenz zu Grunde, so ergiebt sich für Prophylalkohol $M\left(\frac{n-1}{d}\right) = 28.6014$

Isopropylalkohol $= 28.578,$

also offenbar gleiche Werthe, d. h. der Einfluss der Verschiedenheit der Atomgruppirung ist hier nicht sichtbar, weshalb man, unter der Voraussetzung, dass die Constante $M\left(\frac{n-1}{d}\right)$ einen Einblick in die Struktur des Moleküls gewährt, zu dem Schlusse kommt, dass das Molekularrefraktionsvermögen gleich ist und somit bei Isomeren durch die Lagerung der Atome keine Aenderung erfährt. Dass der Schluss auch einer arithmetischen Täuschung unterliegt, ist klar. Und aus diesem Grunde habe ich bei meinen Arbeiten von dem Werthe abgesehen; aber noch andere Gründe zwangen mich dazu. Ich habe die Beobachtungen Müllers u. a. m. auch für Benzolderivate bestätigt gefunden[2]), dass der Index n nicht nach derselben Curve abnimmt wie die Dichte bei zunehmender Temperatur, und gezeigt, dass die Werthe $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ im Ganzen und Grossen nicht sehr verschieden, aber bei erheblichen Temperaturintervallen merklich schwankend werden, und deshalb beim Studium des Einflusses der Constitution des Moleküls auf das Brechungsvermögen den Faktor fallen lassen und sich nur der Constante n — also des Refraktionsexponenten bedient.

In Folge dieser Erörterungen glaube ich auf den, in meiner oben citirten Abhandlung aufgestellten Sätzen beharren zu können; dieselben lassen sich kurz folgend fassen:

1) Der Refraktionsexponent (somit auch das Refraktionsvermögen) der Kohlenstoffverbindungen ist sowohl von der Zahl als von der Art der Lagerung der Atome im Molekül abhängig.
2) Isomere Substanzen zeigen ungleiche Brechungsexponenten.
3) Der Refraktionsexponent äquivalent der Elemente ist variabel (in ihren Verbindungen) und abhängig von der Qualität und Quantität der in dem Molekül vorhandenen Atome.

---

[1]) Nach Brühl's Bestimmung für d^{20}_4 —.
[2]) Siehe a. a. O. 551 u. ff.

4) Bei aromatischen Verbindungen ist es selbst bei gleicher Qualität und[1]) Quantität des eintretenden Restes von Einfluss, ob derselbe im Kern oder die Seitenkette eintritt.

5) Ebenso besitzen die internen Isomeren ungleiche Exponenten[2]) nach der Stellung im Benzolkerne.

Schliesslich komme ich noch zu der Folgerung, dass der Exponent eines im flüssigen Aggregatzustande befindlichen Körpers von dem des Körpers im festen (auf gleiche Temperatur gerechnet) verschieden ist, und behalte mir vor über letztere Eigenthümlichkeit, die die Bestimmung der Molekülgewichtsänderung beim Uebergang eines Körpers in den andern Aggregatzustand zulässt, später zu berichten.

Reichenberg, 5. December 1880.

---

538. August Bernthsen: Das hydroschwefligsaure Natron und seine Verwendung zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs, des Kupfers, des Indigos und anderer Farbstoffe.

[3. Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg].

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Durch Einstellen von Zinkstreifen in eine wässrige Lösung von schwefliger Säure erhält man bekanntlich eine gelbroth gefärbte Lösung, welche Indigosulfosäure energisch zu Indigoweisssulfosäure reducirt, aber sehr unbeständig ist und das Entfärbungsvermögen für Indigo schnell verliert. In dieser Lösung ist, wie dies 1869 von Schützenberger[3]) mitgetheilt wurde, eine besondere leicht zersetzliche Säure des Schwefels, die sogenannte hydroschweflige Säure[4]), enthalten.

Leichter erhält man das Natriumsalz derselben, indem man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsauren Natron mit Zinkstreifen oder -schnitzeln (auch Zinkstaub), unter Luftabschluss behandelt; dabei scheidet sich ein krystallinisches Salz, ein Zinknatriumsulfit ab, das

---

[1]) u. z. besitzen externe Isomerien einen grösseren Exponenten wie interne,

[2]) und Parapräparate, soweit ich sie untersucht, grössere Exponenten als Metapräparate.

[3]) Comptes rendus 69, 196.

[4]) Roscoe und Schorlemmer bezeichnen in ihrem „Ausführlichen Lehrbuch der Chemie“ die Säure als „unterschweflige Säure“, indem sie für die letztere den Namen „Thioschwefelsäure“, für ihre Salze die Bezeichnung „Thiosulfat“ ausschliesslich benutzen. Obgleich R. v. Wagner (Dingl. pol. J. 225, 388) diese Neuerung lebhaft unterstützt und sie auch von theoretischem Gesichtspunkt aus geeigneter erscheinen mag, ziehe ich doch vor, zur Vermeidung der sonst resultirenden zahllosen Verwechslungen die Schützenberger'sche Bezeichnung beizubehalten.

durch Alkohol vollständiger entfernt wird. Aus der abgegossenen alkoholischen Lösung krystallisirt aldann nach kurzem Stehen ein weisses Salz aus, dessen Lösung Indigocarmin sofort entfärbt, die Salze der edlen Metalle direkt reducirt, aus Kupfersulfat Wasserstoffkupfer resp. Schwefelkupfer fällt u. s. w., und welches sich in feuchtem Zustande rapid unter Wärmeentwickelung an der Luft oxydirt, trocken hingegen fast luftbeständig sein soll.

Das erhaltene Salz soll nach Schützenberger fast reines hydroschwefligsaures Natron sein, welches durch nochmaliges Lösen in wenig Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol leicht rein erhalten werden könne. Es besitze dann die Formel:

$$SO_2HNa$$

und verwandle sich durch Oxydation an der Luft in reines saures schwefligsaures Natron, während es in seinen Lösungen allmälig unter Wasseraustritt in unterschwefligsaures Natron übergehe ($2SO_2HNa = S_2O_3Na_2 + H_2O$).

Analytische Belege zu dieser Formulirung sind nicht veröffentlicht worden; nur die eine Angabe findet sich in Schützenberger's Abhandlung, dass das Entfärbungsvermögen der Lösung gegen Chamäleon nach dem Behandeln mit Zink $\frac{1}{3}$mal so gross als vorher sei. Für die Reaktion wird daher die Gleichung aufgestellt:

$$Zn + 3NaHSO_3 = NaHSO_2 + ZnSO_3 + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Auch von einem neutralen Salz Na_2SO_2 ist in späteren Mittheilungen Schützenberger's ohne nähere Angaben mehrfach die Rede.

Ich habe mich nun seit längerer Zeit mit dem hydroschwefligsauren Natron beschäftigt und dasselbe in reinem Zustande darzustellen gesucht, wozu mich besonders die Hoffnung bestimmte, es möge sich der mehrfach vermuthete Zusammenhang der hydroschwefligen Säure SO_2H_2 mit den Sulfinsäuren RSO_2H und den Sulfonen R_2SO_2 resp. $RR'SO_2$ durch Behandeln des Salzes mit Jodäthyl oder entsprechenden Verbindungen experimentell nachweisen lassen. Dahin zielende Versuche, über die hier noch nicht berichtet werden soll, erlitten eine unerwartete Störung dadurch, dass es mir nicht gelang, reines Natriumhydrosulfit oder ein annähernd reines Salz darzustellen. Die bis jetzt dargestellten Präparate enthielten neben etwa 10 bis 20 Procent Hydrosulfit noch beträchtliche, wechselnde Mengen von schwefelsaurem, schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron und Zinkoxyd. Ueber die einschlägigen Versuche soll ausführlicher mit den analytischen Belegen bald berichtet werden. Aus ihnen geht unter Anderem hervor:

1) Dass das Zusammengesetztsein des Hydrosulfits nach der Formel SO_2NaH (oder SO_2Na_2) noch nicht nachgewiesen ist.

2) Dass aber der Schwefel in der hydroschwefligen Säure wirklich in der durch die Formel SO_2H_2 ($= SO + H_2O$) ausgedrückten

Oxydationsstufe (mithin in derselben, wie die unterschweflige Säure und die Pentathionsäure) enthalten ist. Es soll daher in dieser Mittheilung die Formel SO_2H_2 vorläufig beibehalten werden.

In der Technik hat die rohe Lösung des Natriumhydrosulfits bereits Verwendung gefunden [z. B. in der Indigofärberei[1])]; ferner dient sie mehrfach zu analytischen Bestimmungen. Auf der Reduktion des Indigocarmins beruht die von M. A. Müller[2]) vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Indigos, ferner die von P. Schützenberger und Ch. Risler[3]) eingeführte, von F. Tiemann und Preusse[4]) weiter ausgearbeitete Methode zur Ermittelung der Menge des in Wasser gelösten freien Sauerstoffs. [Kupferoxydsalze werden durch hydroschwefligsaures Natron in ammoniakalischer Lösung zunächst zu Oxydulsalzen (bei weiterem Zusatz von Hydrosulfit zu Wasserstoffkupfer resp. Schwefelkupfer) reducirt; die genannten Forscher stellen daher den Gehalt der Hydrosulfitlösung durch Titrirung derselben mit einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Kupfersulfatlösung fest. Auch zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers (in seinen Oxydsalzen) kann das hydroschwefligsaure Natron nach Schützenberger verwendet werden.

Bei der für die oben angedeuteten Versuche häufig erforderlichen Festsellung des Procentgehalts einer Lösung oder eines Salzgemisches an hydroschwefligsaurem Natron bediente ich mich ebenfalls dieser Methode der Titration mittelst ammoniakalischer Kupferlösung. Die Zulässigkeit derselben schien indessen sehr in Frage gestellt, weil ich fand, dass die nach z. B. Schützenberger bereiteten Hydrosulfitlösungen [aus z. B. je 4—6 g $NaHSO_3$, Zn, $Ca(OH)_2$ Filtriren und Verdünnen auf 1 Liter dargestellt] nach meinen Erfahrungen relativ sehr bedeutende Mengen Sulfit und Hyposulfit enthalten, letztere Salze aber bekanntlich beide auf Kupferoxydsalze auch reducirend einwirken.

Hier zeigte sich nun, dass allerdings der Zusatz von viel überschüssigem schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salz den Gehalt der Kupferlösung an Oxydsalz bedeutend herabsetzt, resp. völlige Reduktion herbeiführt. Unter den Verhältnissen aber, die bei der Titration in Betracht kommen, tritt eine solche störende Wirkung nicht hervor, weil die Einwirkungsdauer der Salze zu kurz und der zur Reduktion erforderliche, grosse Ueberschuss an diesen nicht vor-

---

[1]) Vgl. Bull. soc. chim. XX, 7.
[2]) Bull. d. l. soc. ind. de Mulhouse, 1874, 82.
[3]) Bull. soc. chim. XIX, 152; XX, 145; Ann. chim. phys. XX, 351.
[4]) Diese Berichte XII, 1768.

handen ist, endlich, weil zunächst das Hydrosulfit reducirend wirkt. 15 ccm. einer Kupfersulfatammoniaklösung (5.6682 g $CuSO_4+5H_2O$ im Liter enthaltend) wurden von 9.7 ccm einer Hydrosulfitlösung bei Titrirung in Wasserstoffathmosphäre entfärbt.[1]) Nach vorherigem Zusatz von 5 ccm Natriumhyposulfitlösung (12.1 g krystillirtes Salz im Liter enthaltend) trat die Entfärbung durch 9.55 ccm, nach vorherigem Zufügen von 5 ccm einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron (3.4 g im Liter) trat sie durch 9.45 ccm ein[2]). Der Einfluss ist ganz unbeträchtlich und liegt fast innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze; bei wirklich eingetretener Reduktion würden die 5 ccm von[1]) 10.65 ccm von[2]) 28.5 ccm Kupferlösung entfärbt haben. Es kann um so mehr angenommen werden, dass bei der Titration des Hydrosulfits die Gegenwart von Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ nicht stört, weil hier diese Substanzen erst gleichzeitig mit dem Hydrosulfit einfliessen und also nicht schon vor diesem reducirend wirken können, wie letzteres bei den mitgetheilten Versuchen noch möglich war. Aber ein anderer Umstand war bisher geeignet, die auf die Hydrosulfittitration mittelst Kupferlösung begründeten Resultate minder correkt zu machen: Die Schwierigkeit, die Endreaktion scharf zu erkennen. Nach Tiemann und Preusse soll man die Hydrosulfitlösung zur Kupferlösung in Wasserstoffathmosphäre bis zur völligen Entfärbung, d. h. bis zur gänzlichen Reduktion des Oxydsalzes zu Oxydulsalz hinzufliessen lassen[3]). Der Endpunkt soll deutlich erkennbar sein. Nach einer anderen Angabe[4]) soll das Auftreten einer leichten gelben Färbung (Beginn der Ausscheidung von Kupfer, resp. Wasserstoffkupfer) die Endreaktion gut erkennen lassen; zur Erreichung dieses Punktes seien nach vollendeter Entfärbung nur 0.1 bis 0.2 ccm Hydrosulfitlösung erforderlich.

Es gelang mir indess auf diese Weise nicht, übereinstimmende Resultate zu erzielen, weil der Endpunkt der Reaktion, die totale Entfärbung, schwer zu erkennen war und die gelbliche Färbung zuweilen erst bei offenbarem Ueberschuss des Hydrosulfits hervortrat. Auch Goppelsröder[5]) fand bei einer Kritik der Müller'schen[6]) Indigotitrationsmethode, dass die Hydrosulfitmengen, welche zur Entfärbung von 20 ccm der Kupferlösung verbraucht wurden, um bis zu

---

[1]) Ueber die Art der Ausführung vgl. unten.

[2]) Die betreffenden Lösungen wurden erst unmittelbar vor dem Titriren, nachdem die Titrirflasche schon ganz mit Wasserstoff gefüllt war, durch eine besondere den Zutritt von Luft ins Innere derselben ausschliessende Vorrichtung zur Kupferlösung hinzugegeben.

[3]) Diese Berichte XII, 1777.

[4]) Bull. soc. chim. XX, 145.

[5]) Bull. d. l. soc. ind. de Mulhouse 1873, 648.

[6]) l. c.

0.5 ccm und selbst 1.6 ccm, das ist um bis zu 4 pCt. und 15 pCt. von einander abwichen.

Es wurde daher von Goppelsröder[1]) vorgeschlagen, den Wirkungswerth des Hydrosulfits mit Kaliumpermanganat (welches es zu Schwefelsäure oxydirt) zu bestimmen. Die erhaltenen Zahlen stimmten dann gut untereinander.

F. Mohr[2]) und J. König und C. Krauch[3]) verwenden statt der Kupferlösung eine solche von Eisenammoniakalaun. Die durch etwas Rhodankalium roth gefärbte Lösung wird im Moment der Vollendung der Reduktion farblos.

Nachdem von mir gefunden ist, dass in der Hydrosulfitlösung neben dem Hydrosulfit selbst noch die mehrfach genannten Salze der zwei anderen oxydirbaren Säuren des Schwefels ($Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3) vorhanden sind, versteht es sich von selbst, dass die Anwendung von Permanganat zur Feststellung des Titers der Reduktionsflüssigkeit total falsche Zahlen geben muss. Darüber, wie weit Eisenammoniakalaun unter diesen Umständen brauchbar sein wird, müssen erst besondere Versuche entscheiden.

Bestimmung der Hydrosulfitlösungen mit ammoniakalischer Kupferlösung.

Es ist mir nun gelungen, die Titration des Hydrosulfits mittelst der Kupferlösung so zu modificiren, dass die Endreaktion scharf und bequem beobachtet werden kann. Man verfährt dazu in folgender Weise:

Der zur Titerstellung angewandte Apparat ist sehr ähnlich dem von Tiemann und Preusse verwendeten, die Anfertigung der Massflüssigkeiten dieselbe. Der Wasserstoff, [vorher durch eine U-förmige Eisenoxydul enthaltende Röhre geleitet[4])] tritt in eine 200 ccm fassende dreihalsige Flasche auf der einen Seite ein, auf der anderen Seite durch eine kurze unter dem Stopfen mündende und wieder abwärts gebogene Röhre wieder aus, welche bis auf den Boden eines kleinen, durch die Röhre selbst fest mit dem Apparat verbundenen und mit etwas Wasser gefüllten Reagensgläschens reicht. Durch die mittlere Tubulatur der Flasche geht ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen, in welchem zwei unten verengte und scharf schliessende Glasröhrchen befestigt sind. Diese stehen mit zwei Buretten durch 2 cm lange und mit Glasstabquetschhähnen versehene Schläuche in Verbindung. Das

---

[1]) l. c.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 12, 188.
[3]) Daselbst 19, 271.
[4]) Man füllt mit concentrirter Eisenvitriollösung getränkten Bimstein ein und spült gewissermassen mit etwas concentrirter Natronlauge nach.

Gefäss wird so leicht beweglich und gestattet den Inhalt zu schütteln. Die eine Bürette ist mit etwas verdünnter Indigcarminlösung (Concentration nach Tiemann und Preusse), die andere mit der Hydrosulfitlösung gefüllt. Letztere Bürette ist oben mit einem zur Gasleitung führenden Schlauch verbunden, und eine unten seitlich angesetzte Röhre gestattet das bequeme Nachfüllen neuer Hydrosulfitlösung aus einer auch ihrerseits mit der Gasleitung in Verbindung gesetzten Vorrathsflasche. Das verwendete Gas muss erst eine Eisenoxydul-Bimsteinröhre passiren.

Man legt nun 15 oder 25 ccm Kupferlösung vor, setzt den mittleren Stopfen auf, füllt die Flasche mit Wasserstoff und lässt dann nicht zu schnell Hydrosulfitlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit kaum mehr blau erscheint. Jetzt setzt man aus der anderen Bürette einen oder einige Tropfen Indigolösung hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich wieder schmutzig-blau (nicht reinblau, besonders in starker alkolischer Lösung) und bei weiterem Zusatz von Hydrosulfit schlägt diese Färbung plötzlich und scharf durch einen einzigen Tropfen in ein reines Hellgelb um, indem Indigoweiss entsteht. Eine Trübung oder Abscheidung irgend welcher Art tritt nicht ein[1]).

Die Uebereinstimmung der so erhaltenen Zahlen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung, die sich auf eine Anzahl verschiedener Hydrosulfitlösungen bezieht:

a)	25 ccm	Kupferlösung	erforderten	6.80, 6.83, 6.96 ccm; Mittel 6.86.
b)	25 -	-	-	2.7, 2,65, 2.6 ccm; Mittel 2.65.
c)	25 -	-	-	15.0, 15.05 ccm; Mittel 15.02.
d)	50 -	-	-	9.50, 9.70 ccm; Mittel 9.60.
e)	25 -	-	-	62.68, 26.45 ccm; Mittel 26.56.
f)	18 -	-	-	10.91, 11.0, 10.8, 10.9 ccm; Mittel 10.90.
g)	20 -	-	-	6.62, 6.75 ccm; Mittel 6.68.
h)	15 -	-	-	5.26, 5.15, 5.26 ccm; Mittel 5.22.

Verwendet man eine Lösung von 4.5346 g krystallisirten Kupfersulfats im Liter, so entspricht jeder ccm, mg Hydrosulfit, als Na_2SO_2 berechnet. Oder: Von einer Lösung, die 5.196 g $CuSO_4 + 5H_2O$ im Liter enthält, entsprechen je 3 ccm einem mg Schwefel, der in Form von Hydrosulfit vorhanden ist.

Die mitgetheilte Vervollkommnung der Hydrosulfittiterstellung dürfte für alle dies Reagens erfordernden Bestimmungsmethoden, be-

---

[1]) Nur bei Anwendung concentrirterer Hydrosulfitlösungen wurde die Ausscheidung reducirten Kupfers (Kupferhydrürs?) bereits vor Vollendung der Entfärbung beobachtet.

sonders für die des Kupfers auf volumetrischem Weg und die des im Wasser gelösten Sauerstoffs [1]) die Erzielung genauerer Resultate als seither ermöglichen. —

539. A. Bernthsen und A. Drews: Ueber die Titerstellung des Hydrosulfits mitelst Indigcarmin, und die quantitative Bestimmung des Indigos mittelst Hydrosulfit.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Titrirung des hydroschwefligsauren Natrons kann man statt der ammoniakalischen Kupferlösung auch eine verdünnte Indigcarminlösung anwenden. Dieselbe wird durch Hydrosulfit „entfärbt", d. h. die dunkelblaue Farbe geht in ein mehr oder weniger reines Hellgelb über. Der Farbenübergang ist nach kurzer Uebung leicht deutlich zu erkennen; er vollzieht sich in annähernd neutralen Lösungen aus Blau durch Grünlich in Gelb, in etwas alkalischen Lösungen durch einen violetten, dann rothen Farbenton hindurch. Dass bei dieser Reaktion das hydroschwefligsaure Natron quantitativ den Indigcarmin in indigweissdisulfosaures Natron verwandelt, ist schon von M. A. Müller[2]) festgestellt worden. Derselbe fand, dass zur Entfärbung zweier Moleküle Kupfersulfat dieselbe Menge Hydrosulfitlösung erforderlich ist, wie zur Ueberführung eines Moleküls Indigodisulfosäure in die entsprechende Leukoverbindung. Wir haben diese Angabe (unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens) bestätigt gefunden.

Den Gehalt der anzuwendenden Indigolösung (aus 100 g käuflicher Indigopaste und 2 L Wasser zu bereiten) bestimmt man am bequemsten mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Gehalt. Erfordern z. B. 20.41 ccm Indigo 13.3 ccm einer Hydrosulfitlösung, von welcher 35.75 ccm 20 ccm Kupferlösung entfärben (4.5346 g $CuSO_4 + 5\,aq$ in 1 L), so entspricht 1 ccm Indigolösung 0.456 mg Hydrosulfit, falls für dieses die Formel SO_2Na_2 angenommen wird.

[1]) Vielleicht sind die noch neuerdings von J. König und C. Krauch [Zeitschrift f. analyt. Chemie 19, 259] mit Hydrosulfit erhaltenen Sauerstoffmengen im Wasser deshalb so abweichend von den nach Bunsen oder Mohr gefundenen (vgl. Tiemann und Preusse, l. c.), weil die oben mitgetheilte Indication zur Feststellung der Hydrosulfitlösung fehlte. Entgegen ihren Ausführungen über die Wirkung freien Sauerstoffs auf Hydrosulfit ist darauf hinzuweisen, dass Schützenberger selbst bereits gezeigt hat, unter welchen Bedingungen die störende Bildung von H_2O_2 vermieden wird, und dass die Vorschriften von Tiemann und Preusse diesen Bedingungen (alkalische Lösung und 40° Wärme) genügen. Ob aber Sauerstoff die schweflige Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von hydroschwefliger Säure ganz unangegriffen lässt und nur letztere oxydirt, erscheint mir eher zweifelhaft.

[2]) l. c.

Man kann aber auch 1.191 g getrockneten chemisch reinen Indigotins[1]) in möglichst wenig Schwefelsäure lösen, mit Na_2CO_3 neutralisiren und auf 1 L verdünnen. Je 2 ccm dieser Lösung entsprechen 1 m Hydrosulfit, als Na_2SO_3 berechnet. Diese Art der Bereitung der Indiglösung ist nur darum etwas unbequem, weil bei Anwendung von wenig Schwefelsäure leicht etwas Indigo unsulfurirt bleibt, oder die schwerlösliche Monosulfosäure bildet, während bei Anwesenheit von mehr Schwefelsäure das durch die Neutralisation entstehende Natriumsulfat [des Indigcarmins] die theilweise Ausscheidung verursacht.

In Bezug auf die Details der Ausführung der Titration können wir verweisen auf die citirte Abhandlung von Tiemann und Preusse über die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs; der von uns angewandte Apparat ist derselbe wie der zur oben beschriebenen Kupfertitration dienende, und die Operation wird unter Vorlegung von 30—40 ccm frisch ausgekochten Wassers bei einer Temperatur von 40° in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Man kann mehrere Bestimmungen hintereinander ohne Erneuerung des Wassers ausführen, und die von König und Krauch[2]) vorgeschlagene Modifikation des Verfahrens erspart das immerhin lästige Ausleeren der Woulff'schen Flasche und das neue Füllen derselben mit Wasserstoff.

In Anbetracht des Umstandes, dass keine der bis jetzt vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden der käuflichen Indigosorten völlig befriedigende Resultate gegeben hat, haben wir die Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode mittelst Natriumhydrosulfit einer erneuten Prüfung unterworfen.

Die grosse Unsicherheit der Oxydationsmethoden beruht bekanntlich auf der Ungewissheit, wie sich das Oxydationsmittel (z. B. Kaliumpermanganat) gegen die dem rohen Indigo beigemengten organischen Substanzen verhält. Eine ähnliche Ungewissheit herrscht natürlich auch bei der Reduktionsmethode mittelst Hydrosulfit. Wir untersuchten nun 3 Indigosorten (a, b, c) in der Weise, dass zuerst sulfurirt und der Indigogehalt nach der Menge verbrauchten Hydrosulfits berechnet wurde, alsdann durch Wolle die betr. Lösungen ausgefärbt, und die restirenden Laugen wieder mit Hydrosulfit titrirt wurden. c zeigte 71.7 pCt., b 97.5 pCt. Indigo, a war wegen bei-

---

[1]) Wir verdankten der Güte des Herrn Friedländer die zu obigen Versuchen verwendete Probe reinen Indigotins, durch welche die bewundernswerthe Baeyer'sche Synthese aus Nitrophenylpropiolsäure dargestellt worden war.

[2]) Dieselben setzen in die seitlichen Gummipfropfen, welche die Wasserstoffröhren in sich schliessen, den bereits von Tiemann und Preusse vorgeschlagenen Scheidetrichter (zum Zufliessen neuer Flüssigkeit) und sodann eine als Heber fungirende gebogene Glasröhre ein, welche das Ausleeren des Apparats gestattet, ohne Luft in denselben eintreten zu lassen.

gemengter dunkler, nicht sich durch Hydrosulfit entfärbender Farbstoffe, die die Endreaktion verhüllten, nur ganz annähernd zu bestimmen. Mit den ausgefärbten, zugehörigen Laugen, die bei c und b schwach gelblich, bei a aber rothbraun aussahen, wurde verfahren gerade so, wie wenn man in ihnen die Menge gelösten Sauerstoffs hätte bestimmen wollen (Apparat von Tiemann). Die Wirkung dieser Laugen auf Hydrosulfit war in allen drei Fällen eine so geringe, dass sie im Verhältniss zur Gesammtmenge des für ein Volum ursprünglicher Lösung nöthigen Hydrosulfits gar nicht in Betracht kam. Beimengungen, die nicht Farbstoffe sind, kommen bei der Hydrosulfitwirkung also nicht als Fehlerquellen in Betracht.

Da die beim Titriren resultirenden Indigweisslösungen (bei gleicher Concentration) um so dunkler aussehen, je unreiner der Indigo ist, so scheint das Hydrosulfit auf die anderen Farbstoffe, die denselben begleiten, allerdings möglicherweise ohne Einfluss zu sein. Die Methode der Titrirung mittelst Hydrosulfit giebt also vielleicht den wahren Indigotingehalt des Indigos genau an.

Aber man braucht nur eine Vergleichung der ausgefärbten Wollproben anzustellen, um zu erkennen, wie sehr die dem Indigotin im käuflichen Produkt beigemengten anderen Farbstoffe die Qualität der erzeugten Färbung beeinflussen.

Es bleibt mithin immer noch die in der Technik übliche Werthbestimmung des Indigos, welche das Fabrikationsverfahren und das Ausfärben möglichst genau im Kleinen nachahmt und die Güte der gefärbten Produkte vergleicht, die einzige zu sicheren Resultaten führende Methode.

Sobald man es hingegen mit homogenem Farbstoff zu thun haben wird, welcher nur durch Nichtfarbstoffe (Schwerspath, Stärke etc.) verunreinigt ist, dürfte sich die Bestimmung mittelst Hydrosulfit empfehlen; und besonders verdienen weitere Untersuchungen über ihre Anwendbarkeit angestellt zu werden für manche Anilinfarben, die von der Technik homogen geliefert werden und mit dem Hydrosulfit Leukoverbindungen erzeugen.

---

540. Ad. Claus u. Kemperdick: Aethylderivate des Cinchonins [1]).

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

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

Das Ausgangsmaterial zu unseren Untersuchungen, das bekannte:

Jodäthylcinchonin wird am bequemsten durch Kochen der alkoholischen Lösung des Cinchonins in einem offenen, mit Rückflusskühler verbundenen Kolben unter allmäligem Zusatz der entsprechenden Menge Jodäthyl dargestellt. Wenn man dabei die Einwirkung des Lichtes möglichst ausschliesst, so erhält man die Verbindung nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche krystallwasserfrei sind und bei etwa 260° C. sich unter starkem Aufschwellen zersetzen und dann zu einem braunen Oel schmelzen. Die Zersetzung der Verbindung durch Kalihydrat unter Entziehung von Jodwasserstoff geht im Ganzen nicht so schwer vor sich, wie wir anfangs vermutheten, und es bedarf dazu auch nicht gerade einer sehr concentrirten Lauge (allerdings bei grösserer Verdünnung längerer Zeit); allein trotz der in der mannigfaltigsten Weise abgeänderten Versuche ist es uns nicht gelungen, die Umsetzung so zu leiten, dass die äthylirte Base (wie das z. B. beim Methylcinchonin leicht gelingt) dabei direkt in fester, krystallisirter Form erhalten wurde. Es ist eine wie schon sonst so auch bei diesen Untersuchungen von mir wiederholt gemachte Beobachtung, dass die Addition von Methylhalogenüren bei weitem leichter erfolgt, als die der entsprechenden Aethylverbindungen: Und dem-

[1]) Das zu diesen, wie zu den, in den folgenden Mittheilungen beschriebenen, Versuchen dienende Cinchonin war aus der Braunschweiger Chininfabrik bezogen und zeigte nach verschiedenem Umkrystallisiren und sonstigem Reinigen in den zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Sendungen den constanten Schmelzpunkt 258° C. resp. 254° C. Die Analysen des freien Alkaloïds sowohl, wie fast aller, von uns dargestellten Derivate führen merkwürdiger Weise zu Zahlen, die am besten auf eine, zwischen den beiden streitigen Formeln: $C_{19}H_{22}N_2O$. $C_{20}H_{24}N_2O$ liegende Zusammensetzung oder die Summen dieser beiden Formeln stimmen:

	Gefunden			Berechnet für C_{19}	Berechnet für C_{20}	
C	77.61	77.81	77.63	77.55	77.92	pCt.
H	7.54	7.54	7.7	7.48	7.79	-
N	9.27	9.27	—	9.52	9.09	-

Nur bei einer der letzten Sendungen ergab das gereinigte Alkaloid den constanten, nicht mehr zu verändernden Schmelzpunkt 257° C., während die analytischen Resultate der, mit diesem Präparate dargestellten, Derivate kaum einen nennenswerthen Unterschied — vielleicht der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O$ etwas näher liegende Zahlen — ergaben. Nach meinen Erfahrungen halte ich die Frage nach der Zusammensetzung des Cinchonins auch durch die neuesten, mir soeben im Separatabdruck zugekommenen, Mittheilungen des Hrn. O. Hesse (Lieb. Ann. 205, 211) nicht für erledigt, und behalte deshalb die alte Formel: $C_{20}H_{24}N_2O$ vor der Hand noch bei.

gegenüber ist es eine gewiss auffallende Thatsache, die ich aber nicht nur an den Verbindungen der Chinaalkaloïde zu beobachten Gelegenheit hatte, dass nun gerade die ersteren, die Methyl führenden Additionsprodukte durch Kali weit leichter angegriffen und zersetzt werden, als die analogen Aethylderivate. Diesen Umstand, der verhältnissmässig schwereren Zersetzbarkeit des Jodäthylcinchonins durch Kali schreibe ich es zu, dass in Folge des längeren Kochens mit Kali die neu entstehende Base, das Aethylcinchonin seine Krystallisationsfähigkeit bis zu einem gewissen Grad eingebüsst hat, wie es ja längst bekannt ist, dass alle Chinaalkaloïde durch bestimmte Behandlungsweisen in unkrystallinische Modificationen übergehen. Wenn man nach beendigter Einwirkung des Kalis das auf der Lauge schwimmende Oel mit Aether aufnimmt und die entwässerte ätherische Lösung eindunsten lässt, so hinterbleibt in allen Fällen das Aethylcinchonin als ein mehr oder weniger dunkelrothes Oel, das durch starkes Abkühlen wohl die Consistenz eines weichen Harzes annimmt, aus dem sich aber erst nach Monate langem Stehen Krystalle abzuscheiden beginnen, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, die ganze Masse in den krystallinischen Zustand übergeführt zu erhalten. Die Krystalle wurden mit wenig kaltem Alkohol und Aether abgespühlt und dann zwischen Fliesspapier getrocknet: Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 49 — 50° C. zu einem gelben Oel, das auch erst nach längerem Stehen allmälig wieder krystallinisch erstarrt. Die Verbrennung ergab

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$	$C_{20}H_{23}(C_2H_5)N_2N$
C	78.10	78.02	78.34 pCt.
H	8.73	8.36	8.61 -

Die Salze, theils aus den Krystallen, theils aus dem Oel direkt dargestellt, sind ungemein löslich und zerfliesslich: ihre wässrigen Lösungen dampfen zu meist schwach gelbgefärbten Syrupen ein, in denen sich erst nach sehr langem Stehen Spuren von Krystallbildungen erkennen lassen.

Das Platindoppelsalz fällt aus der neutralen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid als schön gelber, aus mikroskopisch kleinen Blättchen bestehender Niederschlag aus, der in freien Säuren leicht löslich ist und beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung einer braunrothen, harzartigen Masse, die sich an den Gefässwänden ansetzt, und unter Bildung einer gelben Lösung, aus der sich beim Erkalten ein helles Pulver niederschlägt, Zersetzung erleidet. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, von denen das eine beim Trocknen auf 100 — 105° C., das zweite aber erst bei 150° C. entweicht. Das lufttrockne Salz verlor bei 105° C. = 2.54 pCt.; bei 150° C. = 5.28 pCt. H_2O; die bei 150° C. getrocknete Substanz gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{23}(C_2H_5)N_2O \cdot 2HCl + PtCl_4$	Berechnet für $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O \cdot 2HCl + PtCl_4$
C	34.63	35.20	34.20 pCt.
H	4.10	4.13	3.94 -
Pt	26.69	26.40	26.90 -

Das Golddoppelsalz fällt aus der neutralen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Goldchlorid als ein prachtvoll gelber, aus feinen Schüppchen bestehender Niederschlag, der aber sehr unbeständig ist, im Licht sofort Gold ausscheidet und schon unter 100°C. schmilzt.

Auch als das reine Platindoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und nach dem Abfiltriren des Schwefelplatins aus dem salzsauren Salz durch Ammoniak das Aethylcinchonin abgeschieden wurde, konnte dasselbe nicht direkt in krystallisirter Form erhalten werden, sondern blieb aus allen angewandten Lösungsmitteln: Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. immer als Oel zurück.

Mit Jodäthyl vereinigt sich das Aethylcinchonin leicht zu einer krystallisirenden Verbindung: Schon wenn man die ölförmige Base in überschüssigem Jodäthyl auflöst und dieses Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, ist nach Verlauf von 10 — 12 Tagen die Ausscheidung von Krystallen erfolgt: Schneller (nach 3—4 Stunden) erfolgt die Entstehung der Verbindung beim Erhitzen des Gemisches im zugeschmolzenen Rohr auf die Temperatur des Wasserbades. Die neue Verbindung:

Das Jodäthyläthylcinchonin: $C_{20}H_{23}(C_2H_5)N_2O \cdot C_2H_5J$, krystallisirt aus Wasser oder Weingeist dem Jodäthylcinchonin sehr ähnlich, in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei etwa 242° C. unter Zersetzung und Bräunung zu schmelzen beginnen. Die Analysen ergaben:

C	58.12	58.42 pCt.
H	7.02	6.89 -
J	25.47	25.76 -

Durch Kochen mit Kalilauge wird auch diese Jodäthylverbindung unter Abspaltung von Jodwasserstoff zersetzt und es entsteht dabei eine neue, in Aether leicht lösliche, in Wasser unlösliche Base, die, dem Aethylcinchonin sehr ähnlich, voraussichtlich ein Diäthylcinchonin sein wird: Von besonderem Interesse wird es bei der bevorstehenden Untersuchung dieser Base sein, in welcher Beziehung dieselbe zu einer anderen, aus dem gleich zu beschreibenden Dijodäthylcinchonin durch Verseifung mit Kali entstehenden, Base von wahrscheinlich der gleichen Zusammensetzung steht.

Di-Jodäthylcinchonidin: $C_{20}H_{24}N_2O \cdot (C_2H_5J)_2$, entsteht durch Erhitzen der Monojodäthylverbindung mit einem Mol. Jodäthyl

im geschlossenen Rohr auf 150° C., oder auch fast ebenso leicht aus dem Cinchonin direct, wenn man dasselbe mit etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl 12 — 14 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° C. erhitzt, die Verbindung ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in grossen, tief dunkelgelben, prismatischen Krystallen, die ein Mol. Krystallwasser enthalten: Beim Erhitzen fängt sie gegen 264° C. an zu schmelzen, indem sie sich unter Schwärzung zersetzt und zu ihrem 20—30fachen Volumen aufschwillt. Von der Monojodäthylverbindung ist sie leicht zu trennen, da sie in Wasser leichter, in Alkohol dagegen schwerer löslich ist, als diese. Bis auf 150° C. erhitzt, verloren die Krystalle in 2 Bestimmungen: 1) 3.02 pCt.; 2) 2.96 pCt. H_2O. Und die so getrocknete Substanz ergab bei 2 Analysen:

C	45.90	45.81 pCt.
H	5.35	5.44 -
J	40.60	— -

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O \cdot (C_2H_5J)_2$	$C_{19}H_{22}N_2O \cdot (C_2H_5J)_2$
C	46.45	45.55 pCt.
H	5.48	5.28 -
J	40.97	41.91 -

Durch längeres Kochen mit Kalilauge wird aus dem Dijodäthylcinchonin, wie schon oben erwähnt, eine jodfreie, in Aether leicht lösliche Base in Form eines rothbraunen Harzes erhalten, das bis jetzt nicht in krystallinischen Zustand gebracht werden konnte. Allein auch schon in der Kälte wird aus der wässrigen Lösung der Dijodäthylverbindung durch Kali und ebenso durch Ammoniak bei längerem Stehen ein jodfreier, in Aether leicht löslicher Körper von basischen Eigenschaften abgeschieden. Auf diese letztere Reaktion, deren weitere Verfolgung für die Cinchoninderivate Hr. Schenk übernommen hat, bin ich durch eine, in Gemeinschaft mit Hrn. Ulrich ausgeführte Untersuchung über Additionsprodukte des Cinchonidins mit verschiedenen Alkyljodiden aufmerksam geworden. Wir hatten nämlich gefunden, dass je nach der Reihenfolge, in der Jodmethyl und Jodäthyl zu Cinchonidin addirt werden, zwei isomere Verbindungen von der Formel: $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$ entstehen; hatten dann aber beobachtet, dass bei der Darstellung solcher Verbindungen in grösserem Maassstab unter Umständen nicht die gewünschten Körper, sondern jodwasserstoffsaure Salze des Monojodalkylcinchonidins erhalten werden. Verbindungen der letzteren Art, wie z. B. das von uns näher untersuchte jodwasserstoffsaure Jodmethylcinchonidin: $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J \cdot HJ$, sind leicht daran zu erkennen, dass ihre intensiv gelben Lösungen durch Zusatz von Ammoniak sofort entärbt werden und die farblosen

Nadeln der einfachen Jodalkylverbindungen ausscheiden. Diese Prüfung auf das Vorhandensein von jodwasserstoffsauren Salzen musste natürlich öfters mit den Lösungen von Dijodalkylcinchonidinen vorgenommen werden und dabei zeigte es sich dann, dass wenn solche Lösungen nach dem Versetzen mit Ammoniak stehen bleiben, nach etwa 12 — 14 Stunden in ihnen dicke Niederschläge entstehen. Ich möchte gleich hinzufügen, dass diese Niederschläge zwei verschiedene Basen zu enthalten scheinen, die sich durch Aether trennen lassen, und dass beim Zerreiben der Dijodalkylverbindungen mit wenig Silberoxyd die eine, in Aether leicht lösliche und jodfreie Base ebenfalls gebildet wird, dass also unter diesen Umständen durch Silberoxyd, obgleich dem Molekül alles Jod entzogen wird, gar kein Ammoniumoxydhydrat entsteht, sondern dass dieses erst dem Vorhandensein einer grösseren Menge von Silberoxyd (durch Oxydation?) seine Entstehung verdankt: Bei Anwendung eines Ueberschusses von Silberoxyd von vornherein, namentlich wenn man zu ihm allmälig in kleinen Portionen die Dijodalkylverbindung einträgt, erhält man nur in Wasser zerfliessliches, in Aether unlösliches, Ammoniumoxydhydrat. Natürlich wird die nähere Untersuchung dieser höchst auffallenden Reaktionen auch auf die anderen Chinaalkaloïde ausgedehnt.

---

541. Ad. Claus und H. Müller. Methylderivate des Cinchonins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung des Methylcinchonins sind wir hauptsächlich von Brommethylcinchonin ausgegangen, da wir bei vorläufigen Versuchen fanden, dass diese Verbindung leichter und glatter als die Jodmethylverbindung[1]) durch Kali zersetzt wird. — Wir haben das Brommethylcinchonin direkt dargestellt, indem wir in eine abgekühlte Lösung von 60 g Cinchonin in 1 L abs. Alkohol 20 g Brommethyl einleiteten und die Mischung in gut geschlossener Flasche bei mittlerer Temperatur sich selbst überliessen: Nach 1—$1^1/_2$ Tagen ist die Addition beendet. — Durch Abdestilliren des Alkohols und Umkrystallisiren aus Wasser wird die Verbindung rein erhalten in grossen, vierflächigen, oft zu treppenförmigen Gruppen aneinandergelagerten, meist schwach gelb gefärbten, Krystallen. — Sie ist in kochendem

[1]) Das reine in weissen, wasserfreien Nadeln krystallisirende Jodmethylcinchonin schmilzt bei 254° C. unter Zersetzung und starker Ausdehnung.

Wasser nicht sehr leicht löslich, bildet aber beim schnellen Eindampfen leicht übersättigte Lösungen, aus denen sie sich dann als Oel abscheidet. — Die Krystalle verlieren bei 100° C. ein Molekül Wasser (gef. 4.6 pCt.), fangen bei 245° C. an sich dunkel zu färben, beginnen bei 265° C. zu schmelzen und sind bei 269° C. unter mässiger Ausdehnung zu einer fast schwarzen Masse geschmolzen. — Die Analyse der lufttrocknen Krystalle ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O.CH_3Br+H_2O$	$C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br+H_2O$
C	59.3	59.86	58.97 pCt.
H	7.41	6.89	6.63 -
Br	19.90	19.0 u. 4.2 pCt. H_2O	19.66 - u. 4.4 pCt. H_2O.

Versuche, durch Erhitzen des Brommethylcinchonins mit überschüssigem Brommethyl die Dibrommethylverbindung darzustellen, führten zu einem in Wasser ungemein löslichen Körper, der nur als dicke, syrupartige Flüssigkeit erhalten werden konnte. — Wir haben damals (die Versuche sind schon vor $1^1/_2$ Jahren gemacht worden) diese Substanz nicht näher untersucht: Nach meinen jetzigen Erfahrungen über andere Dibromalkyl- und Dichloralkylverbindungen der Chinabasen aber nehme ich keinen Anstand, sie als die gewünschte Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O\,(CH_3Br)_2$ anzusprechen: Sie wird bei Wiederholung des Versuches durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit Aether krystallisirt erhalten werden; und ähnlich wird es sich mit der Verbindung von Brommethylcinchonin mit Salzsäure verhalten, deren Untersuchung wir damals gleichfalls ausgesetzt haben. — Ich glaube auf diese Verbindungen soviel Gewicht legen zu müssen, um sie von Neuem zu untersuchen, und zwar deshalb, weil es mir wirklich eine Zeit lang so schien, als ob Additionsprodukte der Chinaalkaloïde mit 2 Mol. Halogenalkylen nur dann entständen, wenn Jod mit dabei wäre: Hätte sich dieses bewahrheitet — was jedoch nicht der Fall ist — so würden allerdings die Dijodalkylverbindungen in einem ganz anderen Licht erscheinen.

Die Ueberführung des Brommethylcinchonins in die methylirte Base gelingt auffallend leicht: Man braucht weder concentrirte Kalilauge dazu, noch einen grossen Ueberschuss von Kali, noch eine höhere Temperatur, als die des Wasserbades: der Unterschied, der sich hierin der Zersetzung des Jodäthylcinchonins gegenüber zeigt, ist wirklich ein auffallend grosser. So erhält man z. B. das Methylcinchonin sehr schön rein und direkt aus den ätherischen Lösungen in grossen Krystallen anschiessend, wenn 15 g Brommethylcinchonin und 3 g festes Kali in 500 g Wasser gelöst werden und diese Lösung 8 — 10 Stunden auf dem Wasserbad gekocht wird, während unter gleichen Umständen die Jodäthylverbindung so gut wie unangegriffen bleibt. In gleicher Weise erfolgt die Ver-

seifung der Brommethylverbindung leicht durch Kochen mit Barytlösung und selbst durch Ammoniaklösung, wenn diese im geschlossenen Rohr etwa bei 120—130° C. zur Anwendung gebracht wird.

Das Methylcinchonin ist in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in grossen, farblosen, am Licht schnell rosaroth werdenden, tafelförmigen Krystallen, die leider für die krystallographische Bestimmung zu unvollkommen ausfallen: Sie sind in Wasser ganz unlöslich und enthalten kein Krystallwasser, sie schmelzen bei 74° C. und scheinen durch längeres Erhitzen, wie auch durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge die Krystallisirfähigkeit zu verlieren. Die Salze des Methylcinchonins sind in Wasser leicht löslich und trocknen zu klebrigen, harzähnlichen Massen ein, aus denen bis jetzt keine Krystalle erhalten werden konnten. Die Analysen der krystallisirten Base ergaben:

C	77.97	78.15 pCt.
H	8.15	8.75 -

	Berechnet für $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O$	$C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$
C	78.26	77.92 pCt.
H	8.07	7.79 -

Das Platindoppelsalz ist ein schön hellgelbes Pulver, das im feuchten Zustand am Licht schnell braun wird, und in kaltem Wasser, namentlich wenn dasselbe etwas sauer ist, nicht unlöslich ist. Das über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Salz verliert bei 80° C. 1 Mol. Wasser, fängt bei 100° C. an sich zu zersetzen und ist bei 150° C. dunkelbraun. Krystallwasser wurde gefunden: 2.55 pCt. (berechnet: 2.24, resp. 2.39 pCt.). Die Analysen der bei 88° getrockneten Substanz ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4$	$C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4$
C	34.24	34.31	33.31 pCt.
H	4.64	3.81	3.61 -
Pt	26.83	26.88	27.40 -

Das Golddoppelsalz ist ein feines, gelbes Pulver, das sich im feuchten Zustand noch schneller, als das Platindoppelsalz, am Licht verändert. Die lufttrockne Verbindung schmilzt bei 93° C. und verliert bei 100° C. 1 Mol. Wasser (gefunden 1.74 pCt.) und zersetzt sich bei 140° C. vollkommen. Eine Goldbestimmung des bei 100° C. getrockneten Salzes, gab: 39.14 pCt. Au.

Berechnet für	$C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O.2HCl.2AuCl_3$	39.33 pCt. Au.
	$C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.2AuCl_3$	39.87 - -

Jodmethylmethylcinchonin: Jodmethyl und die eben beschriebene neue Base vereinigen sich unter so lebhafter Reaktion miteinander, dass wenn man das Gefäss, in welchem die beiden Körper zusammengebracht werden, nicht gut abkühlt, unter starker Erwärmung tiefergehende Zersetzung erfolgt, und eine schwarze, klebrige Masse entsteht, aus der die reine Verbindung nur schwierig zu gewinnen ist; am besten löst man Methylcinchonin und Jodmethyl im Verhältniss von 2 : 1 Gew.-Theil in einer reichlichen Menge absoluten Alkohol und lässt im gut verstopften Gefäss einen Tag bei mittlerer Temperatur stehen: Die ausgeschiedene Krystallmasse ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in glatten, meist zu warzenförmigen Aggregaten gruppirten, glänzenden Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, und unter Bräunung bei 201° C. ohne besondere Ausdehnung schmelzen.

Die Analysen ergaben:

C	56.49	56.30 pCt.
H	—	6.48 -
J	27.36	27.36 -

	Berechnet für $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O.CH_3J$	$C_{19}H_{21}(CH_3)NO_3.CH_3J$
C	56.90	56.00 pCt.
H	6.25	6.00 -
J	27.37	28.22 -

Mit anderen Halogenalkylen, wie Jodäthyl, Bromäthyl, Bromamyl geht die Vereinigung des Methylcinchonins nicht mit gleicher Leichtigkeit, sicher nicht beim Stehen der alkoholischen Lösung, vor sich; eingehendere Versuche sind noch auszuführen.

Dijodmethylcinchonin wird auf gleiche Weise, wie die analogen Dijodalkylverbindungen, leicht erhalten und krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in prachtvoll gelben, tafelförmigen, oder prismatischen Krystallen: Es löst sich leichter in Wasser, aber schwerer in Alkohol als die Monojodmethylverbindung: Es scheint 1 Mol. Wasser zu enthalten, das es aber zum Theil schon bei niederer Temperatur verliert; Es schmilzt unter Zersetzung und mässiger Ausdehnung bei 235° C., nachdem es schon bei 210° angefangen hat sich braun zu färben und bei 230° C. schwarz geworden ist. Die Analyse liess finden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O.(CH_3J)_2$	$C_{19}H_{22}N_2O.(CH_3J)_2$
C	43.76	44.60	43.60 pCt.
H	5.66	5.07	4.84 -
J	43.3	42.9	43.95 -

Dieselbe Verbindung wurde erhalten bei einem Versuche, durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Brommethylcinchonin mit überschüssigem Jodmethyl die gemischte Jodmethylbrommethylverbindung des Cinchonins darzustellen: Die erhaltenen Krystalle zeigten sich den oben beschriebenen in jeder Hinsicht gleich, erwiesen sich als bromfrei und ergaben bei der Analyse 43.2 pCt. J. Es ist also kein Zweifel, dass unter diesen Umständen alles Brom durch Jod eliminirt wurde.

Wir haben ferner auch unternommen, zu Brommethylcinchonin Bromäthyl, und andererseits zu Bromäthylcinchonin Brommethyl zu addiren, um die beiden Verbindungen auf ihre Verschiedenheit zu untersuchen; allein der erstere Versuch führte zu einer so wenig charakterisirten, nur nach langer Zeit und in äusserst geringer Menge krystallisirt zu erhaltenden Verbindung, dass vor der Hand von einer weiteren Verfolgung der Untersuchung in dieser Richtung Abstand genommen wurde: Ein Bromäthylbrommethylcinchonin war entschieden erhalten; denn die, bei 197° C. ziemlich unzersetzt schmelzenden, Krystalle ergaben bei der Brombestimmung einen Gehalt von 32 pCt. Brom (ber. 31.25 pCt. Br).

Auch die Darstellung eines Additionsprodaktes von 2 Mol. Jodmethyl zu dem Methylcinchonin gelingt nach vorläufigen Versuchen ohne allen Zweifel, und ich hoffe in nächster Zeit Bestimmteres über alle diese Verbindungen mittheilen zu können.

---

542. Ad. Claus und W. Treupel: Benzylderivate des Cinchonins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Benzylchlorid und Cinchonin wirken beim Kochen der alkoholischen Lösung molekularer Mengen (1 Gewichtsth.: 2 Gewichtsth.) nicht in einfach additioneller Weise auf einander ein, sondern neben einem tief dunkelrothen Farbstoff wird salzsaures Cinchonin und Cinchoninbenzylchlorid gebildet. Zur Reindarstellung der letzteren Verbindung kann man wesentlich nach 2 Methoden arbeiten: indem man 1) den nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebenen Krystallkuchen so lange mit kaltem Wasser auswäscht, als das ablaufende Filtrat mit Ammoniak noch einen Niederschlag von Cinchonin giebt; dabei geht alles salzsaure Cinchonin und der grösste Theil des Farbstoffs in Lösung, und aus dem Rückstand erhält man das Cinchoninbenzylchlorid durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein; oder indem man 2) den Krystallkuchen

in vielem heissen Wasser löst, mit Ammoniak das Cinchonin aus dieser Lösung fällt, sodann durch Kochen mit Thierkohle das Filtrat entfärbt und das Cinchoninbenzylchlorid durch fraktionirte Krystallisation vom Salmiak trennt. — In beiden Fällen erhält man gegen 70—80 pCt. des angewandten Cinchonins reines Cinchoninbenzylchlorid. Dasselbe ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Es krystallisirt aus beiden Lösungen in weissen, glänzenden Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 248° C. unter grosser Volumvermehrung und intensiver Rothfärbung schmelzen; die Analysen ergaben:

	I	II
C	74.35	74.32 pCt.
H	7.626	7.58 -
Cl	8.06	— -

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O$. C_7H_7Cl	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$. C_7H_7Cl
C	74.59	74.22 pCt.
H	7.13	6.89 -
Cl	8.14	8.41 -

Die wässrige Lösung des Cinchoninbenzylchlorids giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält. — Dieses Platindoppelsalz gab bei der Analyse: 1) 24.46, 2) 24.40 pCt. Pt (ber. 24.22, resp. 24.64 pC. Pt).

Beim Erhitzen des Cinchoninbenzylchlorids mit überschüssigem Benzylchlorid in alkoholischer Lösung wurde ein nicht krystallisirendes, in Wasser ungemein lösliches Produkt erhalten, das vor der Hand nicht näher untersucht ist, aber ohne Zweifel als die Dibenzylchloridverbindung des Cinchonins anzusprechen sein dürfte. —

Das Cinchoninbenzylchlorid wird durch Kalilauge im Ganzen ziemlich leicht zersetzt, und wenn man nicht zu concentrirte Kalilauge anwendet und nicht zu lange kocht, so erhält man aus der ätherischen Ausschüttelung der Reaktionsmasse das Benzylcinchonin direkt in fast reinen, weissen Krystallnadeln. In Wasser sind dieselben unlöslich, werden aber von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht aufgenommen und krystallisiren aus diesen Lösungsmitteln in schönen, grossen, glänzenden, farblosen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, bei 117° C. schmelzen, aber schon bei 120° C. unter Bräunung Zersetzung erleiden. Am Lichte färben sie sich schnell roth; die Analysen ergaben:

	I	II
C	80.82	80.87 pCt.
H	8.24	7.73 -

Der Kohlenstoffgehalt ist der Berechnung gegenüber (81.4 pCt., resp. 81.25 pCt.) etwas niedrig gefunden, doch mag das in der leichten Zersetzbarkeit der Base seine Erklärung finden. — Einfache Salze konnten nicht in krystallisirter Form erhalten werden. Ihre Lösungen dunsten alle zu Syrupen ein. — Das Platindoppelsalz wird als ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten und ist von der isomeren, oben beschriebenen Platinchloridverbindung des Cinchoninbenzylchlorids wesentlich verschieden. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die beim Erhitzen auf 155° C. entweichen. Gefunden 4.72 pCt. Wasser und 23.46 und 23.42 pCt. Platin in der wasserhaltigen Substanz (ber. 4.26 pCt. H_2O und 23.21 pCt. Pt resp. 4.33 pCt. H_2O und 23.6 pCt. Pt). Die bei 155° C. getrocknete Verbindung lieferte: 24.22 pCt. Pt (ber. 24.25 pCt. resp. 24.67 pCt. Pt).

Benzylcinchoninbenzylchlorid. Auch das Benzylcinchonin giebt beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Benzylchlorid keine glatte Additionsreaktion, sondern es entsteht auch hierbei ausser dem Additionsprodukt salzsaures Benzylchinchonin und ein rother Farbstoff. Die Trennung dieser Verbindungen gelingt leicht nach einer der oben beschriebenen Methoden. Das Benzylcinchoninbenzylchlorid verhält sich der Benzylchloridverbindung des Cinchonins sehr ähnlich. Es krystallisirt aus Wasser und Alkohol in farblosen, meist zu Warzen vereinigten, wasserfreien Nadeln, die bei 255° C. unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Die Analysen liessen finden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O.C_7H_7Cl$	$C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O.C_7H_7Cl$
C	77.63	77.87	77.59 pCt.
H	7.10	7.05	6.85 -
Ce	7.05	6.74	6.93 -

Aus dem Cinchoninbenzylchlorid wurde endlich durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd die quaternäre Ammoniumbase, das Cinchoninbenzyloxydhydrat dargestellt. Das kohlensaure Salz dieser in Wasser zerfliesslichen Base konnte durch Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Aether in Form kleiner Krystallnadeln erhalten werden, welche bei 115° C. schmelzen. Das salzsaure Salz der Ammoniumbase ist mit dem Benzylchloridadditionsprodukt des Cinchonins identisch und von dem salzsauren Benzylcinchonin total verschieden. Das Platindoppelsalz ist krystallwasserfrei und natürlich mit der Platinverbindung des Cinchoninbenzylchlorids identisch: Die Analysen desselben, die namentlich zur Feststellung der Formel des Cinchonins ausgeführt wurden, ergaben:

1)	C	38.57	38.56	38.77 pCt.
2)	H	4.47	4.36	4.44 -
3)	Pt	23.84	23.51	23.81 -

Zahlen, die zwischen den, für die beiden Cinchoninformeln mit 19 und 20 Kohlenstoffatomen berechneten Zahlen liegen.

Freiburg i./B., December 1880.

543. B. Tollens: Ueber die specifische Drehung des Rohrzuckers in verschiedenen Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 13. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist die Frage, ob die specifische Drehung des Rohrzuckers in alkoholischer oder in wässeriger Lösung gleich ist oder nicht, noch nicht mit Sicherheit entschieden, da zwar die meisten Autoren, welche in dieser Hinsicht Untersuchungen angestellt haben, Gleichheit der Drehung, einige jedoch (besonders ist hier Landolt hervorzuheben) Differenzen zu Gunsten der alkoholischen Lösungen gefunden haben.

Um womöglich mir Gewissheit zu verschaffen, habe ich vor circa einem Jahre eine längere Reihe von Untersuchungen [1]) angestellt, über deren Resultate ich hier kurz berichten möchte, um daran die in der letzten Zeit erhaltenen zu schliessen.

Zum Zwecke der Vergleichung stellte ich gleich concentrirte Zuckerlösungen her, indem ich gleiche Volume einer concentrirten wässrigen Zuckerlösung einerseits mit Wasser, andererseits mit Alkohol zu einem gleichen Volum auffüllte; die so erhaltenen resp. wässrigen und alkoholischen Lösungen mussten bei gleichbleibender Drehung des Zuckers gleiche Ablenkungen der Ebene des polarisirten Lichtes bewirken.

Einen anderen Theil der Lösungen stellte ich her, indem ich abgewogene Mengen Zucker einerseits in Wasser zu einem bestimmten Volum löste, andererseits nach dem Lösen in wenig Wasser mit Alkohol zu demselben Volum auffüllte.

[1]) Diese Untersuchungen stehen in Verbindung mit anderen, welche ich zum Zweck der Prüfung eines von C. Scheibler construirten Apparates zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe angestellt habe (s. Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs 1880, Mai-Heft, S. 484). Scheibler extrahirt die geriebenen Rüben am Rückflussapparat mit Alkohol und polarisirt den Zucker in dieser alkoholischen Lösung, folglich ist eine der Bedingungen der Richtigkeit des Verfahrens, dass die Einwirkung des Zuckers auf die Ebene des polarisirten Lichtes in alkoholischer Lösung dieselbe ist wie in wässriger Lösung, oder dass die Unterschiede verschwindend, resp. zu corrigiren sind. In der oben citirten Arbeit finden sich die bisher über den bezeichneten Gegenstand erschienenen Arbeiten citirt (s. auch Landolt, optisches Drehungsvermögen, S. 208 und Zeitschrift d. Ver. f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 1877, S. 801).

Einen dritten Theil der Lösungen erhielt ich, indem ich nach Art der früher von mir früher ausgeführten Bestimmungen [1]) abgewogene Mengen Zucker einerseits in Wasser zu einem bestimmten Gewichte löste, und die Dichte bestimmte, andererseits in wenig Wasser löste, Alkohol zusetzte und Gewicht wie Dichte der Lösungen bestimmte. Die Lösungen enthielten ca. 10 pCt. ihres Gewichts Zucker.

Die nach der ersten Art hergestellten Lösungen gaben am Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate Drehungen, welche nur sehr geringe Differenzen zeigten, z. B. 44.58° für Alkohol gegen 44.60° für Wasser, 29.86° für Alkohol gegen 29.78° für Wasser, und als Durchschnitt resultirte 14.84° der Alkoholmischungen gegen 14.91° der gleich concentrirten Wassermischungen.

Aus den Polarisationen der nach der zweiten und dritten Art hergestellten Lösungen ergiebt sich nach bekannter Rechnung die specifische Drehung oder $(\alpha)_D$ des Rohrzuckers in wässriger resp. alkoholischer Lösung, und zwar $(\alpha)\,10_D$, wenn es 10procentige Lösungen waren.

Die nach der zweiten Art hergestellten Lösungen gaben folgende Zahlen:

Tabelle I.

Abgewogene Menge Zucker		Lösungsmittel	Volum der Lösung	Ablenkung am Laurent-schen Apparate	Specifische Drehung $(\alpha)_D$
Zucker I	13.024 g	Wasser	50.13 ccm	34° 22.3′	66.15°
	13.024 g	19 g Wasser 15procnt. Alkohol bis zur Marke	50.13 -	34° 21.3′	66.12°
	6.514 g	Wasser	50.13 -	17° 16.1′	66.44°
	3.256 g	Wasser	50.13 -	8° 33.4′	65.86°
Zucker II	5.0033 g	Wasser	50.0531 ccm	13° 13.5′	66.304°
	5.0020 g	23 ccm Wasser abs. Alkohol bis zur Marke	50.0531 -	13° 15.2′	66.464°
Zucker III	4.9848 g	Wasser	50.0531 -	13° 8.7′	66.147°
	4.9998 g	16 ccm Wasser abs. Alkohol bis zur Marke	50.0531 -	13° 11.4′	66.175°

[1]) Diese Berichte IX, 1531; X, 1408; XI, 1800.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORS - Y

Also geringe Differenzen zwischen wässrigen und alkoholischen Lösungen.

Die nach der dritten Art hergestellten Lösungen ergaben die Resultate der Tabelle II. Es finden sich in derselben je zwei Versuche, welche mit Zucker von genau derselben Probe in resp. wässriger und alkoholischer Lösung ausgeführt sind.

Tabelle II.

Zucker g	Lösungsmittel	Gewicht der Lösung	Annähern-des Verhältniss von Alkohol und Wasser	Beobachtete Drehung α	Spec. Gewicht der Lösung	Spec. Drehung $(\alpha)_D$
10.0081	Wasser	90.2681	—	15° 19.9′	1.04354	66.257°
10.0895	30 ccm Wasser 60 g abs. Alkohol	99.3235	1 Wasser 2 Alkohol	12° 23.6′	0.92271	66.112°
7.9872	Wasser	80.4988	—	13° 37.6′	1.03857	66.118°
7.8784	24 ccm Wasser 48 g abs. Alkohol	80.0361	1 Wasser 2 Alkohol	12° 3.4′	0.92323	66 334°
8.0032	Wasser	80.4304	—	13° 44.3′	1.03871	66 461°
8.0092	36 ccm Wasser 36 g abs. Alkohol	80.1829	1 Wasser 1 Alkohol	12° 44.45′	0.95897	66.506°

Es sind in den aus den abgelesenen Drehungen berechneten Zahlen für die specifischen Drehungen zwar Differenzen, aber diese sind unregelmässig, bald zu Gunsten der alkoholischen Lösungen, bald in entgegengesetztem Sinne ausgefallen, so dass ich in der oben citirten Arbeit den Schluss daraus gezogen habe, „dass wässrige und alkoholische Lösungen gleicher Concentration gleich polarisiren“, und dass, wenn die Gleichheit vielleicht nicht absolut sein sollte, doch die Differenzen verschwindend seien.

Ich kann obigen Bestimmungen jetzt noch einige andere hinzufügen, welche ich vor Kurzem angestellt habe, um die bisweilen beobachteten Differenzen zwischen alkoholischen und wässrigen Lösungen womöglich noch mehr zu reduciren. Ich habe zu diesem Zwecke von neuem reinen Zucker durch mehrmaliges Umkrystallisiren von gepul-

vertem weissen Kandis [1]) aus 74procentigem Alkohol, Zerreiben und langes Trocknen über Schwefelsäure hergestellt.

An meinem Laurent'schen Polarisationsapparate habe ich durch Verengerung der Blenden, Ersatz der Quarzplatte von 2 x + 1 Wellenlänge durch eine längere, bessere Centrirung der Beobachtungsröhren u. s. w., grössere Schärfe und Constanz erzielt.

Tabelle III.

Zucker g	Lösungsmittel	Gewicht der Lösung g	Annähernd. Verhältniss von Alkohol zu Wasser	Beobachtete Drehung bei 20° C. α	Spec. Gewicht der Lösung bei 20° gegen Wasser von 4°	Spec. Drehung $(\alpha)\,10_D$
4.0029	Wasser	40.0529	—	13° 49.6′	1.03850	66.609°
3.0113	6 ccm Wasser 21 g absol. Alkohol	30.1240	$3\frac{1}{2}$: 1	12° 4.3′	0.90553	66.679°
3.0025	Wasser	30.0634	—	13° 50.1′	1.03873	66.680°
3.0111	6.8786 g Wasser 20.0115 g absol. Alkohol	29.9012	$2\frac{6}{7}$: 1	12° 9′	0.90221	66.887°
2.9992	6.9267 g Wasser 20.0540 g absol. Alkohol	29.9799	$2\frac{6}{7}$: 1	12° 3.9′	0.90229	66.831°
3.3090	Wasser	32.9338	—	13° 55.8′	1.03906	66.713°
3.0016	7 ccm Wasser 20 g Alkohol	30.3646	$2\frac{6}{7}$: 1	11° 56.7′	0.90298	66.910°

Nach diesen letzten Beobachtungen scheint es in der That, dass die alkoholischen Lösungen eine etwas grössere specifische Drehung zeigen als die wässerigen, und es ist der Durchschnitt der drei Polarisationen in wässeriger Lösung oder 66.667° um 0.160° niedriger als das Mittel der vier Polarisationen in alkoholischer Lösung oder 66.827°.

[1]) Wenn man Krystallzucker zur Gewinnung von ganz reinem Zucker verwenden will, muss man sorgfältig solchen vermeiden, welcher beim Vermischen in wässeriger Lösung mit Alkohol eine Trübung zeigt, da die Substanz, welche diese verursacht, nämlich Sulfate, besonders schwefelsaures Kalium, sich nicht durch Umkrystallisiren entfernen lässt, sondern sich stets mit den Krystallen wieder abscheidet.

Einer Differenz der specifischen Drehung von 0.160° in 10procentiger Lösung entspricht eine Differenz des Ablesungswinkels von 0.032° oder 1.9 Minuten. Solche geringen Differenzen kommen nun fast regelmässig vor, wenn man dieselbe Lösung in demselben Rohr zu verschiedenen Zeiten untersucht, auch wenn man, wie ich es stets gethan, in 2 Quadranten je 5 Ablesungen bei gefülltem und ebenso viele bei leerem Rohr ausführt, und ich möchte einstweilen keinen anderen bestimmten Schluss aus meinen Beobachtungen ziehen, als dass „die alkoholische Lösung zwar etwas stärker zu drehen scheint als die wässerige gleich concentrirte, dass jedoch die Differenzen minimal sind, innerhalb der Beobachtungsfehler liegen und nur bei den genauesten Bestimmungen überhaupt zu bemerken und zu berücksichtigen sind", denn ein Fehler von 0.16° auf 66.667° (oder 0.24° auf 100°) ist, wenn es sich um verdünnte Lösungen von z. B. 12 pCt. Zucker handelt, mit den gewöhnlichen Apparaten kaum sicher zu constatiren und ändert das Resultat nur um 0.029 pCt.

Sollten weitere Beobachtungen, die von mir gefundenen Resultate, welche mit dem von Landolt erhaltenen übereinstimmen, bestätigen, so könnte man, wenn man der geringen Abweichung Rechnung tragen will, die in alkoholischer Lösung gefundenen Zahlen um 0.24 pCt. ihres Werthes erniedrigen, um die üblichen Tabellen für wässerige Lösungen von Rohrzucker benutzen zu können.

Dass in Lösungen, welche concentrirter oder verdünnter sind als die von mir untersuchten 10procentigen Lösungen grössere Abweichungen als die von mir gefundenen vorkommen, ist nicht wahrscheinlich, denn J. Seyferth [1]), welcher wohl die grösste Reihe von Lösungen in dieser Hinsicht untersuchte, hat für schwächere und für viel concentrirtere Lösungen in Spiritus verschiedenster Concentration Gleichheit der Polarisation gefunden, was wohl nicht der Fall gewesen wäre, wenn erhebliche Differenzen vorkämen.

Zum Theil gleichzeitig mit den Untersuchungen, über welche oben berichtet wurde, zum Theil nachher habe ich die Drehung von Lösungen von Zucker in einigen anderen Flüssigkeiten bestimmt, um etwaige Differenzen zu constatiren, welche nach den Untersuchungen von Landolt [2]) am Campher, Nicotin u. s. w., welche in verschiedenen Mitteln gelöst, verschiedene specifische Drehungen zeigen, auch beim Rohrzucker vorkommen konnten.

Wie ich in meiner oben citirten Abhandlung schon als Anmerkung angegeben, habe ich bei procentisch fast gleich concentrirten methylalkoholischen Lösungen von Rohrzucker stärkere Drehungen gefunden als bei wässrigen oder äthylalkoholischen Lösungen, da ich

[1]) Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, 8. Bd., 1879, S. 180.
[2]) Diese Berichte IX, 901, 914.

jedoch die Versuche mit nur einer Sorte Methylalkohol des Handels ausgeführt hatte, die Resultate nur im Allgemeinen angedeutet.

Die gleichzeitig mit der Tabelle I erhaltenen und an diese sich anschliessenden Zahlen waren folgende:

Tabelle IV.

Abgewogene Menge Zucker	Lösungsmittel	Volum der Lösung	Ablenkung am Laurent'schen Apparate	Spec. Drehung $(\alpha)_D$
13.024 g	19 ccm. Wasser Methylalkohol bis zur Marke	50.13 ccm	34° 49.7′	67.028°
13.024 g	do.	50.13 ccm	34° 49.9′	67.034°
3.256 g	20 ccm Wasser Methylalkohol bis zur Marke	50.13 ccm	8° 44.7′	67.321°
6.514 g	do.	50.13 ccm	17° 29′	67.274°
3.256 g	5½ ccm Wasser Methylalkohol bis zur Marke	50.13 ccm	8° 44.8′	67.333

Auf Grund dieser Versuche glaubte ich höhere Drehung in methylalkoholischer Lösung annehmen zu können, reservirte mir jedoch weitere Bestätigung mit sicher reinem Materiale. Ich habe dies jetzt ausgeführt und noch stärkere Drehung als damals constatirt. Mir diente hierzu zuerst der von Kahlbaum als puriss. abgegebene Methylalkohol, nachher ein besonders reines Präparat derselben Herkunft, welches mit Jod und Kali gar keine Jodoformreaktion gab [1]). Alle Präparate waren natürlich optisch inactiv.

Zugleich prüfte ich die Drehung von in Aceton gelöstem Zucker [2]) und führe die Resultate in folgender Tabelle V mit auf. Das Aceton war reinstes aus der Verbindung mit Natriumbisulfit abgeschiedenes von Kahlbaum.

---

[1]) s. Lieben Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, S. 377.

[2]) Auch von in Isopropylalkohol (und etwas Wasser) gelöstem Rohrzucker habe ich die specifische Drehung bestimmt, jedoch keine nennenswerthe Differenz gegenüber der wässerigen Lösung erhalten. Ob in dieser Flüssigkeit, welche van t'Hoff'schen asymmetrischen Kohlenstoff enthält, gelöster Zucker, wie es scheint, eine in 10procentiger Lösung etwas geringere Zahl für $(\alpha)_D$ zeigt, müssen weitere Versuche lehren.

Tabelle V.

Zucker g	Lösungsmittel	Gewicht der Lösung g	Annähernd. des Verhältniss von Methylalkohol resp. Aceton zu Wasser	Beobachtete Drehung bei 20° C.	Spec. Gewicht der Lösung bei 20° gegen Wasser von 4°	Specifische Drehung $(\alpha)\,10_D$
2.9999	6 ccm Wasser 21 g. Methylalkohol	30.2688	3½ : 1	12° 13.2′	0.89739	68.696°
3.0070	do.	30.4271	3½ : 1	12° 9.5′	0.89649	68.777°
3.0122	6.9603 g Wasser 19.9820 g Methylalkohol	29.9545	3 : 1	12° 27.3′	0.90527	68.410°
3.0098	7 ccm Wasser 20 g Aceton	29.9336	3 : 1	12° 26.7′	0.91720	67.473°
3.0025	7.9741 g Wasser 20.3086 g Aceton	31.2852	3 : 1	11° 53.5′	0.92030	67.32°

Es zeigt sich also, dass in Aethyl- und in Methylalkohol, sowie in Aceton gelöster Zucker stärkere specifische Drehung zeigt als in Wasser gelöster Zucker, dass somit ganz Aehnliches stattfindet wie bei den von Landolt untersuchten Lösungen von Campher u. s. w. in verschiedenen Flüssigkeiten.

Als Mittel meiner neueren Beobachtungen ergaben sich folgende Zahlen für die specifische Drehung des Zuckers in annähernd 10procentigen Lösungen:

Lösungen in	Specifische Drehung $(\alpha)\,10_D$
Wasser	66.667°
Aethylalkohol (und Wasser) . . .	66.827°
Methylalkohol (und Wasser) . . .	68.628°
Aceton (und Wasser)	67.396°

Göttingen, December 1880.

544. Heinrich Kiliani: Ueber die Identität von Arabinose und Lactose.

(Eingegangen am 13. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Erhitzen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure entstehen nach den Angaben von Scheibler [1]) drei Produkte:

1) Ein krystallisirter, nicht gährungsfähiger Zucker (Arabinose) von der Formel $C_6H_{12}O_6$, der nicht mit Dextrose identisch ist und durch Salpetersäure nicht zu Schleimsäure oxydirt werden soll.

2) Ein nicht krystallisirender Zucker, der wahrscheinlich gährungsfähig ist.

3) eine Säure, deren Barytsalz in Weingeist unlöslich ist.

Fudakowski [2]) hat dann dieselben Produkte durch Einwirkung von künstlichem Magensaft auf Arabinsäure dargestellt und behauptet, dass keine der beiden so gewonnenen Zuckerarten bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefere.

Diese sehr auffällige Angabe (denn aus Arabin selbst entsteht bekanntlich sehr leicht Schleimsäure), sowie die zur völligen Charakterisirung des krystallisirten Gummizuckers nicht ausreichenden Angaben Scheibler's veranlassten mich, eine genauere Untersuchung der Arabinose vorzunehmen, wobei sich ergab, dass dieselbe identisch ist mit der Lactose.

Darstellung der Arabinose. Dieselbe gelang am besten nach folgender Methode: 1 Th. reines arabisches Gummi wurde mit 8 Th. 2procentiger Schwefelsäure in einer Schale etwa 18 Stunden unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die braunrothe Flüssigkeit wurde dann mit Barythydrat genau neutralisirt, die vom schwefelsaurem Baryt abfiltrirte Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Syrup mit dem dreifachen Volumen 90procentigen Weingeists anhaltend kräftig geschüttelt, bis durch Weingeist nur noch Spuren ausgezogen wurden. Die weingeistige Lösung wurde, nachdem sie durch Stehenlassen sich geklärt hatte, decantirt, der grössere Theil des Weingeistes durch Destillation, der Rest desselben durch Abdampfen entfernt und der so gewonnene, roth gefärbte Syrup über Schwefelsäure gestellt. Nach etwa 8 Tagen begann derselbe zu krystallisiren und verwandelte sich allmählich in eine scheinbar völlig feste, beim Verreiben aber etwas klebrig erscheinende Krystallmasse. Diese wurde nun mit wenig Weingeist geschüttelt, wodurch eine dunkel gefärbte Lösung entstand, die von dem heller gefärbten, ungelösten Rückstande zunächst durch Absaugen, dann durch Auftragen der auf dem Filter verbliebenen Masse auf poröse Thonplatten getrennt wurde,

---

[1]) Diese Berichte I, 58—108; VI, 612.
[2]) Ibid. XI, 1078.

Der auf den Thonplatten verbleibende, gelblich gefärbte Zucker kann dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist völlig gereinigt werden.

Sehr zu beachten ist bei der Darstellung der Umstand, dass der Zucker sich in Alkohol um so leichter löst, je unreiner er ist. Die völlig reine Arabinose ist selbst in kochendem 90procentigem Weingeist schwer löslich.

Die zum Vergleiche benutzte Lactose wurde mir von Hrn. Soxhlet gütigst überlassen.

Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die aus wässriger Lösung krystallisirte Arabinose verliert nach dem Trocknen über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 100° kein Wasser mehr. Ebenso verhält sich nach Soxhlet [1]) die Lactose.

Die aus Alkohol krystallisirte, bei 100° getrocknete Arabinose hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$.

0.3791 g Substanz lieferten 0.5537 g CO_2 und 0.2298 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	40.00	39.83 pCt.
H	6.66	6.73 -

Die Arabinose zeigt, ebenso wie die Lactose, die Erscheinung der Birotation. Bei einer Lösung wurde für $[\alpha]_D$ sofort nach der Auflösung gefunden 145°, 15 Stunden später aber 87°; bei einer anderen Lösung war $[\alpha]_D$ gleich nach der Auflösung 143°, $2\frac{1}{2}$ Stunden später 98°. Dagegen blieb der Drehungswinkel constant, als die Auflösung $\frac{1}{4}$ Stunde in kochendem Wasser erwärmt und die Ablesung sofort nach dem Erkalten vorgenommen wurde. Die betreffende Lösung enthielt 4.62 Gewichtsprocente Arabinose, hatte das spec. Gew. 1.0186 und ergab bei einer Röhrenlänge von 1 dm $\alpha = 3.71°$ bei 18° C. Hieraus berechnet sich (unter Correktion des spec. Gewichts für 4°) $[\alpha]_D = 79.00°$.

Nach Meissl [2]) sollte für obige Lösung $[\alpha]_D = 79.75°$ sein, wenn der betreffende Zucker Lactose ist.

Arabinose wie Lactose reduciren Fehling's Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur; die wässrige Lösung beider giebt mit einer Mischung von Bleiessig und Ammoniak einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen roth wird [3]).

Nach Scheibler wird die Arabinose durch Hefe nicht in Gährung versetzt; ich kann dies auf Grund meiner Versuche bestätigen; ebenso verhält sich aber auch (entgegen den Angaben von Pasteur [4]) und Fudakowski) die reine Lactose. Eine 5.7 procentige Lactoselösung

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2], 21. 271.
[2]) Journ. f. pr. Chem. [2], 22, 100.
[3]) Vergl. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 119, 102.
[4]) N. Ann. chim. phys. 58, 356.

war nach 6tägigem Stehen mit Hefe noch nicht in Gährung übergegangen, während eine Rohrzucker- und Stärkezuckerlösung von gleicher Concentration schon nach 12 Stunden durch dieselbe Quantität derselben Hefe in lebhafte Gährung gebracht wurden. Das Resultat war das gleiche, nachdem der Lactoselösung etwas Fleischextract als Hefenährungsmittel zugefügt worden war.

Die Angaben von Scheibler und Fudakowski, dass die Arabinose durch Oxydation mit Salpetersäure nicht in Schleimsäure verwandelt werde, sind nicht richtig.

Ich erhielt durch vorsichtiges Erhitzen von 7.5 g Arabinose mit 40 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 im Wasserbade etwa 5.6 g Schleimsäure, oder 64 pCt. der theoretischen Menge.

0.2271 g der einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferten 0.2815 g CO_2 und 0.1010 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_8$	Gefunden
C	34.28	33.81
H	4.76	4.93

Die von der ausgeschiedenen Schleimsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthielt neben unzersetztem Zucker nur sehr wenig Oxalsäure.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose wie auf Lactose bildet sich Dulcit. Die aus Arabinose dargestellte, aus heissem Wasser umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Substanz hatte den Schmelzpunkt 185°.

0.1864 g Substanz gaben 0.2693 g CO_2 und 0.1324 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{14}O_6$	Gefunden
C	39.56	39.37
H	7,69	7.88

7.8658 g einer bei 15° C. gesättigten, wässrigen Lösung der Substanz hinterliessen 0.2225 g bei 100° getrockneten Rückstand; 100 Th. Wasser von 15° lösen also 2.91 Th. Dulcit [1]).

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass der beim Erhitzen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure entstehende krystallisirte Zucker Lactose ist. Es ist somit auch zwecklos, diesen Zucker mit dem besonderen Namen „Arabinose“ zu belegen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass schon Berthelot [2]) die Vermuthung aussprach, dass Arabinose und Lactose identisch seien.

Die Untersuchung der gleichzeitig mit der Lactose aus dem Gummi entstehenden Produkte ist in Angriff genommen.

München, den 9. December 1880.

---

[1]) Vergl. Gilmer, Ann. Chem. Pharm. 128, 337; Erlenmeyer und Wanklyn, Ann. Chem. Pharm. 135, 132; Hecht, Ann. Chem. Pharm. 165, 148.

[2]) Chimie org. II, 249.

545. Heinrich Kiliani: Oxydation von Lactose und Lactonsäure durch Silberoxyd; Darstellung von Lactonsäure.

(Eingegangen am 13. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man eine wässrige Lösung von Lactose [1]) mit Silberoxyd im Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf etwa 50° erwärmt, dann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt und das Filtrat mit Aether schüttelt, so kann man hierdurch Oxalsäure und Glycolsäure ausziehen.

I. 0.1218 g des über Schwefelsäure getrockneten, glycolsauren Kalks verloren bei 130° 0.0267 g oder 21.9 pCt. H_2O.

II. 0.0922 g des bei 130° getrockneten Salzes lieferten 0.0271 g CaO.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	22.13	21.92
CaO	29.47	29.39.

Die mit Aether extrahirte Flüssigkeit liefert nach dem Erhitzen mit kohlensaurem Cadmium und Eindampfen des Filtrates eine beträchtliche Krystallisation von lactonsaurem Cadmium.

0.1931 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.0775 g $CdSO_4$.

	Gefunden	Berechnet
Cd	21.59	21.53 pCt.

In der Mutterlauge des lactonsauren Cadmiums war noch unzersetzter Zucker.

Die Lactose wird bei dieser Reaktion wahrscheinlich zuerst oxydirt zu Lactonsäure, aus welcher dann durch weitere Oxydation Glycolsäure entsteht.

Ein besonderer Versuch zeigte nämlich, dass sich Lactonsäure gegen Silberoxyd ebenso verhält wie Gluconsäure [2]). Nur scheint die Lactonsäure gegen Silberoxyd beständiger zu sein als die Gluconsäure.

Die Lactonsäure kann sehr rasch und bequem nach folgender Methode dargestellt worden:

Man versetzt eine Auflösung von 1 Th. Milchzucker in 7 — 8 Th. Wasser mit 2 Th. Brom und schüttelt öfter um. Nach 24—30 Stunden ist das flüssige Brom verschwunden. Die durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade vom gelösten Brom befreite Flüssigkeit wird in der Kälte mit Silberoxyd versetzt bis zur völligen Entfernung der Bromwasserstoffsäure; das entsilberte Filtrat kocht man mit kohlensaurem Cadmium. In der filtrirten, schwachgelben Flüssigkeit bildet

---

[1]) Es wurde hierzu die aus Gummi dargestellte Lactose benutzt.

[2]) Ann. Chem. 205, 188.

sich sofort beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von lactonsaurem Cadmium, das nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein ist.

Nahezu quantitativ erhält man die Lactonsäure, wenn man Lactose in der angegebenen Weise mit Brom behandelt.

München, den 9. December 1880.

546. O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Rinde von Aspidosperma Quebracho.

(Eingegangen am 13. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Neuerdings wurde von Wulfsberg [1]) behauptet, dass das von Fraude aus der Rinde von Aspidosperma Quebracho dargestellte Aspidospermin ohne Zweifel mit meinem Paytin identisch sei. Da ich gleichwohl an der Richtigkeit dieser Behauptung auf Grund der betreffenden Angaben Fraude's [2]) zweifelte, so habe ich es, zunächst zur eignen Aufklärung, für zweckmässig gehalten, den Gegenstand von Neuem in Untersuchung zu nehmen. Natürlich diente dazu nur authentisches Material.

Diese Untersuchung ergab nun, dass die fragliche Rinde, welche ich Hrn. Prof. Baeyer verdanke, nicht die leiseste Spur Paytin enthält und dass das Aspidospermin total verschieden von diesem Alkaloid ist. Somit erledigt sich also Wulfsberg's Behauptung.

Aber die Untersuchung dieser Rinde war in anderer Weise noch von Interesse. Bekanntlich hat die genannte Aspidospermarinde (oder echte Quebrachorinde) in vielen Fällen Athemnoth günstig beeinflusst und da Hr. Penzoldt [3]) die Wirkung des Aspidospermins nicht ganz in Einklang mit der Wirkung der fraglichen Rinde bringen konnte, so schloss derselbe hieraus, dass die genannte Rinde noch etwas enthalten müsse, das besonders kräftig wirke.

Meine in dieser Richtung ausgeführte Untersuchung hat nun unter Anderem ergeben, dass diese Aspidospermarinde ein Alkaloid, mit empfehlenswerthen Eigenschaften ausgestattet, in erheblicher Menge (0.28 pCt. gegen 0.17 pCt. Aspidospermin) enthält.

Ich nenne dieses neue Alkaloid Quebrachin. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, wasserfreien Prismen, löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol und ist schwer löslich in Aether. Es schmilzt bei 214—216° C. (uncorr.) unter partieller Zersetzung. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{26}N_2O_3$.

[1]) Pharmaceutische Zeitung vom 8. Sept. 1880, S. 546.
[2]) Diese Berichte XI, 2189 u. XII, 1660
[3]) Berl. klin. Wochenschrift 1880, No. 40.

	Berechnet	Gefunden			
C	71.18	71.22	71.14	71.21	pCt.
H	7.34	7.51	7.52	7.53	-
N	7.90	7.72	—	—	-

Das Quebrachin löst sich mit bläulicher Farbe in reiner concentrirter Schwefelsäure auf; jedoch färbt sich diese Lösung im Laufe einiger Stunden allmälig dunkler. Ist in der Säure Bleisuperoxyd vertheilt, so nimmt die betreffende Lösung ziemlich rasch eine prächtig blaue Farbe an. Besonders schön erfolgt diese Reaktion bei Anwendung von molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure, oder wenn man zur Auflösung des Alkaloids in concentrirter Schwefelsäure einen kleinen Krystall von Kaliumdichromat bringt.

Da das Quebrachin beim Kochen mit Perchlorsäurelösung eine gelbe Auflösung giebt, so erinnern diese Reaktionen insgesammt lebhaft an Strychnin und Curarin. Jedoch fand Hr. Penzoldt, dass die physiologische Wirkung des Quebrachins (beim Frosche) nicht mit der des Strychnins übereinstimmte, obwohl es ziemlich giftig wirkte. So tödteten beispielsweise nach Penzoldt 0.04 g Quebrachin rasch ein kleines Kaninchen.

Das Quebrachin ist eine starke Pflanzenbasis. Es bläut in alkoholischer Lösung rothes Lackmuspapier und ist fähig, starke Säuren vollkommen zu neutralisiren.

Sein neutrales Sulfat krystallisirt in farblosen, kurzen, vierseitigen Prismen, welche sich sehr leicht in Alkohol und heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser lösen. Bei gestörter Krystallisation wird es nur als ein krystallinisches Pulver erhalten. In beiden Fällen ist es nach der Formel $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2$, $SO_4H_2 + 8H_2O$ zusammengesetzt.

Das neutrale Chlorhydrat krystallisirt ebenfalls in kurzen, weissen Prismen, die sich indess sehr schwer in kaltem, jedoch leicht in heissem Wasser lösen. Seine wässrige Lösung giebt mit Platinsolution einen dunkelgelben, flockigen Niederschlag, welcher aus $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2$, $PtCl_6H_2 + 5H_2O$ besteht.

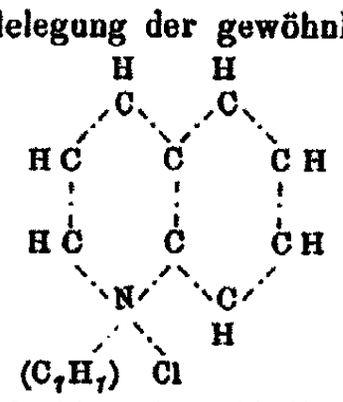
Auch mit anderen Säuren bildet das Quebrachin hübsch krystallinische Salze, die sich zum Theil durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser vortheilhaft vor den entsprechenden Aspidosperminsalzen auszeichnen. Ich komme darauf später zurück und es wird dann auch die Trennung dieser Alkaloide von einander, sowie von drei weiteren Alkaloiden angegeben werden, welche das Quebrachin und Aspidospermin in der fraglichen Rinde begleiten.

547. A. Krakau: Zur Kenntniss des Chinolins und einiger anderen Alkaloïde.

(Eingegangen am 4. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem zuletzt erschienenen (No. 17) Hefte der Berichte ist S. 2045 eine vorläufige Mittheilung der Herren Ad. Claus und P. Himmelmann unter dem Titel: Zur Kenntniss des Chinolins, abgedruckt worden. Aus Pietät vor dem Andenken des leider zu früh dahingeschiedenen Mitgliedes der Deutschen Chemischen Gesellschaft und meines Freundes Hr. A. Wischnegradsky sehe ich mich veranlasst darauf aufmerksam zu machen, dass ein eingehenderes Beachten der Arbeiten des Hrn. Wischnegradsky manche Gelehrte vor zu eilfertigen Wiederholungen der Arbeiten, die schon längst vollbracht worden sind, bewahren würde.

Die HHrn. Claus und Himmelmann theilen nämlich mit, dass aus der Verbindung des Chinolins mit Benzylchlorid, $C_9H_7NC_7H_7Cl + 3H_2O$, unter dem Einflusse des feuchten Silberoxyds kein Hydrat, sondern dieselbe Base $C_9H_7(C_7H_7)N$, die sich auch bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd oder Ammoniak bildet, entsteht. Ferner theilen sie mit, dass diese neue Base sich mit Salzsäure zu verbinden fähig ist, und bemerken endlich Folgendes: „das so erhaltene salzsaure Salz, und das ist wohl das interessanteste und wichtigste Resultat, ist mit dem ursprünglichen Additionsprodukt von Chinolin und Benzylchlorid identisch! Diese Thatsachen sind (nach der Meinung der HHrn. Claus und Himmelmann) mit der üblichen Auffassung des Chinolins nicht in Einklang zu bringen; denn wenn man mit Zugrundelegung der gewöhnlichen Strukturformel:



für das Chinolinbenzylchlorid auch wohl die Entstehung eines benzylirten Chinolins (dem wieder die analoge Struktur zukäme) durch Wanderung der Gruppe (C_7H_7) an Stelle eines Wasserstoffatomes ungezwungen ableiten kann, so würde doch wohl andererseits bei der Bildung des salzsauren Salzes dieses Benzylchinolins nicht wohl eine Rückwanderung der Gruppe (C_7H_7) von einem Kohlenwasserstoffatom zum Stickstoffatom angenommen werden können, so dass sich also, da bei den Eigenschaften der neuen benzylirten Base selbstverständlich an ein quaternäres Ammoniumoxyd nicht gedacht werden kann, in so ganz einfacher Weise eine Erklärung für die

Identität der beiden beschriebenen Verbindungen nicht finden lassen dürfte".

Und dennoch lässt sich unter Zugrundelegung der Ansichten und der Resultate der Untersuchungen des Hrn. Wischnegradsky das Verhalten der oben erwähnten Körper mit Leichtigkeit erklären, was aus Folgendem ersichtlich wird:

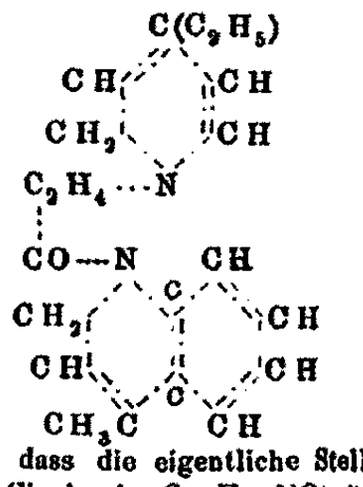
Das starke Additionsvermögen, auf welches Hr. Claus seine Aufmerksamkeit jetzt gerichtet hat und zu deren Bestätigung er nun eine grosse Zahl Untersuchungen zu unternehmen im Begriffe ist, war schon längst von Hrn. Wischnegradsky bemerkt worden. Schon in der Correspondenz vom 30. Juni (11. Juli) 1879 des Hrn. Wagner (diese Berichte XII, 1480) ist von der Reduktion des Chinolins mittelst Zink und Salzsäure, die von Hrn. Wischnegradsky unternommen worden war und bei der er zwei Reduktionsprodukte erhalten hatte, die Rede. Sich auf diese Eigenschaft des Chinolins und der Pyridin-Alkaloïde stützend, stellte Hr. Wischnegradsky die zwar noch nicht völlig bewiesene, jedoch wie es scheint, wohl begründete, aber bis jetzt viel zu wenig beachtete rationelle Formel des Cinchonins (wenn man für dasselbe die empirische Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_{20}$ annimmt) auf:

$$\begin{matrix} C_2H_4\cdots N.C_5H_5.C_2H_5\ ^1) \\ \vdots \\ CO\cdots N.C_9H_7.CH_3 \end{matrix}$$

Hr. Wischnegradsky war nämlich der Meinung, wie aus folgenden, der Correspondenz entnommenen Worten folgt, dass: „die besondere Stellung des Stickstoffs im Methylchinolin und Aethylpyridin und die leichte Reducirbarkeit des Chinolins die Vermuthung aufdrängen, dass bei Wasserstoffaddition die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gelöst wird und dadurch secundäre Basen entstehen".

---

[1]) Oder detaillirt:

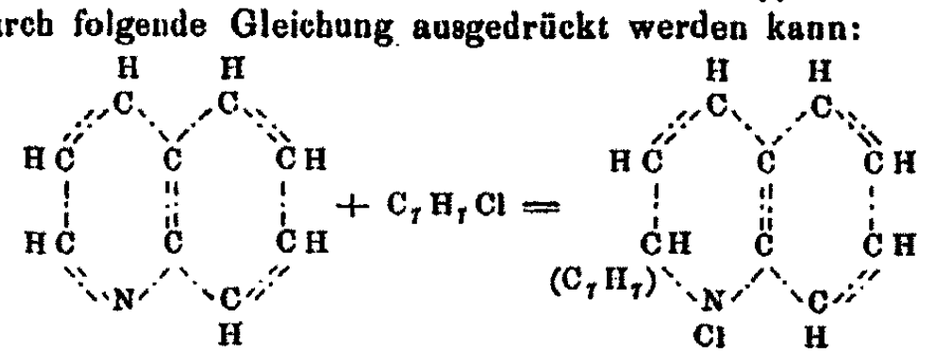


wobei zu bemerken ist, dass die eigentliche Stellung von Methyl und Aethyl unbekannt bleibt. In dem Cinchonin $C_{19}H_{22}NO$ wäre die Methylgruppe im Chinolinkern abwesend oder, anstatt Aethyl im Pyridinkern, Methyl vorhanden.

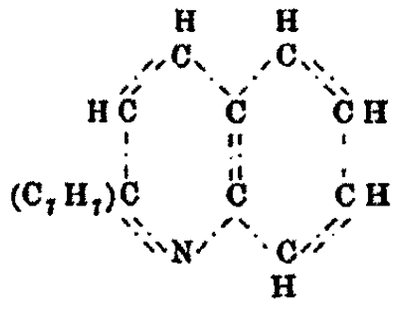
(Es ist noch zu bemerken, dass in den Berichten in der Wischnegradsky's Cinchoninformel (XII, S. 1482) ein sinnstörender Druckfehler vorhanden ist: anstatt CH_3 steht dort NH_3.)

Diese seine Meinung wurde vollkommen durch seine weiteren Untersuchungen bestätigt. Nämlich in der Sitzung vom 27. December 1879 (8. Januar 1880) der chemischen Sektion des Congresses der russischen Naturforscher und Aerzte (siehe: meine Correspondenz im Bull. de la Soc. Chim. de Paris, t. XXXIV, No. 6—7; [5. Octobre] [1]) und die letzte Correspondenz des Hrn. Wagner) theilte Hr. Wischnegradsky mit, dass das flüssige Reduktionsprodukt des Chinolins ein Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$ sei, der die Imidgruppe NH enthält, da es mit C_2H_5J eine krystallinische Verbindung eingeht, die unter dem Einflusse eines Alkalis sich in das Tetrahydroäthylchinolin $C_9H_{10}(C_2H_5)N$ verwandelt. Letzterer Körper vermag sich von Neuem mit C_2H_5J zu verbinden und die nun entstehende Verbindung entspricht dem Ammoniumtypus und ist dem entsprechend fähig unter dem Einflusse des feuchten Silberoxyds sich in das Hydrat $C_9H_{10}(C_2H_5)_2N(HO)$ zu verwandeln. Das Tetrahydrochinolin besitzt ausserdem die Fähigkeit unter dem Einflusse von C_6H_5COCl, $(C_2H_3O)_2O$ u. s. w. Substitutionsprodukte zu liefern.

Sich auf diese Resultate stützend, ist es nun leicht das Resultat der Untersuchungen der HHrn. Claus und Himmelmann mit der üblichen Formel des Chinolins in Einklang zu bringen: man hat nur anzunehmen, dass der bei der Einwirkung des Benzylchlorids auf Chinolin entstehende Körper nicht dem Ammoniumtypus angehört, sondern bei dessen Bildung nur ein Lösen der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff und der benachbarten Gruppe CH stattfindet, was durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



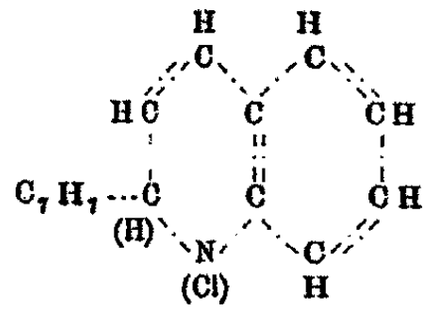
Durch feuchtes Silberoxyd wird dann ebenso wie durch Kaliumhydroxyd oder Ammoniak ein Molekül Salzsäure entzogen und die doppelte Bindung stellt sich wieder her:



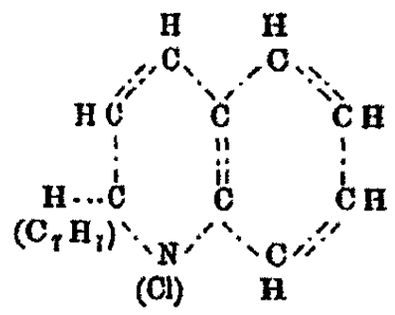
[1]) Die also ungefähr einen Monat früher erschienen ist, als die HHrn. Claus und Himmelmann ihre Abhandlung datiren.

Diese Strukturformel kommt nun aller Wahrscheinlichkeit nach dem von den HHrn. Claus und Himmelmann dargestellten Benzylchinolin zu.

Endlich hat die Bildung eines sogenannten salzsauren Salzes des Benzylchinolins, das mit dem Additionsprodukte $C_9H_7N.C_7H_7Cl$ identisch ist, nichts Auffallendes. Im Gegentheil, es versteht sich von selbst, dass der Körper:



identisch sein muss mit dem Additionsprodukte:



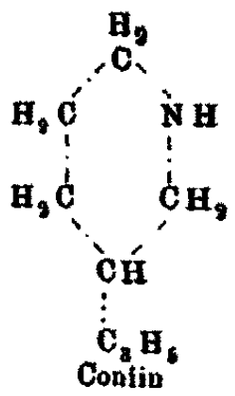
Ist eine solche Ansicht richtig, so kann man erwarten, dass dieser Körper vielleicht die Fähigkeit besitzen wird, sich mit noch einem Molekül Salzsäure oder Jodmethyl u. s. w. zu verbinden und dann also Körper des Ammoniumtypus zu bilden. Dies ist jedoch angesichts der Eigenschaften des Dichloräthylamins (das bekanntlich keine basischen Eigenschaften besitzt) nicht sehr wahrscheinlich.

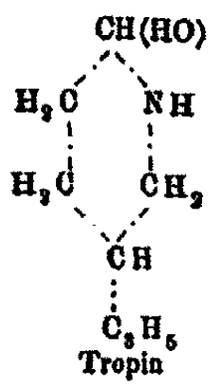
Ich möchte nun hinzufügen, dass Hr. Wischnegradsky seine Untersuchungen über die gegenseitigen Beziehungen der Alkaloïde im grossen Maassstabe begonnen hatte und schon eine bestimmte und klare Vorstellung über die Struktur mancher Alkaloïde besass. Damit nun nicht die Resultate seiner Untersuchungen, die er noch nicht veröffentlicht hatte, sowie die von Ihm ausgesprochenen Ansichten für die Wissenschaft gänzlich verloren gehen, entnehme ich einem privaten, aus St. Petersburg vom 5. Juni 1879 datirenden Briefe des Geschiedenen an den Hrn. Professor Butlerow (welcher damals auf der Reise war und mir diesen Brief jetzt freundlichst zur Verfügung gestellt hat) folgende Zeilen [1]):

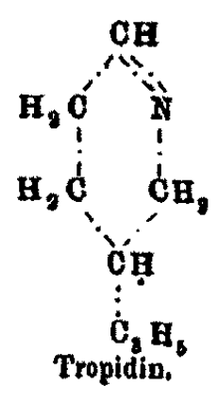
[1]) Ein nicht geringer Theil der Resultate der Untersuchungen und der Ansichten des Hrn. Wischnegradsky ist leider jedoch mit Ihm ins Grab gesunken, da er seine Gedanken nur zu kurz aufzuschreiben gewohnt war.

„In einer der Lieferungen der Berichte der D. Ch. Ges. zu Berlin," schreibt Hr. Wischnegradsky, „ist eine Abhandlung des Hrn. Hofmann über das Piperidin, sowie eine Abhandlung des Hrn. Ladenburg über das Atropin erschienen. Der Erste dieser Gelehrten ist durch Entziehen von 6 Atomen Wasserstoff mittelst Brom zu Oxy- und Bromsubstitutionsprodukten der Base von der Formel $C_5 H_5 N$ (wahrscheinlich Pyridin) gelangt, der Letztere hat aus der Tropasäure und dem Tropin das Atropin dargestellt. Diese Synthese stellt nach meiner Meinung nichts Auffallendes dar; viel interessanter ist der Umstand, dass durch Entziehen eines Moleküls Wasser vom Tropin Hr. Ladenburg das Tropidin erhalten hat, eine Base, die um 2 Atome Wasserstoff vom Coniin differirt und dem Letzteren an Eigenschaften gleicht. Am Ende seiner Mittheilung macht Hr. Ladenburg auf die Beziehungen zwischen dem Coniin, dem Tropidin und dem Collidin aufmerksam und spricht die Ansicht aus, dass durch Anlagerung des Wasserstoffs an das Tropidin man einen Uebergang zu dem Coniin bewerkstelligen könnte. Ich bin der Meinung, dass der Uebergang vom Tropidin zu dem Coniin durch einfache Addition des Wasserstoffs im höchsten Grade wahrscheinlich ist, der Uebergang jedoch vom Collidin zum Tropidin wird gewiss nicht gelingen, was aus den Thatsachen, die ich weiter anführen werde, ersichtlich wird. Ausserdem scheint Hr. Ladenburg den Sinn des Ueberganges, den er vom Tropin, einer secundären Base, zum Tropidin, einer tertiären Base, vollführt hat, noch nicht ganz recht verstanden zu haben.

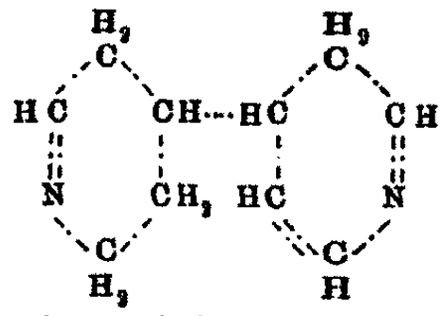
Was mich anbetrifft, so sind mir die Thatsachen, die ich Ihnen jetzt mittheile, völlig verständlich und, wie es mir scheint, befinden sich dieselben in einer sehr nahen Beziehung zur Cinchoninformel, weil alle, oder fast alle Alkaloïde Derivate der mehr oder weniger complicirten Verbindungen der Hydropyridin- und Hydrochinolinbasen darstellen. Zwischen dem Coniin, Tropidin und Nicotin existirt aller Wahrscheinlichkeit nach ein sehr naher Zusammenhang, der nämlich im Folgenden besteht: das Coniin stellt nichts Anderes als ein Hexahydropyridin dar, in dem ein Atom Wasserstoff durch die Allylgruppe ersetzt ist: das Tropin ist ein Coniin, in welchem sich an Stelle eines der Wasserstoffatome ein Hydroxyl, nämlich an der dem Stickstoffatom benachbarten Gruppe CH angelagert befindet; durch Entziehen eines Moleküls Wasser wird nun aus dieser Verbindung das Tropidin, eine tertiäre Base, erhalten, die folglich ein allylirtes Tetrahydropyridin vorstellt. Diese Beziehungen sind aus folgenden Formeln völlig klar:


Coniin

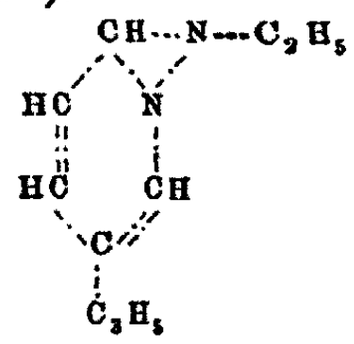

Tropin


Tropidin.

Was das Nicotin anbetrifft, so ist seine Beziehung zum Coniin viel complicirter. Das Nicotin ist wie bekannt eine tertiäre Base und der empirischen Formel nach ein Dipyridin, an welchem 4 Atome Wasserstoff angelagert sind. Es könnte folglich die Struktur des Nicotins ähnlich der sein, welche wir (nämlich die HHrn. Butlerow und Wischnegradsky) für das harzartige Reduktionsprodukt des Chinolins vermuthen und sich zum Beispiel durch folgende Formel ausdrücken lassen:



Es ist aber klar, dass bei der Annahme einer solchen Struktur die Bildung einer Monocarbopyridinsäure bei der Oxydation des Nicotins keineswegs erklärlich ist. Die Bildung dieser Säure weist vielmehr darauf hin, dass im Nicotin eine fette Seitenkette enthalten ist. Was mich anbetrifft, so halte ich für das Nicotin eine Struktur, die sich auf der bekannten Fähigkeit des Pyridins zu Additionen auf Kosten der Auflösung der doppelten Bindung stützt, für sehr wahrscheinlich, nämlich könnte das Nicotin ein Dihydropyridin sein, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Allylgruppe vertreten ist und zwei andere durch die Imidgruppe, in welcher der Wasserstoff durch ein Aethyl substituirt ist. Die Formel des Nicotins würde dementsprechend folgende sein [1]):



[1]) Sollten die Untersuchungen der HHrn. Cahours und Etard, die bekanntlich aus dem Nicotin ein Isodipyridin erhalten haben, richtig sein, so wäre diese

Es versteht sich von selbst, das die Oxydation des Nicotins allein nicht als Beweis für die Richtigkeit dieser Formel dienen kann. Die Reduktion des Nicotins, die ich eben ausführe, deren Produkte ich jedoch noch nicht untersucht habe, könnte mit fast voller Gewissheit (mit Ausnahme freilich einiger Details) entscheiden, ob diese Formel richtig sei, da sich dabei die Bildung des Aethylamins und des Coniins, oder eines propylirten Hexahydropyridins (im Falle auch die Allylgruppe reducirt wäre) erwarten lässt.

Mit der oben angeführten Formel des Coniins ist jedoch die Bildung der Buttersäure bei seiner Oxydation allein nicht in Einklang zu bringen, deshalb habe ich zur Bestätigung der oben ausgesprochenen Ansicht über die Struktur des Coniins das natürliche Coniin einer Oxydation unterworfen. Wie zu erwarten war, habe ich dabei neben einer geringen Menge Fettsäure eine Stickstoff enthaltende Säure erhalten, die bei der Destillation mit Kalk Pyridin lieferte. Ihren Eigenschaften nach ist diese Säure sehr der Monocarbopyridinsäure ähnlich. Das Calciumsalz und das Chloroplatinat sind schon bereitet, krystallisiren aber noch nicht. Wenn die Säure sich wirklich als Monocarbopyridinsäure zeigen wird, so kann man kaum mehr die Richtigkeit der oben angeführten Formeln und die gegenseitigen, sehr nahen Beziehungen, die zwischen dem Coniin, Atropin und Nicotin existiren, was angesichts ihrer Giftigkeit mir besonders wichtig erscheint, in Zweifel ziehen. Meiner Ansicht nach sind die oben angeführten Formeln so wahrscheinlich und allenfalls zur Erklärung der Natur der Alkaloïde von Bedeutung, dass ich, nachdem ich die Analysen der Säuren, die ich aus dem Coniin erhalten habe, ausgeführt haben werde, an die D. Ch. Ges. zu Berlin eine kurze Mittheilung, in der ich die oben angeführten Formeln anführen werde, zu machen die Absicht habe. Ich hoffe, dass weder Hr. Ladenburg, noch Hr. Hofmann Etwas dagegen haben werden, da doch jedenfalls die Priorität der Betrachtung der Alkaloïde als Derivate der hydrogenisirten Verbindungen des Chinolins und des Pyridins mir angehört.

Die Untersuchungen der Reduktionsprodukte des Chinolins, des Lutidins und des Pyridins müssen, nach meiner Meinung, sehr Vieles in der Natur der Alkaloïde erklären.“

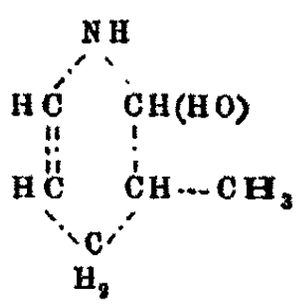
Ich lasse nun die Stelle des Briefes, wo Hr. Wischnegradsky über die Oxydation des synthetischen Collidins berichtet, aus, da er schon selbst darüber an die D. Ch. Ges. zu Berlin eine Vorläufige Mittheilung gemacht hat, die man in diesen Berichten XII, 1506 abgedruckt findet. Ich meine aber, dass es nicht ganz uninteressant

---

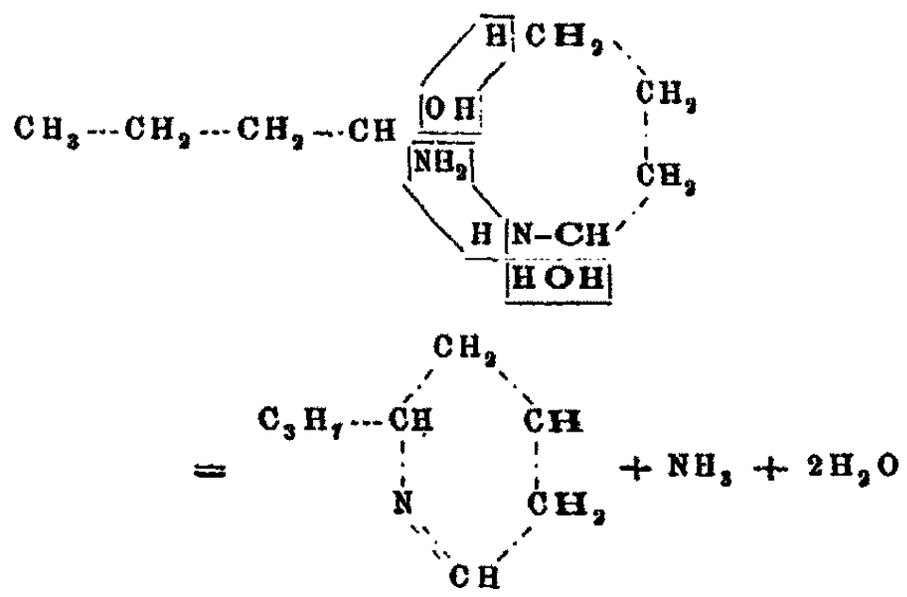
Formel zu verwerfen. Ich halte es jedoch für den Augenblick für rathsamer, die Ansichten des Hrn. Wischnegradsky, so wie er sie ausgesprochen hat, anzuführen, sollten sich auch einige unter ihnen in der Folge nicht bestätigen.

sein wird, die Ansichten des Hrn. Wischnegradsky über die Struktur einiger anderen synthetisch dargestellten Alkaloïde kennen zu lernen.

„Es scheint mir," schreibt Hr. Wischnegradsky weiter, „dass auch alle anderen condensirten Aldehydammoniake Derivate des Pyridins, oder des Hydropyridins, oder eines Pyridinkernes, an dem Wasserstoff und Wasser angelagert sind, darstellen. Nach dieser Vorstellung würde dem Oxytrialdin Schiff's die folgende Formel zukommen:



d. h. es würde ein Dihydropicolin vorstellen, an welchem ein Molekül Wasser angelagert ist. Das Coniin Schiff's, eine tertiäre Base, stellt ein propylirtes Tetrahydropyridin vor; seine Bildung aus dem Buttersäurealdehydammoniak geht wahrscheinlich in folgender Weise vor sich:

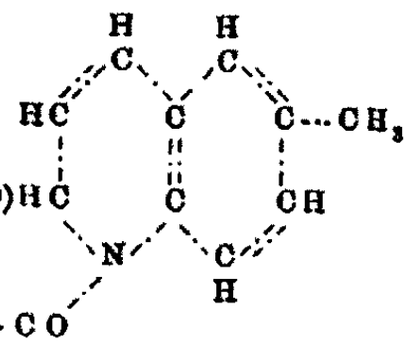


Somit besteht die Isomerie des natürlichen und des synthetischen Coniins in Folgendem: das Erste stellt ein allylirtes Derivat des Hexahydropyridins, das Zweite ein propylirtes Tetrahydropyridin dar. Das Valeritrin Lubavin's ist aller Wahrscheinlichkeit nach ebenso ein Hydropyridin mit mehr oder weniger complicirten Seitenketten."

Weiter theilt Hr. Wischnegradsky mit, dass, nach seiner Meinung, die Sauerstoff enthaltende und später d. h. im September 1879 (diese Berichte XII, 2093) von Hrn. Butlerow und Ihm beschriebene Base, sich dadurch vom Chinolin unterscheidet, dass sie ein Chinolin (resp. Lepidin) vorstellt, an welches durch Lösen der

doppelten Bindung sich ein Molekül Wasser angelagert hat [1]). Wäre dies wirklich der Fall, so liesse sich durch Entziehen des Moleküls Wasser ein Uebergang von dieser Base zum Chinolin bewerkstelligen und vice versa.

Die Struktur des Chinins liesse sich dann durch folgende Formel ausdrücken:

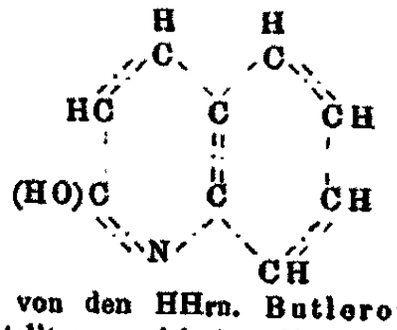


und die Verwandlung des Cinchonins in das Chinin würde auf die Substitution des Einen der Atome Wasserstoff der dem Stickstoff im Lepidintheile benachbarten Gruppe CH_2 durch das Hydroxyl zurückzuführen sein. Aus dem soeben Angeführten ist es klar, dass man bei der Synthese des Chinins nicht von einer Chinolinbase, sondern von einer Hydrochinolinbase ausgeben muss."

Endlich berichtet Hr. Wischnegradsky, dass er die Zersetzung des Cinchonins mittelst Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupferoxyd ausgeführt hat.

„Die Reaktion gab das erwartete Resultat. Sobald die Spaltung des Cinchonins angefangen hatte, machte sich die Bildung von metallischem Kupfer bemerkbar und ungeachtet dessen, dass ich," schreibt Hr. Wischnegradsky, „die Mischung ungefähr 4 Stunden lang erwärmt hatte, hat sich keine Spur Wasserstoff gebildet. Das unlösliche, harzartige Produkt hatte sich nicht gebildet und die Ausbeute von Chinolin war grösser. Der lösliche, harzförmige Körper wurde wie gewöhnlich erhalten. Aber ausserdem erhielt ich ein Resultat,

[1]) Diese Ansicht Wischnegradsky's hat sich aber, soviel mir bekannt ist, nicht bestätigt, denn die von Ihm angestellten Versuche das Wasser zu entziehen haben zu negativen Resultaten geführt. Nach meiner Meinung könnte diese Base dennoch als eine Hydroxylverbindung aufgefasst werden und ihr zum Beispiel folgende rationelle Formel zukommen:



welche sich auch mit der von den HHrn. Butlerow und Wischnegradsky später für diese Base aufgestellten empirischen Formel $C_{10}H_9NO$ völlig in Uebereinstimmung befindet.

dass ich gar nicht erwartet hatte, nämlich, das entstandene Chinolin destillirte vollständig zwischen 232 — 234° über und enthielt folglich gar kein Lepidin. Dieses, scheint sich mir völlig mit der Cinchoninformel und der Erklärung der Entstehung, bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Cinchonin, einer Mischung von Lepidin und Chinolin, im Einklang zu befinden. Mittelst dieser Methode kann man nun sehr leicht aus Cinchonin reines Chinolin erhalten und braucht nicht erst die Cinchoninsäure darzustellen. Das Ausbleiben des unlöslichen, harzartigen Produktes im Zusammenhange mit dem Umstande, dass sich während der Reaktion kein Wasserstoff entwickelt hatte, lässt keinen Zweifel darüber, dass der harzartige Körper ein Reduktionsprodukt des Chinolins sei. Ausserdem habe ich diesen harzartigen Körper schon längst der Oxydation unterworfen und in diesen Tagen aus der Oxydationsmischung eine Dicarbopyridinsäure isolirt."

Endlich muss ich noch hinzufügen, dass Hr. Wischnegradsky in Gemeinschaft mit dem Hrn. Dr. med. C. Sakowsky Untersuchungen über die Einwirkung des reinen (nach der soeben angeführten Methode dargestellten) Chinolins auf den Organismus unternommen hatte. Es wurde dabei gefunden, dass das Chinolin eine Temperaturerniedrigung hervorruft und in den Fällen von intermittirendem Fieber als ein wirksames Heilmittel gebraucht werden zu können scheint. Bei der jetzt von Hrn. Skraup bewerkstelligten leichten Synthese des Chinolins wird diese Beobachtung vielleicht für die Medicin, sowie für die Technik folgenreich sein. Mit diesen Untersuchungen ist nun Hr. C. Sakowsky im Augenblicke weiter beschäftigt und möchte das Recht behalten, dieselben ungestört zu Ende zu führen. Er hofft in Kurzem die Resultate derselben zu veröffentlichen.

St. Petersburg, 20. November 1880.

---

548. C. Scheibler: Ueber eine auffallende Beziehung zwischen der Krystallform und dem optischen Drehungsvermögen einiger Kohlehydrate.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Veranlasst durch die interessante Mittheilung Thomsen's über „Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate" (diese Berichte XIII, 2168), möchte ich im Nachstehenden die Aufmerksamkeit der Chemiker ebenfalls auf Beziehungen, welche zwischen der Krystallform und dem optischen Drehungsvermögen einiger Kohlehydrate bestehen und welche ich bereits in der Sitzung der chemischen

Sektion der Naturforscher-Versammlung zu Danzig am 22. September d. J. zur Sprache brachte, lenken.

Die Trehalose, die Arabinose und das Saccharin krystallisiren nämlich alle im rhombischen System und besitzen einen Prismenwinkel, der bei

der Trehalose zu 111° 31′ (Bodewig)
der Arabinose zu 111° 44′ (P. Groth)
und dem Saccharin zu 111° 16′ (Des Cloizeaux [1]))

gefunden wurde. Das Axenverhältniss in den Krystallen dieser Kohlehydrate ist für a : b nahezu dasselbe, während das Verhältniss zur Verticalaxe c ein verschiedenes ist.

Giebt man dem von mir [2]) neuerdings untersuchten Saccharin die verdoppelte Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$, so hat man:

	Axenverhältniss a : b : c	Optische Drehkraft
Trehalose $C_{12}H_{26}O_{13}$	0.6814 : 1 : 0.4171	$[\alpha]_D = +199$ (Berthelot)
Arabinose $C_{12}H_{24}O_{12}$	0.6783 : 1 : 0.4436	$[\alpha]_D = +118$ (Scheibler [3]))
Saccharin $C_{12}H_{20}O_{10}$	0.6815 : 1 : 0.7413	$[\alpha]_D = +93.8$ (Scheibler)

Es findet sich also entsprechend einer Abnahme von Wasser in der chemischen Zusammensetzung, bei einem unveränderten Axenverhältniss a : b, eine Zunahme der Verticalaxe c in den Krystallen, neben einer Abnahme der optischen Drehkraft, welche nicht zufällig, sondern der Ausdruck einer gesetzmässigen Beziehung zu sein scheint.

549. Julius Thomsen: Ueber Verbrennungswärme organischer Körper.

(Eingegangen am 28. November.)

Die bekannten, zahlreichen Versuche, welche Favre und Silbermann über die Verbrennungswärme der organischen Körper durchgeführt haben, haben ein Material herbeigeschafft, welches öfters benutzt worden ist, um muthmassliche Regelmässigkeiten in der Verbrennungswärme nachzuweisen und die Ursache derselben zu deuten.

Die Grundlage derartiger Berechnungen bildet stets die von Favre und Silbermann selbst aus ihren Versuchen abgeleitete, wahrscheinliche Constanz der Differenz zwischen der Verbrennungswärme

[1]) Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. IV, S. 94.
[2]) Diese Berichte XIII, 1685.
[3]) Diese Berichte VI, 612.

zweier benachbarten Glieder einer homologen Reihe von organischen Körpern.

Angenommen, dass eine solche constante Differenz in der Verbrennungswärme der Glieder homologer Verbindungen existire — die genannten Versuche stellten eine solche als wahrscheinlich heraus, sind aber nicht entscheidend — ist der Werth der aufgestellten Theorien bezüglich der Verbrennungswärme der Körper in der Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung bezüglich der Verbrennungswärme des ersten Gliedes jeder Reihe homologer Körper zu erkennen und zu prüfen.

Ich werde hier zwei derartige Versuche die Abhängigkeit der Verbrennungsräme von der Zusammensetzung der Körper abzuleiten näher besprechen. Der erste Versuch wurde von Hrn. L. Hermann im Jahre 1869, der zweite von Hrn. Quesneville vor einigen Wochen veröffentlicht.

Die Abhandlung von Hrn. L. Hermann (Vierteljahrschrift der Naturforscher-Gesellschaft in Zürich 1869, auch Chemisches Centralblatt 1869, N. 34—35) habe ich schon vor 11 Jahren einer eingehenden Kritik unterworfen (siehe diese Berichte II, 482 ff.), und mit dem Resultate meiner damaligen Kritik derselben bin ich noch jetzt völlig im Einklang; hier werde ich mich deshalb auf wenige Worte beschränken.

Die Verbrennungswärme der Glieder einer Reihe homologer Körper ist nach dem von Favre und Silbermann aufgestellten Principe A + nB, wenn A die Verbrennungswärme des ersten Gliedes und B die constante Grösse bedeutet, um welche die Verbrennungswärme für jedes eintretende CH_2 vermehrt wird.

Als Verbrennungswärme der ersten Glieder findet Hr. Hermann nach seinen Principen folgende Werthe:

Holzgeist	CH_4O	= 3u
Ameisensäure	CH_2O_2	= u
Dimethyläther	C_2H_6O	= 6u [1])
Ameisens.methyläther	$C_2H_4O_2$	= 4u
Methan	CH_4	= 4u.

Dieses Resultat ist aber in Worten, dass die Verbrennungswärme der ersten Glieder proportional mit der zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge sei; denn die zur vollständigen Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge beträgt für diese 5 Verbindungen bezugsweise 3, 1, 6, 4 und 4 Atome. Dieses ist eine alte Regel, die man vor Jahren für praktische Zwecke benutzt hat (z. B. zur Berechnung des Wärmeeffekts des Brennmaterials); aber in

[1]) Aus dem Diäthyläther berechnet; nämlich B ist bei Hrn. Hermann 2u + v, Diäthyläther giebt 10u + 2v; demnach Dimethyläther 10u + 2v — 2(2u + v) = 6u.

der That stimmt diese Regel nur approximativ mit der Erfahrung bei den höheren Gliedern, d. h. bei Körpern, deren Molekül eine grössere Anzahl Kohlenstoffatome enthält; für die ersten Glieder der homologen Reihen trennt sich dagegen das Resultat der Versuche völlig von demjenigen der Theorie. Anstatt einer constanten Grösse erhält man für u wechselnde Werthe von 47—60000 Wärmeeinheiten.

Um nun diese Differenzen zum Verschwinden zu bringen, benutzt Hr. Hermann verschiedene Ergänzungen in seinen Berechnungen, zu deren Durchführung fernere 3 Constante nothwendig werden, und selbst nach diesen Berichtigungen findet noch eine Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen statt, die z. B. für Holzgeist und Methylformiat 2—3 pCt. der Verbrennungswärme beträgt, d. h. 4—7000 Wärmeeinheiten. Hier befindet man sich ganz auf dem Gebiete der Willkür; denn etwaige Unübereinstimmungen zwischen Berechnung und Theorie können leicht als Beobachtungsfehler erklärt werden, wenn man den Resultaten der Versuche eine hinlängliche Unsicherheit beilegt.

Hr. Quesneville verfährt in ähnlicher Art (Moniteur scientifique, Novembre 1880). Auch in dieser Arbeit bildet die constante Differenz der Verbrennungswärme homologer Glieder, wie sie von Favre und Silbermann nachgewiesen ist, die Grundlage seiner Berechnung, aber er hat ausser dem von den genannten Forschern gegebenen Material noch einige neuere Messungen anderer Forscher benutzt.

Während in den Berechnungen Hrn. Hermann's die Gruppirung der Bestandtheile des Moleküls eine Hauptrolle spielte, legte Hr. Quesneville ein besonderes Gewicht auf das Molekulargewicht der Verbindungen oder deren Bestandtheile, d. h. auf die Masse der Elemente, die sich zu einer bestimmten Verbindung vereinigen.

Nach Hrn. Quesneville ist die Wärmetönung bei der Bildung des Methans CH_4 gleich $(12 + 4)$ 1000 Wärmeeinheiten, weil das Melekulargewicht des Methans $12 + 4 = 16$ ist. Für den Methylalkohol ist die Bildungswärme dagegen $2(12 + 16 + 4)$ 1000^c; während das Molekül CH_4O nur $12 + 16 + 4 = 32$ ist, wird die Bildungswärme der Verbindung hier 64 . 1000^c; der Einfluss des Molekulargewichtes ist demnach doppelt so stark, als beim Methan. Wesshalb dieser so sein muss, ist sehr schwer einzusehen. In anderen Fällen zeigen die reagierenden Atomgewichte einen negativen Einfluss auf die Bildungswärme, z. B. wird dieselbe für Aethylen, C_2H_4, nicht $(24 + 4)$ 1000^c in Uebereinstimmung mit derjenigen des Methans, auch nicht $2(24 + 4)$ 1000^c in Uebereinstimmung mit der Berechnung beim Methylalkohol, sondern $-(12 + 4)$ 1000^c, d. h. sie wird negativ, und das eine Kohlenstoffatom ist ausser Einfluss auf die Bildungswärme. Der Einfluss der Atomgewichte auf die Bildungswärme ist

demnach entweder positiv, negativ oder Null, entweder gleich der Atomzahl mal 1000 Wärmeeinheiten oder gleich ein Vielfaches dieser Werthe.

Vielleicht wird man gegen dieses Urtheil erwiedern, dass die von Hrn. Quesneville berechneten Verbrennungswerthe mit den bekannten Daten gut übereinstimmen. Ich erlaube mir desshalb hier einige Beispiele zu geben, wie man derartige Uebereinstimmungen hervorbringen kann, und ich werde die Beispiele sowie die Zahlenwerthe aus der Abhandlung wählen.

Erstes Beispiel: Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds ist 68.3 (d h. 68300 Wärmeeinheiten); wie lässt sie sich aus den Bestandtheilen des Kohlenoxyds berechnen? Bekanntlich ist die Wärmetönung bei der Bildung einer Verbindung gleich der Differenz zwischen der Verbrennungswärme und derjenigen der Verbindung. Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ist 94, diejenige des Sauerstoffs ist Null, und die Bildung des Kohlenoxyds ist demnach von einer Wärmeentwickelung von $94 - 68.3 = 25.7$ begleitet. Wie ist nun die Zahl 25.7 als ein Multiplum der Atomzahlen $C = 12$, $O = 16$ oder der Molekülzahl $CO = 28$ abzuleiten? Hr. Quesneville schreibt Seite 1180:

	Berechnet	Gefunden
O ··· C	$2 \times 12 = 24$	25.7

d. h. man lässt hier die Masse des Sauerstoffatoms keinen Einfluss auf die Bildungswärme ausüben. Wäre die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds nicht 68.3 sondern 67, wie sie bis vor einem Jahre angenommen war, hätte man ebenso folgerecht diesen Werth ableiten können, nämlich:

	Berechnet	Gefunden
$\begin{matrix} C \\ \vdots \\ O \end{matrix}$ — · —	$\left.\begin{matrix}12\\16\end{matrix}\right\} = 28$	27;

die Uebereinstimmung wäre dieselbe, aber die Grundlage eine ganz andere.

Zweites Beispiel: Die Verbrennungswärme des Methans ist 213.5, diejenige seiner Bestandtheile 232, demnach die Bildungswärme des Methans $232 - 213.5 = 18.5$. Nun ist die Molekülzahl des Methans $CH_4 = 16$, und Hr. Quesneville setzt demnach Seite 1156 die Bildungswärme desselben zu 16. Aber die Abweichung zwischen 18.5 und 16 d. h. 2500^c darf keineswegs den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden, nachdem die Verbrennungswärme des Methans mit völlig identischen Resultaten von Hrn. Berthelot und mir gemessen worden ist.

Drittes Beispiel: Die Ableitung der Verbrennungswärme der Ameisensäure bildet ein höchst interessantes Beispiel bezüglich der

Willkür in diesen Berechnungen. Seite 1171 steht Folgendes: „Wenn man den Sauerstoff der Ameisensäure als Attraktionscentrum wählt und der Säure die Constitution $O_2 \lessdot \overset{C}{H_2}$ giebt, erhält man, indem man in der allgemeinen Formel $T = +5$ setzt:

	Berechnet	Gefunden (F. u. S.)
$O_2 \lessdot \overset{C}{H_2}$	$94 - 5 . 12$	
	$69 - 5 . 2$	
	$163 - 5 . 14 = 93$	92.“

Die zwei Atome Sauerstoff haben demnach keinen Einfluss auf die Bildungswärme, dagegen treten hier C und H_2 mit ihrem fünffachen Atomgewichte auf, und die Bildungswärme ist demnach $5 . 14 = 70$, wonach die Verbrennungswärme $163 - 79 = 93$, während der Versuch 92 gegeben hat. Hier ist ja die schönste Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Leider findet aber hier ein grober Irrthum statt. Hr. Quesneville hat nämlich für die Verbrennungswärme den von Favre und Silbermann angegebenen Werth, den sie selbst als höchst unsicher erklären, benutzt. Schon vor 8 Jahren habe ich diesen Werth genauer gemessen und einen um etwa 30 kleineren Werth erhalten; Hrn. Berthelot's spätere Untersuchungen gaben einen um etwa 24 geringeren Werth. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure wäre demnach etwa 65 anstatt 93 zu setzen, und die Bildungswärme wird dann 98 anstatt 70, wodurch jede Uebereinstimmung verschwindet. Man kann sie aber wieder zum Vorschein bringen, wenn man anstatt das 5-fache ein 7-faches Multiplum einführt, oder wenn man die Formel der Säure in anderer Art zusammenstellt.

Wenn man nun ferner bedenkt, dass Hr. Quesneville hier die Verbrennungswärme der Körper ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand derselben benutzt, mag es wohl nach dem oben Entwickelten als völlig erwiesen sein, dass Hr. Quesneville durch diese Arbeit durchaus keinen brauchbaren Beitrag zur Lösung der Aufgabe, die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von der Zusammensetzung der fraglichen Verbindungen nachzuweisen, geliefert hat.

Um eine solche Aufgabe lösen zu können, ist es durchaus nothwendig, nur hinlänglich genaue Messungen der Verbrennungswärme zu benutzen und nicht als Beobachtungsfehler solche Unübereinstimmungen zu erklären, welche die Grenze der Beobachtungsfehler überschreiten. Im entgegengesetzten Falle werden die Resultate der theoretischen Untersuchungen ganz und gar illusorische.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1880.

550. G. A. Barbaglia und P. Gucci: Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Natriumbisulfite.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.]

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Natriumbisulfitlösung, frisch dargestellt mit reinem Natriumcarbonat, wurde in zugeschmolzenen Röhren bei ungefähr 150° C. sieben Stunden lang erhitzt.

Im Innern der erkalteten Röhren bemerkt man ein Kügelchen von Schwefel, welches in der durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit schwimmt. Diese letztere wird entweder durch Schütteln oder beim Oeffnen des Rohres zu einer festen krystallinischen Masse, welche vollständig in Wasser löslich ist, stark saure Reaktion zeigt und mit Baryumchlorid ein reichliches, in Chlorwasserstoffsäure unlösliches Präcipitat liefert. Der Alkohol, mit welchem die Krystalle gewaschen wurden, zeigte gleichfalls stark saure Reaktion, mit Baryumcarbonat neutralisirt und auf dem Wasserbade fast bis zur Trockenheit verdunstet, gab er prismatische Krystalle, welche, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, ein unlösliches Präcipitat von Baryumsulfat lieferten.

Daraus kann man schliessen, dass bei der Zersetzung das Natriumbisulfit zusammen mit Schwefel und Natriumsulfat sich auch Schwefelsäure bildet.

Auf 10 ccm derselben wässrigen Natriumbisulfitlösung, welches 5.595 g Salz enthielt, (auf die früher erwähnte Weise erhitzt) erhielten wir 0.565 g Schwefel, 0.882 g Schwefelsäure (welche mit der Titrirmethode bestimmt war) und 3.834 g Natriumsulfat.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procentzahlen:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.24	10.09
Schwefelsäure	15.60	15.76
Natriumsulfat	68.26	68.52
Wasser	5.90	—

Folglich wird die Zersetzung des Natriumbisulfits durch die Gleichung ausgedrückt:

$$6NaHSO_3 = 3Na_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O.$$

Wir haben auf dieselbe Weise Versuche mit Ammoniumbisulfit und Magnesiumbisulfit angestellt und erhielten dieselben Resultate. So gaben 10 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumbisulfit (4.812 g Salz enthaltend):

0.510 g Schwefel,
0.763 g Schwefelsäure,
3.219 g Ammoniumsulfat.

Darauf ergeben sich folgende Procentzahlen:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.78	10.59
Schwefelsäure	16.50	15.87
Ammoniumsulfat	66.66	66.89
Wasser	6.06	—

Und die Gleichung:

$$6NH_4HSO_3 = 3(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O.$$

10 ccm einer gesättigten Magnesiumbisulfitlösung, 3.320 g Salz enthaltend, gaben

0.578 g Schwefelsäure,
2.140 g Magnesiumsulfat.

Infolgedessen sind die Procentzahlen:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	11.47	—
Schwefelsäure	17.43	17.53
Magnesiumsulfat	64.75	64.52
Wasser	6.35	—

Und die Gleichung:

$$3MgH_2SO_3 = 3MgSO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O.$$

Auf Grund der Resultate dieser Untersuchungen glauben wir sagen zu können, dass die reducirende Einwirkung der Sulfite auf die Schwefligesäure nur bei der Temperatur von über 150° C. an stattfindet[1]) und dass diese Art und Weise von Zersetzung im Allgemeinen eine Eigenschaft der Bisulfite ist.

Pisa, Chemisches Universitätslaboratorium.

551. H. Precht: Ueber die Bildung des Wasserstoffs in den Stassfurter Kalisalzbergwerken.

(Eingegangen am 10. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im vorigen Jahre in diesen Berichten[2]) gegebene Mittheilung, über Vorkommen und Bildung von Wasserstoff in dem Stassfurter Carnallit, kann ich heute durch verschiedene Beobachtungen ergänzen.

Was zunächst die früher aufgestellte Hypothese, die Bildung des Wasserstoffs durch Oxydation von Eisenchlorür nach der Gleichung ($6FeCl_2 + 3H_2O = 2Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 6H$) anlangt, so hat dieselbe

[1]) Wir haben dieselbe Lösung von Natriumbisulfit bei 140° C. acht Stunden lang erhitzt und das Salz erlitt keine Zersetzung.

[2]) Diese Berichte XII, 557.

jetzt grössere Wahrscheinlichkeit gewonnen, da einerseits Eisenchlorürchlorkalium im Salzlager nachgewiesen, anderseits eine Aufklärung über die weitere Umsetzung des gebildeten Eisenchlorids gefunden wurde.

Das gegenwärtige Vorkommen von Eisenchlorür im Stassfurter Salzlager ist auf wenige Salze beschränkt, kann aber in diesem mit aller Schärfe nachgewiesen werden. In erster Linie ist hier der Boracit, das beständigste von allen Stassfurter Salzen, anzuführen, welcher fast immer Eisenchlorür enthält, selten trifft man rothgefärbten sog. Eisenboracit an, und auch in diesem ist die Oxydation in der Regel noch nicht beendet; dagegen erhält man mit Tachhydritlösungen Reaktionen auf Eisenchlorür und Eisenchlorid. Das anfangs erwähnte Eisenchlorürchlorkalium, $2KClFeCl_2 2H_2O$, welches nach Berzelius monokline Krystalle bildet, und sich aus der Lösung beider Chlormetalle abscheidet, habe ich in einem grüngefärbten Steinsalze[1]) nachweisen können. Das Doppelsalz bildete kleine, grüne Krystalle, welche in einem aus 59 pCt. Chlorkalium und 41 pCt. Chlornatrium bestehenden Salze eingebettet lagen. Die Durchschnittsprobe dieses Steinsalzes enthielt 7.88 pCt. Chlorkalium und nach der Untersuchung von Ochsenius[2]) 3.5 pCt. Eisenchlorür.

Bei der Bildung des Salzlagers krystallisirte das Doppelsalz, Eisenchlorürchlorkalium, hauptsächlich in Gemeinschaft mit Carnallit aus, während zu den Zeitperioden der Kieserit- und Steinsalzablagerung, die Bedingungen für eine Krystallisation von Kalisalzen nicht vorhanden waren. Man findet somit eine genügende Erklärung für das alleinige Vorkommen von Eisenoxyd im Carnallit.

Das bei der Oxydation von Eisenchlorür gebildete Eisenchlorid ist nur noch in Spuren im Tachhydrit aufzufinden, der grösste Theil desselben hat sich mit Magnesiumhydrat in Eisenoxyd und Chlormagnesium umgesetzt, indem letzteres mit dem gleichzeitig freigewordenen Chlorkalium Carnallit bildete.

Nach genauen Untersuchungen sind Magnesia- und Thonerdehydrat im Salzlager weit verbreitet, und treten namentlich bei der Verarbeitung von Carnallit zum Vorschein. Aus einzelnen blassroth gefärbten Carnallitstücken, welche beim Lösen einen beträchtlichen Gehalt an unlöslichen Bestandtheilen zeigten, gelang es mir, durch Abschlämmen von Anhydritkrystallen ein Produkt zu erhalten, welches im trocknen Zustande 72.2 pCt. Magnesia und 24.8 pCt. Eisenoxyd enthielt; ferner Spuren von Thonerde und organischen Substanzen. Wird der beim Klären der Rohsalzlösungen sich abscheidende Schlamm durch längeres Kochen und vollständiges Auswaschen mit heissem

[1]) Dieses Salz aus dem Salzthone von Douglasshall wurde mir von Herrn Consul Ochsenius in Marburg gütigst übersandt.

[2]) Ochsenius: Bildung der Salzlager.

Wasser gereinigt und endlich von Anhydrit und Eisenglimmer durch Schlämmen getrennt, so erhält man ein Produkt von folgender Zusammensetzung:

Wasser und org. Subst.		19.17 pCt.
In 6 pCt. Salzsäure löslich	Thonerde	29.92 -
	Magnesia	5.24 -
	Eisenoxyd	0.63 -
	Kieselsäure	0.51 -
In Salzsäure unlöslich (Thon)		44.20 -
		99.67 pCt.

Um genaue Zahlen von den im Carnallit enthaltenen Quantitäten Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia zu erhalten, untersuchte ich den unlöslichen Rückstand einer grossen Durchschnittsprobe des geförderten Rohsalzes von Neu-Staassfurt und fand folgende Zusammensetzung:

	Anhydrit	0.664 pCt.
	Thon und Sand	0.268 -
	Boracit	0.054 -
In verd. Salzsäure	Thonerde	0.159 -
	Eisenoxyd	0.048 -
	Magnesia	0.037 -
	Kieselsäure	0.008 -

Bei Betrachtung der gegebenen Zahlen erscheint die Quantität an Eisenoxyd immerhin gering und es könnte daher die Frage aufgeworfen werden, ob ein Gehalt von 0.048 pCt. zur Bildung grosser Mengen Wasserstoff genügt, welche namentlich bei der Eröffnung neuer Salzbergwerke[1]) auftreten.

Legt man den Gehalt an Eisenoxyd von 0.048 pCt. zu Grunde, so enthält ein Cubikmeter Abraumsalz (spec. Gew. = 1.9) 0.912 kg oder bei einer Mächtigkeit der Carnallitregion von 30 m pro Quadratmeter 27.36 kg Eisenoxyd, welches bei der Bildung aus Eisenchlorür durch Wasserzersetzung nach obiger Formel 0.342 kg oder 3817 L Wasserstoff erzeugt hat. Die Quantität des gebildeten Wasserstoffs beträgt demnach pro Quadratmeter der Oberfläche des Salzlagers 3817000 cbm.

Endlich erlaube ich mir noch die Mittheilung hinzuzufügen, dass Herr Ochsenius den Vorschlag gemacht, das Doppelsalz-Eisenchlorür-Chlorkalium, dessen mineralogisches Vorkommen konstatirt wurde, nach dem ersten Fundorte mit dem Namen „Douglasit“ zu bezeichnen. Hoffentlich findet sich diese Verbindung beim weiteren Abbau des Carnallitlagers in grösseren Quantitäten, um Gelegenheit zu haben, deren Eigenschaften genau kennen zu lernen.

Neu-Staassfurt, 8. December 1880.

[1]) Im Salzbergwerke Neu-Staassfurt sind Wasserstoffausströmungen, welche anfangs bei ihrer Entzündung meterlange Flammen gaben, über 2 Jahre beobachtet.

552. H. Landolt: Ueber die Umkehrung der Rotationsrichtung optisch activer Substanzen.

(Eingegangen am 14. Decbr.; vorgetr. i. d. Sitzung am 22. Novbr. v. Verfasser.)

Das specifische Drehungsvermögen fast aller circularpolarisirender Kohlenstoffverbindungen wird bekanntlich verändert:

1) durch die als Lösungsmittel angewandte inactive Flüssigkeit,

2) durch die Wärme.

Diese Einflüsse bringen bei gewissen activen Körpern eine Vermehrung, bei andern eine Abnahme der specifischen Rotation hervor, und zwar in sehr verschiedenem Grade.

In einigen Fällen tritt die Erscheinung ein, dass bei fortschreitender Aenderung der Menge des Lösungsmittels oder der Temperatur das Drehungsvermögen der Substanz auf Null heruntersinkt und dann in der entgegengesetzten Richtung sich vergrössert. Es wird also bei einer gewissen Concentration oder Temperatur ein inactiver Zustand passirt.

Zufolge des Interesses, welches diese Umkehrung der Rotationsrichtung besitzt, stelle ich nachstehend die wichtigsten der bis jetzt beobachteten Fälle zusammen, unter Beifügung einiger neuer Versuche.

1) Weinsäure. Wie Biot fand, sind die wässerigen Lösungen der gewöhnlichen Weinsäure rechtsdrehend, und es nimmt die specifische Rotation $[\alpha]$ mit der Verdünnung in erheblichem Grade zu, oder also mit der Concentration ab. Die Veränderung ist durch die Formel:

$$[\alpha] = A + Bq$$

ausdrückbar, worin q den Procentgehalt der Lösungen an Wasser bedeutet. Zur Feststellung der Constanten A und B untersuchte Biot Lösungen mit 5 bis 60 Proc. Weinsäure und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Für A resultirten folgende Werthe [1]):

bei der Temperatur	10°	— 1.572	geltend für rothes Licht von der Wellenlänge 0.000635 mm.
- - -	15	— 0.869	
- - -	20	— 0.278	
- - -	25	+ 0.225	

B wurde bei allen Temperaturen = + 0.14315 gefunden.

Es ergab sich also für die Constante A, welche die specifische Rotation der wasserfreien Weinsäure ausdrückt, bei den unter etwa

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3], 59, 206, § 11 (1860).

20° liegenden Temperaturen ein negativer Werth, d. h. Linksdrehung, und Biot versuchte ob sich eine solche an Platten von fester, amorpher Weinsäure nachweisen liess. In einem mit parallelen Glaswänden von 70 mm Abstand versehenen Troge wurde unter Zusatz von sehr wenig Wasser geschmolzene Weinsäure in den Polarisationsapparat eingesetzt. So lange die Masse noch flüssig war, besass sie starke Rechtsdrehung, welche sich aber beim Abkühlen immer mehr verminderte. Nach dem Uebergang in den festen Zustand trat nun in der That Linksablenkung auf, und zwar für mittlere gelbe Strahlen bei der Temperatur 15° um einen Winkel von 2°, bei der Temperatur 3.5° um 5° [1]).

Arndtsen [2]) hat später die Drehung der Weinsäurelösungen mit Bezug auf die den Fraunhofer'schen Linien C D E b F e entsprechenden Strahlen bestimmt, und bei den drei letzten, welche im grünen und blauen Theil des Spectrums liegen, für die Constante A ebenfalls negative Werthe erhalten. Die Versuchstemperatur betrug stets 24°. Aus der z. B. für den blauen Strahl e gegebenen Formel:

$$[\alpha]_e = -9.657 + 0.31437\,q$$

folgt, dass wenn q = 30.7, oder also der Procentgehalt an Weinsäure 69.3 beträgt, die Lösung inactiv sein wird, und dass bei grösserer Concentration Linksdrehung, bei kleinerer Rechtsdrehung auftreten muss. Wässrige Lösungen mit 69 pCt. Weinsäure lassen sich indess bei gewöhnlicher Temperatur nicht darstellen, es konnte somit der Wechsel in der Rotationsrichtung nicht direct beobachtet werden. Dagegen gelang es Arndtsen, Linksablenkung für stark brechbare (blaue) Strahlen zu erhalten, als concentrirte Lösungen von Weinsäure in Alkohol angewandt wurden.

Da auf die obigen Arten sich die Ueberführung der Weinsäure in den linksdrehenden Zustand nur schwer erreichen lässt, so habe ich nach Mitteln gesucht, um dasselbe leichter und zwar für gelbes Natriumlicht hervorzubringen.

Wie schon Biot [3]) beobachtet hat, wird die Rechtsdrehung wässeriger Weinsäurelösungen durch Zufügen anderer Säuren vermindert, und es wurde zunächst versucht, bis zu welchem Grade diese Abnahme gehen kann. Einige mit Hülfe von Schwefelsäure dargestellte Mischungen von bestimmtem Molekularverhältniss ergaben bei Benutzung eines Laurent'schen Polarisationsapparates folgende Werthe für die specifische Drehung der Weinsäure:

---

[1]) Biot, Compt. rend. 29, 681.
[2]) Arndtsen, Ann. chim. phys. [3], 54, 403.
[3]) Biot, Mém. de l'Acad. 16, 229 (1838).

	Zusammensetzung der Lösung:	$[\alpha]_D$ bei 25° Temp.
1	1 Mol. Weins. + 50 Mol. Wasser	+ 13.12°
2	1 - - + 50 - - + 2 Mol. Schwefels.	10.56
3	1 - - + 50 - - + 4 - -	8.27
4	1 - - + 50 - - + 6 - -	6.21

Bei weiterer Vermehrung der Schwefelsäure sinkt die Drehung noch tiefer, während umgekehrt Wasserzusatz sie erhöht. Die schwefelsäurereichste Mischung, welche sich darstellen liess, ohne dass eine chemische Veränderung der Weinsäure begann, hatte die Zusammensetzung:

	Procente	Moleküle
Weinsäure	6.31	1
Wasser	24.21	32
Schwefelsäure	69.48	16.8

und gab $[\alpha]^D = + 2.35°$, war also noch immer rechtsdrehend.

Andere Säuren wirken ebenfalls vermindernd, jedoch in ungleichem Grade. Die nachfolgenden Flüssigkeiten wurden erst gleich nach der Darstellung auf ihr Drehungsvermögen geprüft, und sodann nach längerem Erhitzen auf 100° im geschmolzenen Rohr.

Zusammensetzung der Lösungen:	$[\alpha]_D$ bei 25° Frisch dargestellt	$[\alpha]_D$ bei 25° Nach dem Erhitzen	Dauer der Erhitzung Stunden
1 Mol. Weins. + 50 Mol. Wasser	+ 13.12	—	—
+ 6 Mol. Essigsäure	10.01	+ 9.29	16
+ 6 - Chlorwasserstoff	7.01	6.20	16
+ 6 - Schwefelsäure	6.21	6.13	16
+ 6 - Salpetersäure	5.47	4.89	2

Die Erhitzung hat wie man sieht, wenig Einfluss.

Von den obigen Säuren übt die Essigsäure die geringste Wirkung aus, doch war sie die einzige, welche man schliesslich in ganz concentrirtem Zustande mit der Weinsäure in Berührung bringen konnte, ohne die letztere chemisch zu verändern. Zwei Lösungen von Weinsäure in Eisessig von 99.3 pCt. ergaben bei der Temperatur 20° nachstehende Resultate:

		Procente	Moleküle	
I.	Weinsäure	9.42	1	$[\alpha]_D = + 7.02^0$
	Essigsäure	90.58	24	
II.	Weinsäure	2.16	1	$[\alpha]_D = + 3.94.$
	Essigsäure	97.84	113	

Wässerige Lösungen mit dem obigen Weinsäuregehalt würden die specifische Drehung:

	I.	II.
$[\alpha]_D =$	$+ 13.72^0$	14.70^0

besitzen.

Mit Hülfe von Säuren lässt sich also das Drehungsvermögen der Weinsäure wohl erheblich vermindern, aber nicht umkehren.

Wie Biot [1]) ebenfalls schon gefunden hat, büsst die Weinsäure, wenn sie in Alkohol oder Holzgeist gelöst wird, ihr Drehungsvermögen fast vollständig ein. Bei Wiederholung dieser Versuche mit Methylalkohol erhielt ich folgende Ablenkungen für den Strahl D:

	Weinsäure in 100 ccm Lösung	Drehungswinkel für eine Schicht von 2.2 dm
I.	15.4 g	$+ 0.47^0$
II.	7.7 -	$+ 0.37.$

Beim Stehen nahm der Drehungswinkel zu, offenbar in Folge von sich bildendem weinsäurem Aethyl, welches stärker activ ist, als die freie Säure.

Wendet man als Lösungsmittel Aceton an, welches erhebliche Mengen von Weinsäuren aufnimmt, so lassen sich ähnliche kleine, aber immer noch nach rechts gehende Ablenkungen beobachten. Eine mit Hülfe von schwach wasserhaltigem Aceton dargestellte Lösung, welche 21.5 pCt. Weinsäure enthielt, gab im 2 dm Rohr die Drehung $\alpha_D = + 0.51^0$. Temperatur 20^0. Als vollständig entwässertes Aceton angewandt wurde, sank der Ablenkungswinkel bei einer Lösung mit 18.4 pCt. Weinsäure auf $+ 0.26^0$ für 2 dm. Dieser Werth erhöhte sich sofort wieder auf $+ 0.5^0$, wenn nur 1 Tropfen, und auf $+ 1.4^0$ als mehrere Tropfen Wasser zugesetzt wurden.

Endlich gelang es unter Benutzung eines Gemenges von wasserfreiem Aceton und Aether eine linksdrehende Weinsäurelösung herzustellen. Dieselbe enthielt 8.37 pCt. Säure, und gab im Laurent'schen Polarisationsapparat bei der Temperatur 20^0 eine Ablenkung von $- 0.16^0$ für 2 dm [2]).

Nach Zusatz von Chloroform zu einer Lösung von Weinsäure in wasserfreiem Aceton wurde ebenfatls beobachtet, dass die frühere

---

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 15, 240 (1838).

[2]) Dass bei so kleinen Drehungen ein etwaiger Einfluss der Deckgläschen des Polarisationsrohres sorgfältig in Betracht gezogen werden muss, ist selbstverständlich.

schwache Rechtsdrehung der letzteren in Links überging. Der Ablenkungswinkel betrug indess auch hier blos -0.2^0 für 2 dm.

2) Aepfelsäure. Die natürliche aus Vogelbeeren dargestellte Aepfelsäure wurde von Pasteur [1]) als eine linksactive Substanz bezeichnet, zufolge Prüfung einer Lösung, welche 32.9 pCt. Säure enthalten und die specifische Drehung $[\alpha]_j = -5.0^0$ ergeben hatte. Bei der Untersuchung über den Einfluss des Wassers auf das Rotationsvermögen der Aepfelsäure fand G. H. Schneider [2]) dass wenn man von verdünnten Lösungen, welche Linksdrehung zeigen, allmälig zu concentrirteren vorschreitet, die specifische Drehung zunächst abnimmt, sodann bei einem Gehalt von 34.24 pCt. Säure ganz verschwindet, und bei noch stärkern Concentrationen in zunehmende Rechtsdrehung übergeht. Die Veränderung ist durch die Formel:

$$[\alpha]_D = 5.801 - 0.08959\,q$$

ausdrückbar, worin q die Procente an Wasser bedeutet.

Hier liegt also eine sehr leicht zu verfolgende Umkehrung der Drehungsrichtung vor, und Hr. Schneider konnte eine solche auch bei mehreren äpfelsauren Salzen, welche er in meinem Laboratorium untersuchte, beobachten. Hierüber wird derselbe eine besondere Mittheilung veröffentlichen.

Aus der obigen Formel folgt, dass die Aepfelsäure im wasserfreien Zustande eine Rechtsdrehung im Betrage von $[\alpha]_D = 5.80^0$ zeigen muss. Das von Bremer [3]) aus Traubensäure dargestellte Ammoniumhydromalat, welches in einer 8.12 procentigen Lösung nach rechts drehte ($[\alpha]_D = +6.3^0$) würde bei Anwendung concentrirterer Lösungen oder ganz ohne Wasser unzweifelhaft Linksablenkung besitzen. Da die Benennungen rechts und links offenbar auf die reinen activen Substanzen und nicht auf die durch Einfluss der Lösungsmittel veränderten anzuwenden sind, so wäre hiernach die gewöhnliche Aepfelsäure als rechtsdrehend, die Bremer'sche Säure als linksdrehend zu bezeichnen. Die nämliche Bemerkung lässt sich auch in Bezug auf die beiden Weinsäuren machen.

3) Asparagin und Asparaginsäure. Für diese beiden Körper fand Pasteur [4]), dass sie in sauren Lösungen Drehung nach rechts, in alkalischen nach links zeigen. Hr. A. Becker hat in meinem Laboratorium über den Einfluss zunehmender Mengen von Säuren und Alkalien ausführliche Beobachtungen angestellt, und bei Anwendung von Essigsäure eine allmälige Umkehrung der Rotationsrichtung constatiren können.

---

[1]) Pasteur, Ann. Chim. phys. [3], 31, 81.
[2]) Schneider, diese Berichte XIII, 620.
[3]) Bremer, diese Berichte XIII, 351.
[4]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3], 31; 75, 78.

Asparagin zeigt in verdünnten wässerigen Lösungen, welche sich blos bis zu dem Procentgehalt von 1.4 herstellen lassen, Linksdrehung im Betrage von $[\alpha]_D = -5.3^0$. Durch vermehrten Zusatz von Essigsäure in folgenden Molekularverhältnissen nimmt die Rotation ab, und geht durch Null in rechts über.

Moleküle			$[\alpha]_D$
Asparagin	Essigsäure	Wasser	bei 20°
1	1	300	— 3.52°
1	2	300	— 3.12
1	5	300	— 1.45
1	7	300	— 0.58
1	10	300	0
1	15	300	+ 1.13
1	20	300	+ 2.70

Asparaginsäure lenkt in wässeriger Lösung ebenfalls nach links ab und erleidet, wie nachstehende Versuche zeigen, bei steigendem Zusatz von Essigsäure einen allmäligen Uebergang in den rechtsdrehenden Zustand:

Moleküle			
Asparaginsäure	Essigsäure	Wasser	$[\alpha]_D$ bei 20°
1	—	256—300	—4.04°
1	1	284.4	—3.11
1	2	284.4	—1.07
1	3	284.4	—0.38
1	4	284.4	—0.12
1	5	284.4	+0.18
1	7	284.4	+1.09
1	10	284.4	+1.74.

Eine ausführliche Publikation der Versuche des Hrn. Becker wird nachfolgen.

4) Invertzucker. Hier liegt ein Fall vor, wo durch Einwirkung der Wärme ein vorübergehender Wechsel der Rotationsrichtung hervorgebracht werden kann. Wässerige Invertzuckerlösungen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur Linksdrehung. Diese nimmt bei steigender Erwärmung rasch ab, und zwar ist nach Versuchen, welche Tuchschmid[1]) schon vor längerer Zeit in meinem Laboratorium ausgeführt hatte, die Verminderung bei einer Lösung mit 17.21 g Invertzucker in 100 cbm durch die Formel:

$$[\alpha]^t_D = -27.9 + 0.32\,t$$

ausdrückbar. Dieselbe stimmt mit neueren Versuchen von Lippmann[2]), welche sich zwischen den Temperaturen 0° bis 80° aus-

[1]) Tuchschmid. Kolbe, J. f. pr. Ch. 2, 285.
[2]) v. Lippmann. Diese Berichte XIII, 1822.

dehnten, sehr gut überein. Nach dieser Formel muss das Drehungsvermögen der genannten Lösung, welches bei der Temperatur 0^0 $= -27.9^0$ ist, sich auf Null erniedrigen, also Inactivität eintreten, wenn man die Temperatur auf 87.2^0 erhöht. *Lippmann* beobachtete diese Erscheinung bei 87.8^0, Casamajor[1]) bei 88^0. Wird noch höher erwärmt, so tritt Rechtsdrehung ein, welche zufolge der obigen Formel bei 100^0 den Werth $[\alpha]_D = +4.1^0$ erreichen muss.

Durch Zusatz von Alkohol wird, wie Jodin[2]) zuerst fand, die Linksdrehung der Invertzuckerlösungen vermindert, und beim Erwärmen soll die Ablenkung in Rechts übergehen. Diese Umkehrung der Rotationsrichtung habe ich sehr leicht beobachten können. Löst man z. B. 19 g Rohrzucker in 15 ccm Wasser, fügt 5 ccm Eisessig hinzu, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, und verdünnt nachher mit absolutem Alkohol im Messkölbchen auf 100 ccm, so enthält diese Flüssigkeit 20 g Invertzucker. Wird dieselbe in eine Polarisationsröhre von 2 dm Länge gefüllt, welche mit Blechmantel umgeben ist, und lässt man durch den letztern Wasser von verschiedener Temperatur fliessen, so ergeben sich folgende Drehungswinkel für den Strahl D:

Temperatur	Ablenkung
20^0	-1.9^0
30^0	-0.9^0
40^0	$+0.2^0$
50^0	$+1.3^0$
60^0	$+2.2^0$.

Die Temperatur, bei welcher Inactivität herrscht, muss für eine solche Flüssigkeit ungefähr 38^0 betragen.

Bei Invertzucker ist der Wechsel der Rotationsrichtung leicht zu erklären. Wie Dubrunfaut[3]) gefunden hat, nimmt das Rotationsvermögen der Laevulose mit steigender Temperatur rasch ab, während dasjenige der Dextrose sich nur wenig verändert. Hat man daher ein Gemenge beider Substanzen, so wird beim Erwärmen die Linksdrehung allmälig verschwinden und die Rechtsdrehung der Dextrose hervortreten.

Bei Traubensäure, wo ebenfalls eine Verbindung einer rechts- und linksdrehenden Substanz vorliegt, deren Rotationen sich aber wegen gleicher Grösse aufheben, habe ich mich überzeugt, dass wenn man wässerige Lösungen im Polarisationsapparat bis zu 80^0 erwärmt, dennoch kein Drehungsvermögen hervortritt. Wie durch Biot u. A. nachgewiesen ist, vermehrt sich die Rotation der gewöhnlichen sog. rechtsdrehenden Weinsäure erheblich mit der Temperatur, es muss

---

[1]) Casamajor. Wiedemann Beiblätter. 1879, 804.
[2]) Jodin, Compt. rend. 58, 613.
[3]) Dubrunfaut, Compt. rend. 42, 901.

also die Wärme auf die Linksweinsäure in genau demselben Grade erhöhend einwirken. Ebenso wenig nimmt die Traubensäure Drehungsvermögen an, wenn man wässerige Lösungen längere Zeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt.

An die obigen Substanzen lässt sich noch der Mannit anschliessen, welcher in wässerigen Lösungen sehr schwach nach links dreht, durch Zusatz von Alkalien eine stärkere Rotation nach links, bei Gegenwart von Borax und anderen neutralen Salzen dagegen eine solche nach rechts annimmt. [Vignon[1]), Bouchardat[2]), Müntz und Aubin[3]).] Auch hier ist die Veränderung der Rotation nur eine verübergehende, sie verschwindet wieder sowie die betreffenden Stoffe aus der Lösung entfernt werden.

Wechsel der Rotationsrichtung kann endlich auftreten, wenn eine chemische Veränderung der activen Körper vorgenommen wird; es sind zahlreiche Beispiele[4]) bekannt, wo die Derivate entgegengesetzt drehen wie die Muttersubstanzen. Ein neuer Fall dieser Art ist von Scheibler[5]) beobachtet worden: Saccharin dreht rechts, das Natrium- und Calciumsalz desselben links. Auch wenn eine blosse Polymerisirung stattfindet, wie z. B. bei langem Erhitzen von Terpentinöl, zeigt sich die Erscheinung. In allen diesen Fällen ist aber die Veränderung der Rotation eine bleibende, und sie unterscheiden sich daher bestimmt von den oben angeführten Vorgängen.

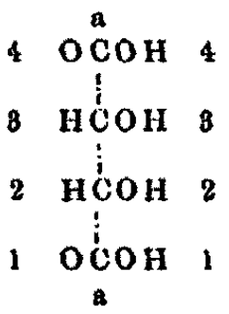
Will man sich eine Vorstellung über die Ursache der Aenderung und schliesslichen Umkehrung des Rotationsvermögens machen, so dürfte am ehesten auf die schon von Rammelsberg[6]), Pasteur[7]) u. A. ausgesprochene Annahme eines schrauben- oder wendeltreppenförmigen Baues der activen Medien einzugehen sein. Diese Ansicht hat bekanntlich in der neueren Zeit eine gewichtige Unterstützung durch den von Reusch[8]) und von Sohncke[9]) experimentell und theoretisch gelieferten Nachweis erhalten, dass bei den drehenden Krystallen die Ablenkung der Polarisationsebene mit grosser Wahr-

---

[1]) Vignon, Ann. chim. phys. [5] 2, 433.
[2]) Bouchardat, Compt. rend. 80, 120.
[3]) Müntz und Aubin, Ann. chim. phys. [5] 10, 553.
[4]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, pag. 35—37.
[5]) Diese Berichte XIII, 2216.
[6]) Rammelsberg, Diese Berichte II. 36.
[7]) Pasteur, Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chim. prof. en 1860. Paris 1861, pag. 27—39.
[8]) Reusch, Pogg. Ann. 138, 628.
[9]) Sohncke. Pogg. Ann. Erg. Bd. 8, 16. — Wied. Ann. 6, 552. — Math. Ann. 9, 504; Wied. Beiblätter 2, 494. — Sohncke, Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur 1879.

scheinlichkeit dadurch hervorgebracht wird, dass dieselben (z. B. Quarz) aus lauter congruenten, um einen bestimmten Winkel gegeneinander gedrehten Blättchen aufgebaut sind. Bei den activen Kohlenstoffverbindungen rührt die Drehung von der Anordnung der Atome im Molekül her und es ist eine schraubenförmige Gruppirung der ersteren auf verschiedene Weise denkbar. Man könnte annehmen, die Kohlenstoffatome (oder eine Anzahl derselben) sind zu einer graden Kette vereinigt und die seitlich an dieselben angelagerten übrigen Atome bilden Schichten, von welchen jede gegen die vorhergehende um einen gewissen Winkel gedreht ist [1]). Ein solches Molekül lenkt möglicherweise analog den activen Krystallen (resp. Glimmercombinationen) einen polarisirten Strahl ab, welcher in der Axe der Kohlenstoffkette hindurchgeht und zwar um so mehr, je grösser der Verschiebungswinkel der Schichten ist [2]). Durch Gegenwart anderer inactiver Moleküle (Lösungsmittel), welche Anziehungen auf die Atome des activen aus-

[1]) Z. B. in der Weinsäure



soll die Atomschicht 2—2 in einer zur Axe aa senkrechten Ebene gegen die Schicht 1—1 um einen bestimmten Winkel gedreht sein. Die Schicht 3—3 gegen 2—2 um denselben Winkel u. s. w. Dann entsteht eine wendeltreppenförmige Atomgruppirung um die Kohlenstoffkette als Axe. Liegen die Atome alle in einer Ebene, wie es die obige Formel ausdrückt, so entspricht dies dem inactiven Zustand des Moleküls.

[2]) Wenn eine von polarisirtem Licht durchstrahlte active Flüssigkeitssäule schraubenförmige Moleküle enthält, so werden diese bei der fortwährenden Bewegung, in welcher sie sich befinden, in allen möglichen Lagen zu der Richtung des Lichtstrahles kommen. Nur diejenigen können aber die volle circularpolarisirende Wirkung äussern, bei denen die Schraubenaxe mit der Axe des Lichtstrahles zusammenfällt, die schief gegen die letztere geneigten haben einen schwächeren und die senkrecht liegenden gar keinen Einfluss. Nach der alten Grotthuss'schen Ansicht über die Elektrolyse besteht nun die erste Wirkung des Stromes auf eine leitende Flüssigkeit darin, dass sie die Moleküle in bestimmte Lagen richtet. Es wäre daher eine Aenderung der Ablenkung der Polarisationsebene zu erwarten, wenn man längs einer Schicht activer Flüssigkeit, welche zugleich Elektrolyt ist, einen galvanischen Strom hindurchgehen lässt. Ich habe den Versuch mit einer Lösung von neutralem Kaliumtartrat ausgeführt. Dieselbe befand sich in einem 2 dm Rohre, welches nahe den beiden Enden mit seitlichen Ansätzen versehen war, in die man die Elektroden eintauchte. Beim Schliessen des Stromes trat nicht die mindeste Aenderung des ursprünglichen Drehungswinkels ein. Bekanntlich hat indess Clausius (Pogg. Ann. 101, 338) schon vor längerer Zeit Einwände gegen die Grotthuss'sche Vorstellung über die Elektrolyse erhoben und eine andere Ansicht aufgestellt, bei welcher eine bestimmte Richtung der dem Strome unterworfenen Moleküle nicht gefordert wird. Der obige Versuch spricht also wenigstens nicht gegen die schraubenförmige Atomlagerung.

üben, wird die Schraube (resp. Wendeltreppe) auf oder zugedreht und dadurch die Activität geändert. Wenn die Aufdrehung soweit gelangt, dass die seitlichen Atome alle in die gleiche Ebene zu liegen kommen, so erfolgt Inactivität und bei Fortsetzung des Vorganges Umkehrung der Drehungsrichtung. Eine solche Anschauung hat natürlich nur untergeordneten Werth, es scheint mir aber immerhin noch besser sich ein, wenn auch nur problematisches Bild zu machen, als gar keines. Wie übrigens die Sache auch sein mag, soviel ist jedenfalls sicher, dass die Erscheinung der Ab- und Zunahme der specifischen Drehung nur durch eine gewisse Verschiebbarkeit der Atomgruppirung hervorgebracht werden kann. Zu dieser relativen Veränderlichkeit der räumlichen Lage der Atome kommen dann noch die als Wärmebewegung auftretenden Atomoscillationen, welche aber mit der optischen Activität nichts zu thun haben.

Eine schraubenförmige Atomgruppirung entsteht ferner, wenn man sich gemäss der bekannten van t'Hoff'schen Hypothese über die Lagerung der Atome im Raum einen dem Typus CR_4 entsprechenden Körper so construirt denkt, dass das C-atom in der Mitte und die mit demselben verbundenen Radikale an den vier Ecken eines irregulären Tetraëders liegen. Sind nämlich diese vier Radikale ungleich, so wird jedes derselben zufolge verschiedener Anziehung in einem anderen Abstand von dem C-atom sich befinden, und eine derartige Anordnung entspricht einem irregulären Tetraëder. Solche können stets in zwei enantiomorphen Formen auftreten und ihre vier Ecken liegen entweder in einem rechts oder links gewundenen Schraubengange. Wenn die chemische Strukturformel eines Körpers mindestens ein C-atom erkennen lässt, welches mit vier unter sich verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, so darf optische Activität erwartet werden. Diese von Le Bel[1]) und van t'Hoff[2]) aufgestellte Ansicht hat den grossen Vorzug, dass sie sich prüfen lässt, und in der That hat die Erfahrung gezeigt, dass keine active organische Verbindung von erforschter chemischer Constitution bekannt ist, in welcher ein solches sog. asymmetrisches C-atom fehlt. Mit Bestimmtheit ist bis heute kein einziger widersprechender Fall bekannt; der Nachweis eines activen Körpers ohne asymmetrischen Kohlenstoff würde sofort die Hypothese stürzen. Dagegen existiren zahlreiche Körper, welche asymmetrische C-atome enthalten, aber dennoch nicht mit Drehungsvermögen begabt sind: die Ursache dieser Erscheinung ist bis jetzt noch in keinem dieser Fälle aufgeklärt.

---

[1]) Le Bel. Bull. soc. chim. [2] 22, 337.

[2]) van t'Hoff. Bull. soc. chim. [2] 23, 295. — Die Lagerung der Atome im Raum. Braunschweig 1877.

Schliesslich ist noch einer von Berthelot[1]) aufgestellten Ansicht zu erwähnen, welche die Activität von Atombewegungen ableitet. Nach derselben können in einem System von Atomen eine gewisse Anzahl derselben, z. B. die H-atome:

1) in der nämlichen Ebene schwingen wie die C-atome: Inactive Körper;

2) die Schwingungsebene der H-atome ist gegen die der C-atome nach rechts oder links geneigt: Rechts- und linksdrehende active Substanzen;

3) es treten zwei entgegengesetzte Schwingungen nach rechts und links gleichzeitig auf: Neutralisirte Activität.

Eine solche Hypothese lässt sich keiner weiteren Erörterung unterwerfen.

Berlin, Laborat. d. landwirthsch. Instituts.

---

553. Adolf Baeyer: Darstellung von Skatol aus Indigo.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. December.)

Bei Gelegenheit der Darstellung von Indol aus Indigo machte ich vor einiger Zeit die Beobachtung, dass sich daneben auch Skatol bildet. Wenn dieser Umstand auch wegen einer neuen Aehnlichkeit im Verhalten des Indigos und der Eiweissstoffe ein gewisses Interesse darbietet, so liegt doch eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes der augenblicklichen Richtung meiner Arbeiten über den Indigo fern, und ich veröffentliche daher diese Notiz nur um möglicherweise den physiologischen Chemikern, welche mit der Untersuchung des Skatols beschäftigt sind, einen Dienst zu erweisen.

Zur Darstellung des Gemenges von Indol und Skatol verfährt man zunächst so wie ich vor längerer Zeit[2]) das Indol bereitet habe. Fein gemahlener und mit Alkohol ausgekochter[3]) Indigo wird mit Zinn und Salzsäure so lange gekocht, bis die grüne Farbe der zuerst gebildeten Zinn-Indigoweissverbindung in Gelb übergangen ist. Der ausgewaschene Niederschlag wird dann noch feucht mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub versetzt und in einer metallenen Retorte, welche mit einem langen Kühler verbunden ist, erhitzt.

---

[1]) Berthelot. Bull. soc. chim. [2] 23, 389.

[2]) Diese Berichte I, 17.

[3]) Die Reinigung des Indigos ist für den vorliegenden Zweck vielleicht nicht nöthig, jedoch habe ich keine Erfahrungen darüber.

Das erhaltene gelbliche Oel wird zunächst zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann mit Ligroin extrahirt, und die so gewonnene Flüssigkeit mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol gefällt. Die rohe Pikrinsäureverbindung, von der etwa 10 pCt. des angewendeten Indigos erhalten werden, liefert nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, bei der Destillation mit Ammoniak ein Gemenge von Indol und Skatol. Destillirt man dagegen diese Verbindung mit mässig concentrirter Natronlauge, so wird das Indol zerstört, und man erhält ein Produkt, welches bei 70° schmilzt und nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 93—94° annimmt.

Die Substanz giebt in wässriger Lösung mit salpetriger Säure eine weissliche Trübung, färbt einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspahn nicht roth und verhält sich daher ganz so wie Skatol. Mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht entsteht eine violette Lösung, aus der nach dem Kochen Alkalien-Flocken ausfällen, welche wahrscheinlich einem Condensationsprodukt angehören. Indol verhält sich übrigens ganz ähnlich.

Der einzige Unterschied, den ich zwischen dem Verhalten des Indigskatols und den Angaben über das Eiweisskatol gefunden, ist der vollständige Mangel eines fäkalartigen Geruches; das Indigskatol riecht rein stechend, und es ist daher zu vermuthen, dass das Eiweiss-Skatol seinen unangenehmen Geruch nur anhaftenden Beimengungen verdankt. Die Ausbeute betrug 0.3 pCt. des angewendeten Indigos.

Herrn Dr. P. Friedländer, welcher mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

---

554. E. Bandrowski: Ueber das Kaliumpropargylat $C_3KHO_2 + H_2O$.

[Aus den Sitzungsberichten der K. K. Krakauer Akademie der Wissenschaften.
(Eingegangen am 17. Dezember.)

In meiner vorigen Mittheilung erwähnte ich zuletzt, dass die Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen in wässriger Lösung zersetzt wird. Neben Kohlensäureanhydrid erhält man eine stark saure, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche beim langen Stehen über Schwefelsäure eine krystallinische, bei 154° schmelzende, leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz zurücklässt. Quantitative Bestimmungen ergaben für Kohlensäureanhydrid Zahlen, welche von der nach der Gleichung:

$$C_4H_2O_4 = CO_2 + C_3H_2O_2$$

geforderten um durchschnittlich 2.5 pCt. zu wenig differirten.

Dadurch gewann die Zersetzung an Interesse, denn es konnte dabei noch die unbekannte Propargylsäure entstanden sein.

Da jedoch die Bearbeitung der rückständigen Lösung auf manche Schwierigkeiten stiess, so versuchte ich dasselbe Ziel auf einem andern Wege zu erreichen. Anstatt an freier Säure versuchte ich die Zersetzungsreaktion an dem leicht chemisch rein herzustellenden sauren Kalisalz der Acetylendicarbonsäure zu studiren. — Dasselbe zersetzt sich in wässriger Lösung schon beim Erwärmen im Wasserbade. Es entweicht neben kleinen Mengen von Acetylen (das Gas gab einen braunrothen Niederschlag mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, einen hellgrauen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung; die Niederschläge explodirten beim Schlag und Erhitzen) nur Kohlensäureanhydrid — welches quantitativ bestimmt werden konnte. In zwei Analysen bekam ich 27.25 und 27.40 pCt. vom Gewichte des zersetzten Kaliumsalzes, so dass auch hier die Gleichung:

$$C_4KHO_4 = CO_2 + C_3KHO_2,$$

welche 28.95 pCt. Kohlensäure verlangt — die Zersetzung am besten abgiebt.

Das Ende der Reaktion wurde am Neutralwerden der Lösung erkannt; bei Kohlensäurebestimmungen wurde die Lösung mit einem Tropfen Lackmustinktur versetzt, wonach bei beginnender Blaufärbung das Erwärmen eingestellt wurde.

Die Lösungen wurden im Exsiccator über Schwefelsäure langsam abgedampft. Es schieden sich nach einigen Tagen schöne Krystalle ab, die von der Mutterlauge getrennt und besonders untersucht wurden.

Die Krystalle sind gut ausgebildet und bilden spitze Säulen wahrscheinlich des 1—3axigen Systems, sind durchsichtig und glänzend, lösen sich sehr leicht in Wasser; über Schwefelsäure getrocknet verlieren sie an Gewicht. Im Trockenschrank verpuffen sie bei 105°, wobei eine voluminöse, graue, zunderartige Masse zurückbleibt. In wässrigen Lösungen bewirkt: ammoniakalisches Silbernitrat eine seidenartig glänzende, schuppig krystallinische Fällung, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erhält man einen zeisiggrünen Niederschlag; beide Niederschläge zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosion.

Es folgen die analytischen Belege:

I. Ueber Schwefelsäure verlor das Salz 13.98 pCt an Gewicht entsprechend der Formel $C_3KHO_2 + H_2O$, welche verlangt 14.29 pCt. Wasser.

II. Verbrennung des entwässerten Salzes:

	Gefunden		Berechnet für C_3KHO_2
C	33.22	32.76	33.23 pCt.
H	0.94	0.92	0.92 -
K	30.35	36.19	36.13 -

Diese Zahlen erweisen zur Genüge, dass ich das Kaliumsalz der Propargylsäure unter der Hand hatte, welches Ergebniss mit dem ganzen Verhalten des Salzes in Einklang steht.

Selbstverständlich bin ich bemüht aus dem Kaliumsalz eine grössere Menge der Propargylsäure zu gewinnen, über deren Eigenschaften ich in Kurzem Weiteres referiren zu können hoffe.

In der Mutterlauge von der ersten Ausscheidung setzten sich beim weitern Abdampfen nochmals Krystalle ab, doch von etwas anderm Aussehen. Neben den für Kaliumpropargylat charakteristischen Formen waren auch glänzende Blättchen vorhanden und die Analyse ergab auch einen Mindergehalt an Kohlenstoff neben einem Mehrgehalt an Wasserstoff und Kalium; ihre Lösungen reagirten schwach alkalisch.

Diese Thatsachen scheinen zu erweisen, dass die Zersetzung des sauren Kalisalzes C_4KHO_4 nur zum grössten Theile nach obiger Gleichung verläuft, dass auch eine Nebenreaktion sich einstellt, welche vielleicht die Acetylenausscheidung bedingt. Darüber sind weitere Versuche nöthig.

Krakau, analytisches Laboratorium der K. K. höhern Staatsgewerbeschule, Dezember 1880.

---

555. J. Gustav Schmidt: Ueber die Einwirkung von Aldehyd auf Furfurol.

Versetzt man eine Lösung von 1 Th. Furfurol und 2 Th. Aldehyd oder Paraldehyd in 100 Th. Wasser mit 5 Th. 10 procentiger Natronlauge, so tritt beim Erwärmen auf 40—45° eine milchige Trübung ein. Beim weitern Erhitzen auf 50—60° scheidet sich ein gelbgefärbtes Oel aus der Flüssigkeit in feinen Tropfen aus, das sich nach und nach dunkler färbt und zuletzt in eine braune, dickflüssige Masse übergeht. Wird nun im Moment, wo diese Braunfärbung eintreten will, die Natronlauge durch Schwefelsäure oder besser Weinsäure neutralisirt, so scheidet sich das Oel in reichlicher Menge aus, ohne sich jedoch zu grösseren Tropfen zu vereinigen. Die so erhaltene Emulsion, die neutral oder schwach sauer reagiren muss, der Destillation unterworfen, giebt ein milchig getrübtes, weisses Destillat, in dem sich häufig lange, weisse Nadeln ausscheiden. Um diese in grösserer Menge zu gewinnen, wird die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, dieser verdunstet und das zurückbleibende braune Oel der fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst geht unveränderter Aldehyd über, dann Furfurol und etwas Wasser. Ist das Thermometer bis 210° gestiegen, so lässt man das zurückbleibende braune Oel erkalten, wobei es, besonders beim Umschütteln oder Berühren mit einem Glasstabe,

zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird durch Auspressen zwischen Fliesspapier von einem anhaftenden braunen Oele befreit und in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Körper in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die durch nochmaliges Auflösen in heissem Waseer und Digeriren mit Thierkohle fast ganz weiss zu erhalten sind. Absolut farblos erhält man sie durch langsame Sublimation, unter guter Abkühlung der Condensationsvorrichtung.

Die so erhaltenen Krystalle, welche die Länge von mehreren Centimetern erreichen können, riechen täuschend zimmtähnlich. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_7H_6O_2$:

	Gefunden		Berechnet
C	68.58	69.05	68.85 pCt.
H	4.78	5.02	4.88 -

Die Substanz ist der Benzoësäure isomer. Sie schmilzt bei 51° C.: geschmolzen erstarrt sie erst bei etwa 24° wieder. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht dagegen in heissem. Oberhalb 200° siedet sie unter theilweiser Zersetzung.

Eigenthümlich ist ihr Verhalten gegen Anilin in Eisessig gelöst. Es tritt nämlich bei Zusatz einer geringen Menge eine intensive und schöne grüne Färbung ein, die auch beim Verdünnen mit Wasser nicht verschwindet, jedoch bei längerem Stehen einer braunrothen Platz macht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit braunrother Farbe, die durch Zusatz einer Spur Salpetersäure in Grün übergeht.

Der Körper zeigt den Charakter eines Aldehyds, er reducirt Silberoxyd beim Kochen, und giebt die für die Aldehyde so sehr charakteristische Reaktion, eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung in der Kälte prächtig rothviolett zu färben [1]), wenn man ihn eine Zeit lang damit schüttelt.

---

[1]) Diese zuerst von H. Schiff beobachtete Reaktion, welche von Caro studirt und von ihm zur Charakterisirung der Aldehyde benutzt worden ist, scheint weniger als sie verdient, angewandt zu werden. Sie ist bei weitem charakteristischer als die meisten Reaktionen, die man gewöhnlich zur Nachweisung der Aldehyde benutzt, und tritt bei allen Aldehyden, die man bisher darauf geprüft hat, in ausgezeichneter Weise ein. Ich sehe in der (von Caro gemachten) Beobachtung, dass Chloral beim Eintragen in eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung einen prächtig violett rothen Farbstoff erzeugt, während Chloralhydrat dieselbe absolut unverändert lässt, einen Beweis für die Glycolnatur ($CCl_3—CH(OH)_2$) des Chloralhydrats und gegen die Annahme, dass es ein mit Wasser molekular verbundener Aldehyd sei. (Die angeführte Reaktion des Chlorals wird dadurch ermöglicht, dass dasselbe auf die Schwefligsäurefuchsinlösung einwirkt, ehe es Zeit hat, sich mit dem Wasser derselben zu Chloralhydrat zu verbinden.)

Dass die Zuckerarten die Reaktion nicht geben, spricht, ebenso wie ihr Gesammtverhalten, gegen ihre Auffassung als Aldehyde, und macht die Annahme,

Einwirkung von Silberoxyd. — Furfuracrylsäure.

Die neue Substanz wurde mit Silberoxyd und Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Es schied sich bald ein Silberspiegel aus. Nach längerem Erhitzen wurde Salzsäure zugegeben und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der letzteren blieb eine braune Krystallmasse zurück, die zimmtähnlich roch und der Stammsubstanz äusserst ähnlich sah. Aus heissem Wasser krystallisirte sie in langen, weissen Nadeln, sie löste sich in Alkohol und Aether, der Schmelzpunkt wurde bei 135—136° C. gefunden. Mit concentrirter Salzsäure gab sie eine, nach mehreren Minuten sich tiefgrün färbende Flüssigkeit, in concentrirter Schwefelsäure löste sie sich mit grünbrauner Farbe. Alle diese Eigenschaften beweisen unzweideutig das Vorliegen der von Baeyer entdeckten Furfuracrylsäure[1]). Eine von Hrn. Prof. Baeyer gütigst zum Vergleiche übersandte Probe zeigte in jeder Hinsicht genau das gleiche, sehr charakteristische Verhalten. Der Körper $C_7H_6O_2$ ist also der Aldehyd der Furfuracrylsäure und ich will ihn Furfuracroleïn nennen.

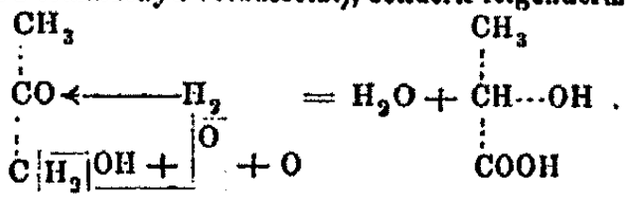
Die Bildung des Furfuracroleins entspricht der Synthese des Crotonaldehyds aus Aldehyd, und verläuft nach der Gleichung

$$C_4H_3O\cdots COH + CH_3COH = H_2O + C_4H_3O\cdots CH=CH\cdots COH.$$

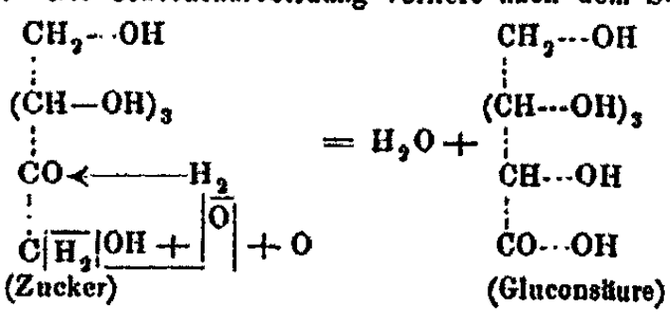
Die Natronlauge wirkt also in diesem Falle wasserentziehend, aber es ist merkwürdig, dass sie dies in stark verdünnter Lösung, bei Gegenwart eines so grossen Ueberschusses von Wasser thut. Auffallender Weise habe ich den Körper unter Anwendung von Chlor-

---

dass dieselben Ketonalkohole seien (wie z. B. $CH_2(OH)—CO—(CHOH)_3—CH_2OH$) aufs Neue wahrscheinlich. (Man vgl. Zincke, diese Berichte XIII, 641.) Die Oxydation des Traubenzuckers zu Gluconsäure ist das vollkommenste Analogon zu der von Zincke entdeckten Verwandlung des Acetonalkohols in Milchsäure, welche nach meiner Ansicht nicht gemäss Zincke's Interpretation (welche eine Spaltung in Acetaldehyd und Formaldehyd voraussetzt), sondern folgendermaassen aufzufassen ist:



Dem entsprechend wäre auch die Oxydation des Benzoylcarbinols zu Mandelsäure zu erklären. Die Gluconsäurebildung verliefe nach dem Schema:



V. Meyer.

[1]) Diese Berichte X, 355.

zink nicht erhalten können. Dagegen entstand bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine abgekühlte Chloroformlösung von Furfurol und Paraldehyd eine sehr kleine Menge Nadeln, die in ihrem Habitus dem Furfuracroleïn glichen und wohl damit identisch waren. — Die Ausbeute nach dem von mir oben geschilderten Verfahren beträgt ungefähr 5 pCt. der theoretischen. Ich beabsichtige die Reaktion auch auf andere Aldehyde auszudehnen, namentlich werde ich untersuchen, ob die Einwirkung des Furfurols unter den von mir eingehaltenen Bedingungen immer einen so total anderen Verlauf nimmt, als es bei den interessanten von Hrn. E. Fischer[1]) studirten Reaktionen der Fall ist.

Zürich, December 1880, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

556. C. Böttinger: Ueber α-Oxyuvitinsäuredimethyläther.

(Eingegangen am 17. December.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

Der Dimethyläther der α-Oxyuvitinsäure kann durch Auflösen von α-Oxyuvitinsäure in Methylalkohol, Zutröpfeln von concentrirter Schwefelsäure und längeres Erwärmen des wieder flüssig gewordenen Gemisches[2]) auf 50° leicht gewonnen werden. Man krystallisirt ihn am besten aus wasserhaltigem, heissen Alkohol um, aus welchem er sich je nach den Versuchsbedingungen entweder in langen Nadeln oder in glänzenden Blättchen ausscheidet, die bei 129° bis 130° schmelzen.

Nach Jacobsen[3]) liegt der Schmelzpunkt des Dimethyläthers der Orthoparaoxyuvitinsäure bei 128°. Die nahe Uebereinstimmung dieser Angaben deutet auf die Identität der untersuchten Körper hin.

Die Ausführungen des Herrn Jacobsen mit Zusätzen zu begleiten, halte ich für überflüssig, Herr Jacobsen kann sich ja leicht von der Richtigkeit meiner Angaben überzeugen, wenn er sich die Mühe nimmt, meine Versuche zu wiederholen.

München, December 1880.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1334.

[2]) Die Oxyuvitinsäure fällt zunächst aus, wenn man Schwefelsäure in die methylalkoholische Lösung derselben eintröpfelt.

[3]) Diese Berichte XIII, 2050.

557. Paul Hepp: Ueber Oxydation des Di- und Trinitrobenzols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 20. December.)

Die Thatsache, dass Pikramid, Trinitrobenzol und Trinitrotoluol sich auf ganz analoge Weise mit aromatischen Aminen zu Molekularverbindungen vereinigen, liess mich schon vor zwei Jahren [1]) die Vermuthung aussprechen, in ihnen sei gleiche Lagerung der Nitrogruppen.

Inzwischen hat auch Friedländer [2]) beim Vergleich ihrer Krystallform die Beziehung von Trinitrobenzol und Trinitrotoluol zur Pikrinsäure erkannt. Er hat ausserdem mit Hülfe rein krystallographischer Betrachtungen für das Trinitrobenzol die symmetrische Stellung hergeleitet.

Als ich nach längerer Unterbrechung das Arbeiten im chemischen Laboratorium wieder aufnehmen konnte, versuchte ich diese Voraussetzungen thatsächlich zu beweisen, und es gelang mir auch wenigstens beim Trinitrobenzol die Constitution durch dessen directe Ueberführung in Pikrinsäure festzustellen. Durch Erwärmen mit Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung (es muss Soda angewandt werden, da Natronlauge Trinitrobenzol angreift) wird dieses glatt und bei gut geleiteter Operation ohne merkliche Bildung von Nebenprodukten zu Pikrinsäure oxydirt.

Die erhaltene Säure wurde mittelst Chlorkalium in die charakteristischen langen, gelben, schwerlöslichen Nadeln des Kaliumsalzes übergeführt (K berechnet 14.61 pCt., gefunden 14.27 pCt.), aus diesem mittelst Alkohol und Schwefelsäure die Säure wieder freigemacht und in Form von langen, fast farblosen, abgeplatteten Nadeln krystallisirt erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 121—122°, während er für Pikrinsäure zu 122.5° angegeben wird.

Da in der Pikrinsäure die Nitrogruppen zweifelsohne symmetrisch gruppirt sind, so muss dem Trinitrobenzol die 1.3.5 Stellung zukommen. Dass das Trinitrotoluol eine analoge Constitution besitze, ist bis jetzt nicht bewiesen, wohl aber höchst wahrscheinlich. Ausser den oben angeführten, sprechen noch folgende Gründe für diese Annahme.

Einmal ist zu erwarten, wie auch Beilstein hervorgehoben hat [3]), dass eine im gewöhnlichen Dinitrotoluol eintretende Nitrogruppe den schon vorhandenen gegenüber die Metastellung einnehmen werde.

---

[1]) Bull. soc. chim. 1878, II, 6.
[2]) Zeitschr. f. Krystall. u. Miner. 1879, 171.
[3]) Diese Berichte XIII, 242.

Dann aber sollte Trinitrotoluol, wenn nicht symmetrisch, statt mit Anilin sich molekular zu verbinden, mit Ammoniak und Anilin nach Art der Orthodinitroverbindungen reagiren, welche Reaktion ich in der That bei den Isomeren vom Schmelzpunkt 104° und 112° [1]) beobachtet habe.

Bei dem Trinitrobenzol wird in kurzer Zeit fast die ganze Menge der angewandten Substanz umgewandelt. Nicht so verhält sich Dinitrobenzol. Ganz reines Metadinitrobenzol vom Schmelzpunkt 90—91°, mit Ferricyankalium und Natronlauge erwärmt, wird zwar auch, aber nur sehr langsam oxydirt, und immer bleibt der bei Weitem grösste Theil unangegriffen zurück. Hierbei erhielt ich zwei Säuren, deren Baryumsalze mittelst Alkohol getrennt wurden. Das in diesem Lösungsmittel unlösliche Salz krystallisirte aus Wasser in goldgelben, schön ausgebildeten, prismatischen Nadeln und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $[C_6H_3(NO_2)_2 . O]_2 Ba + H_2O$	Gefunden
Krystallwasser	5.1	4.4 pCt.
Ba	27.88	27.24 -

Der Wassergehalt sowie der Habitus der Krystalle stimmen vollständig für β-Dinitrophenol. Keinen Zweifel über dessen Identität lässt die aus dem Salz abgeschiedene Säure. Sie krystallisirte aus Wasser in langen, feinen, hellgelben Nadeln und besass den Schmelzpunkt 63°, den auch Hübner und Schneider [2]) in ihrer ausführlichen Arbeit für β-Dinitrophenol angeben.

Das zweite in Alkohol lösliche Salz war der geringen Quantität wegen nicht vollständig von dem β-Salz zu trennen, und wurde deshalb mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mehrmals aus Wasser krystallisirt. So wurden zuletzt sehr dünne, fast farblose Blättchen erhalten, die bei 113°, dem Schmelzpunkt des α-Dinitrophenols, (113—114°) schmolzen, und ohne Zweifel als α-Dinitrophenol anzusehen sind.

Aus Dinitrobenzol entstehen also bei der Oxydation dieselben Dinitrophenole, welche man auch beim Nitriren des Phenols erhält. Interessant wäre zu erfahren, ob in ähnlicher Weise das Mononitrobenzol die beiden Nitrophenole ortho und para liefern würde. Versuche, die ich zu diesem Zwecke anstellte, ergaben kein Resultat, da Nitrobenzol von dem so schwach wirkenden Oxydationsmittel nicht merklich mehr angegriffen wird. Dagegen tritt bei diesen Experimenten deutlich der Einfluss der Nitrogruppe auf die Reaktionsfähig-

---

[1]) Das γ-Trinitrotoluol von Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 26, zerfällt bei der Krystallisation in diese zwei, wie ich in einer späteren Mittheilung zeigen werde.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 167, 89.

keit der Wasserstoffatome im Benzol hervor. Wie im halogensubstituirten Benzol die Festigkeit, mit welcher das Halogen gebunden ist, bei steigender Nitration abnimmt (ein bekanntes Beispiel ist die Reihe vom Chlorbenzol zum Pikrylchlorid), so tritt beim Benzol selbst mit zunehmender Zahl der Nitrogruppen Lockerung der Wasserstoffatome ein.

558. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber polymere Acrylsäuremethylester.

(Eingegangen am 21. December.)

Zum Zweck physikalischer Untersuchungen habe ich zu verschiedenen Malen nach den Angaben von Tollens [1]) Acrylsäuremethylester dargestellt, der in mehreren gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wurde; der Ester war anfangs eine leicht bewegliche bei 85° siedende Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch. Nach Verlauf von 6 Monaten zeigte er sich unverändert, war aber kurze Zeit später in eine gallertartige von blasenförmigen Zahlräumen durchsetzte Masse übergegangen, ohne im mindesten seine Durchsichtigkeit einzubüssen. Aehnliche Umwandlungen sind unter den ungesättigten Verbindungen, besonders den Acrylsäurederivaten nicht selten; Tollens selbst hat sie beim Allylester dieser Säure nachgewiesen, konnte sie jedoch beim Methylester nicht herbeiführen. Die vollkommene Durchsichtigkeit des modificirten Esters und seine merkwürdigen physikalischen Eigenschaften veranlassten mich, diesen Process genauer zu untersuchen.

Das Produkt zeigt kaum noch den scharfen Geruch des Esters und ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, unorganischen Säuren und Alkalien; in kochendem Eisessig oder Benzol quillt es etwas auf, ohne sich jedoch zu lösen. Es ist nicht unzersetzt schmelzbar und bei gewöhnlichem Luftdruck nicht destillirbar. Eine Verbrennung gab folgendes Resultat:

	Berechnet für Acrylsäuremethylester	Gefunden
C	55.81	55.58 pCt.
H	6.97	7.17 -

Es hat demnach eine Aenderung der Zusammensetzung nicht stattgefunden. Um sein Verhalten bei der Destillation zu untersuchen wurden 17 g des Körpers bei einem Druck von 115 mm der Destillation unterworfen. Beim Erhitzen schmolz derselbe unter Gasentwickelung

[1]) Tollens, Ann. Pharm. 167, 247.

zu einer braunen Flüssigkeit und es destillirten, während das Thermometer allmählig bis auf 320° stieg, 13 g einer dicken gelblichen Flüssigkeit. Bei der Rektification ging die mittlere Fraktion unter 100mm Druck bei etwa 190° über und bildete ein farbloses neutrales Oel von schwachem aromatischem Geruch, unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Auch hier ergab die Analyse die gleiche Zusammensetzung mit dem Acrylsäuremethylester.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	55.81	54.39	55.24	pCt.
H	6.97	7.12	6.78	-

Bei der Analyse I war etwas Kohlenstoff durch Abscheidung von Glanzkohle im Verbrennungsrohr verloren gegangen.

Wie die Analyse zeigt war durch die Destillation der feste Körper wieder in einen flüssigen übergegangen, der sich zwar nicht in der procentischen Zusammensetzung, wohl aber in seinen physikalischen Eigenschaften von dem ursprünglichen Ester sowie dem festen Umwandlungsprodukt unterschied. Es gelang mir bald, den Ester nach Belieben in die feste Modifikation überzuführen, sowohl durch andauerndes Erwärmen als auch besonders durch Einwirkung des Sonnenlichts.

Von Wichtigkeit schien es mir zunächst das specifische Gewicht der drei verschiedenen Körper festzustellen, welches für die Flüssigkeiten mittelst des Picnometers, für den festen Körper auf indirectem Wege durch eine Salzlösung, in welcher der Körper schwebte, bestimmt wurde. Es wurde gefunden:

			Berechnet
Acrylsaures Methyl	ϑ 0° = 0.977;	ϑ 19.2° = 0.961	ϑ 20° 0.960
Festes Produkt . .	ϑ 15.6° = 1.2223;	ϑ 18.2° = 1.2222	- 1.222
Flüssiges Produkt.	ϑ 0° = 1.140;	ϑ 18.0° = 1.125	- 1.123

Zur Bestimmung des Brechungsindex liess ich mir, bevor ich den Ester willkürlich in fester Form darstellen konnte, von dem hiesigen Optiker Hrn. Strübin aus den durchsichtigen Theilen des zuerst erhaltenen festen Körpers ein Prisma schleifen. Es ergab sich der Brechungsindex für die Natriumlinie und für die Temperatur von 20° n = 1.4828. Natürlich bot die Elasticität des Körpers dem Schleifen grosse Schwierigkeiten und so vortrefflich die Arbeit des Hrn. Strübin auch war, so musste doch, um zu genaueren Resultaten zu gelangen, der Körper in einem Glasprisma selbst zum Erstarren gebracht werden. Ich benutzte zu dem Ende ein Prisma aus starken planparallelen Glasplatten, welche auf einem ebenen Glastisch standen und durch eine Spur einer Mischung von Vaselin und Wachs zusammengehalten wurden; in diesem Prisma wurde der Ester dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Nach wenigen Stunden war die

Umwandlung ziemlich weit vorgeschritten, jedoch erschien die Masse noch nicht homogen, sondern es zeigte sich eine obere und untere Schicht mit deutlichen Grenzflächen. Ich habe in diesem Stadium die Brechungsindices der Schichten für verschiedene Temperaturen bestimmt and auf 20° berechnet. Es ergab für n_{20}:

Obere Schicht	Untere Schicht
1.4431	1.4693
1.4487	1.4691
1.4532	1.4686
1.4573	
Mitte.	

Nachdem das Prisma noch mehrere Tage dem Sonnenlicht bei einer mittleren Temperatur von 34° ausgesetzt war, war die Umwandlung vollendet und es ergab sich durchweg $n_{20} = 1.4730$. Bei mehrfacher Wiederholung der Versuche zeigte sich, dass das Erstarren des Esters im Hohlprisma zwar stets in derselben Weise vor sich ging, dass aber der Endwerth ein etwas verschiedener war. In zwei weiteren Versuchen erhielt ich

n_{20} 1.4714 und 1.4736.

Ich habe auf gleiche Weise die Brechungsindices der beiden flüssigen Körper untersucht und gefunden für den Ester selbst $n_{20} = 1.3984$ und für das flüssige Destillationsprodukt $n_{20} = 1.4600$.

Aus den angeführten Zahlen lässt sich das specifische Brechungsvermögen $\frac{n-1}{s}$ ableiten, dessen Werth ich mit den übrigen gefundenen Grössen hier nochmals zusammenstelle:

	Spec. Gew. S_{20}	Brechungsindex für 20° Hα	Na	Hβ	Spec. Brechungsvermögen Na
Acrylsaures Methyl	0.960	1.4009	1.3984	1.3923	0.4150
Flüssiges Produkt .	1.123	1.4625	1.4600	1.4539	0.4090
Festes Produkt . .	1.222	1.4750	1.4725	1.4664	0.3866.

Brühl [1]) hat in seiner ausführlichen Arbeit einen anderen Fall von Polymerie in gleicher Hinsicht untersucht; er findet für

	Spec. Gew. S_{20}	Brechungsindex H_α bei 20°	Spec. Brechungsvermögen
Aldehyd	0.7799	1.32975	0.4228
Paraldehyd	0.9943	1.40304	0.4054.

Eine Vergleichung mit obigen Zahlen ergiebt, dass in beiden Fällen das specifische Gewicht und der Brechungsindex steigt, während das Brechungsvermögen abnimmt. Da die Mehrzahl der von Brühl untersuchten Fälle von Isomerie nicht das gleiche Verhalten zeigt, scheint mir ein indirecter Beweis dafür erbracht, dass die Um-

[1]) Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 45.

wandlungsprodukte des Acrylsäuremethylesters sich zu diesem verhalten, wie Paraldehyd zu Aldehyd, d. h. polymer und nicht isomer sind.

Die Mittheilung der übrigen sehr interessanten optischen Eigenschaften soll an einem anderen Orte stattfinden.

Basel, Bernoullianum, December 1880.

---

559. Albert R. Leeds: Ueber die Darstellung von Ozon durch Erhitzen von sauerstoffenthaltenden Substanzen.

(Eingegangen am 15. December.)

In seinen ausgezeichneten „Historisch kritischen Studien über das Ozon“ (veröffentlicht im December 1879) zählt Hr. C. Engler unter den Bildungsweisen des Ozons auch die durch Erhitzen von Substanzen auf, welche Sauerstoff enthalten.

Diese Thatsache stützte sich auf Experimente, welche Schönbein im Jahre 1855 veröffentlichte [1]), und wurde durch die Resultate anderer Beobachter bestätigt. Schönbein wurde in seinen Experimenten durch eine gewisse eigenthümliche Ansicht über den Zustand geleitet, in welchem sich der Sauerstoff in den hierzu untersuchten Körpern befindet. Er nahm an, dass sie entweder alle oder zum Theile den Sauerstoff in einer ozonisirten Form enthielten, und rechnete unter die Zahl derartiger Körper die Oxyde und Hyperoxyde der Schwermetalle, die Hyperoxyde und einige Säuren der Leichtmetalle und eine Reihe von Oxydationsstufen der Nichtmetalle, wie das Wasserstoffhyperoxyd, die verschiedenen Säuren des Stickstoff, des Chlor, Brom und Jod, oder im Allgemeinen alle diejenigen Substanzen, welche beim Erhitzen Sauerstoff abgeben.

Schönbein nahm an, dass er die untersuchten Körper im Zustande der Reinheit erhalten hatte und machte die Proben in offenen Reagensröhrchen mit einem Ozonoskop aus befeuchtetem Guajapapier. Bei dieser Ausführung gaben alle Substanzen, welche beim Erhitzen Sauerstoff entwickelten, zu gleicher Zeit auch die Ozonreaktion, die Oxyde der Edelmetalle wie Silberoxyd am stärksten, Manganhyperoxyd am schwächsten.

In Verbindung hiermit führt Engler die Versuche von Croft [2]) und von Bellucci [3]) an, denen zufolge Jodsäure während des Krystallisirens Ozon abgiebt, und die Angabe Bellucci's, dass Ueberjodsäure beim Erhitzen auf 130—135° ozonisirten Sauerstoff abgiebt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 286.
[2]) Chem. News XXV, 87.
[3]) Diese Berichte VIII, 905.

Bezüglich der Jodsäure habe ich an einem anderen Orte gezeigt, dass Jodsäure nach genügender Reinigung durch Umkrystallisiren nicht eine merkbare Ozonreaktion zeigt. Die beim Erhitzen von Ueberjodsäure erhaltenen Resultate folgen unten.

Zur Ausführung der Versuche wurde hauptsächlich darauf Rücksicht genommen, 1) die Substanzen in so viel wie möglich reinem Zustande zu bereiten, 2) die anderen Gase mit Ausnahme des Ozons durch Waschen zu entfernen. Das Quecksilber- und Silberoxyd, durch Fällen aus den Lösungen des Chlorids resp. des Sulfats gewonnen, wurden so lange gewaschen, bis sich im Filtrat keine Spuren gelösten Salzes mehr nachweisen liessen, wozu im ersten Falle ein mehr als 30maliges Waschen mit heissem Wasser erforderlich war. Bei Blei- und Manganhyperoxyd wurde noch häufiger gewaschen, da die Anwendung von Chlor zu ihrer Darstellung die Anwesenheit von Spuren von Chloriden im Rückstande verursachte. Aber schliesslich gab das Waschwasser auch nicht die geringste Anzeige von Chloriden. Die Ueberjodsäure wurde aus überjodsaurem Natrium dargestellt, welches, durch die Einwirkung von Chlor auf in die Sodalösung suspendirtes Jod erhalten, in überjodsaures Silber verwandelt wurde, und dieses durch Wasser zersetzt. Die Ueberjodsäure wurde schliesslich sechs oder sieben Male aus wässriger Lösung umkrystallisirt.

Das Quecksilberoxyd und die Hyperoxyde des Blei und Mangan wurden in Verbrennungsröhren auf einem Verbrennungsofen bei den niedrigsten Temperaturen erhitzt, bei welchen sich der Sauerstoff entwickelte, so dass zur Vollendung eines jeden Versuches fünf bis acht Stunden erforderlich waren. Das entweichende Gas strich durch eine Flasche, welche mit 2procentiger Guajatinktur befeuchtete Papiere enthielt, dann durch drei Geissler'sche mit Wasser gefüllte Kugeln und endlich durch eine zweite Flasche mit Guajapapieren. Bei Anwendung von Quecksilberoxyd wurden die Papiere in der ersten Flasche blau, aber die in der zweiten blieben völlig unverändert, während die Waschwasser eine deutliche Chlorreaktion gaben. Der aus künstlichem Manganhyperoxyd entbundene Sauerstoff veränderte weder die Farbe der Papiere, welche sich vor den Waschflaschen befanden, noch die hinter denselben. Auch lieferten dieselben keine Chlorreaktion. Natürliches Manganhyperoxyd gab andererseits ein Gas ab, welches die ersten, aber nicht die letzten Probepapire veränderte. Die Waschwasser zeigten Chlorreaktion. Künstliches Bleihyperoxyd verhielt sich genau wie dieses letztere Manganhyperoxyd.

Silberoxyd und Ueberjodsäure wurden zu den Versuchen etwas anders behandelt, insofern sie in einer im Oelbade befindlichen Retorte erhitzt wurden, während ein gereinigter Luftstrom über sie hinstrich. Es zeigte sich indessen, dass die Guajapapiere sich schon veränderten, bevor noch der Sauerstoff aus den Substanzen durch

Erhitzen ausgetrieben wurde, eine Folge der längeren Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Aus diesem Grunde wurden an Stelle der Guajapapiere Jodzinkstärkepapiere eingeschaltet, worauf die vor den Waschwassern befindlichen Papiere blau wurden, während die hinter denselben unverändert blieben. In beiden Fällen gaben die Waschwasser Chlorreaktion, die für Ueberjodsäure gebrauchten sofort, die für Silberoxyd erst nach der Concentration auf $\frac{1}{6}$ der ursprünglichen Menge. Die höchste Temperatur, auf welche Silberoxyd erhitzt wurde, war 284° C., die für Ueberjodsäure 154° C.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass der wirkliche Ursprung der sichtbaren Ozonreaktion, welche man beim starken Erhitzen sauerstoffreicher Körper erhält, nicht im Ozon, sondern im Chlor zu suchen ist, welches letztere auf keine Weise bei dem gewöhnlichen Processe der Bereitung der untersuchten Oxyde völlig entfernt werden konnte.

Stevens Institute of Technology, Hoboken U.S., 1. Decbr. 1880.

---

560. Hugo Schulz: Ueber die Wirkungsweise des Oxaläthylin.

(Eingegangen am 14. December.)

Das Oxaläthylin ist zuerst von Wallach und Stricker[1]) dargestellt. Ich habe dasselbe zu einer Reihe von Thierversuchen benutzt, die eine auffallende Aehnlichkeit in seiner Wirkung mit der des Atropin ergaben. Abgesehen davon, dass vom Oxaläthylin bedeutend höhere Dosen nöthig waren, wie dieselben vom Atropin zur Erreichung derselben Erscheinungen erforderlich sind, rief die synthetisch dargestellte Base alle die Symptome am Thier hervor, die wir vom Atropin zu sehen gewohnt sind: Lähmung des Herzvagus bei Fröschen, Aufhebung des durch Muscarin bedingten Herzstillstandes, und beim Warmblüter (Katze) hochgradigste Pupillenerweiterung, Trockenheit des Rachens und allgemeinen Erregungszustand, grade wie nach Atropinvergiftung.

Hinsichtlich seiner Herzwirkung gleicht das Oxaläthylin dem schon früher (1874) von Wallach dargestellten Chloroxaläthylin, dahingegen ist die Differenz in dem Einflusse, den die beiden genannten Körper auf das Gehirn der Warmblüter ausüben, auffallend. Das Chloroxaläthylin wirkt, wie aus den Versuchen von Hertz[2]) und meinen eigenen Beobachtungen hervorgeht, rein deprimirend, etwa wie Chloralhydrat auf das Gehirn ein, auch fehlt demselben die Fähigkeit, die Pupille zu erweitern.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 511.
[2]) Archiv f. exper. Path. u. Pharm. XIII, 189.

Der Unterschied in der Wirkung ist mit höchster Wahrscheinlichkeit auf den Chlorgehalt des Chloroxaläthylin zurückzuführen. Binz[1]) hat dargethan, dass freies, oder im Organismus freiwerdendes Chlor in hohem Grade befähigt ist, das Gehirn lähmend zu beeinflussen. Der Chlorgehalt des Chloroxaläthylin lässt nun bei der Zerlegung, die dieser Körper im Organismus erleidet, die specifische, erregende Kraft des Oxaläthylin nicht zum Ausdruck gelangen, wo hingegen dieselbe zur vollen Geltung gelangt, wenn das chlorfreie Präparat in den Thierkörper eingeführt wird. Weitere Einzelheiten, sowie die Protokolle der einzelnen Versuche werden demnächst im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie zur Veröffentlichung gelangen.

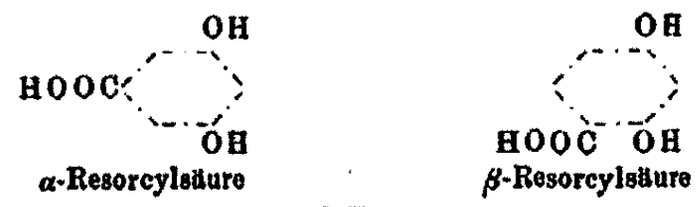
Bonn, December 1880.

---

561. Ferd. Tiemann und A. Parrisius: Ueber Abkömmlinge des Resorcins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXL; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli von Hrn. Tiemann.)

Von dem Resorcin sind theoretisch drei isomere Dioxybenzoësäuren abzuleiten, deren Constitution sich durch die folgenden Schemata veranschaulichen lässt:



α-Resorcylsäure β-Resorcylsäure γ-Resorcylsäure.

Wir schlagen vor, die genannten drei Verbindungen Resorcylsäuren oder Resorcincarbonsäuren zu nennen, um sie als Abkömmlinge des Resorcins zu kennzeichnen, und sie als α-, β- und γ-Resorcylsäure von einander und von den übrigen Dioxybenzoësäuren zu unterscheiden.

Dioxybenzoësäuren, aus denen sich unter geeigneten Bedingungen Resorcin oder Aethyläther des Resorcins gewinnen lassen, sind mehrere bekannt.

Barth und Senhofer[2]) haben aus der Disulfobenzoësäure, welche bei der Einwirkung starker rauchender Schwefelsäure, resp.

---

[1]) Archiv f. exper. Path. u. Pharm. XIII, 189.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CLIX, 217; CLXIV, 109. Berichte Wien. Akad. 1872, II. Abth. 89 und ibid. 1874, II. Abth. 89.

eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf Benzoësäure als Hauptproduct entsteht, durch Schmelzen mit Kaliumhydrat eine über 220° schmelzende Dioxybenzoësäure dargestellt, deren Diäthylderivat, $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO\,OH$, L. v. Barth [1]) durch Abspaltung von Kohlensäure in Diäthylresorcin, ($C_6H_4[OC_2H_5]_2$), übergeführt hat. Barth und Senhofer [2]) haben nachgewiesen, dass die der so eben erwähnten Dioxybenzoësäure entsprechende Disulfobenzoësäure bei dem Schmelzen mit ameisensaurem Natrium in Isophtalsäure übergeht. Es erhellt daraus, dass in der untersuchten Disulfobenzoësäure ein Sulfonsäurerest, ($SO_3.OH$), und in der damit correspondirenden Dioxybenzoësäure ein Phenolhydroxyl zu der Carboxylgruppe in der Metastellung steht [3]). Dass diese Stellungsbeziehung für beide Phenolhydroxyle zutrifft, geht aus der Bildung von Diäthylresorcin, aus der diäthylirten Dioxybenzoësäure hervor. Es kommt mithin der von Barth und Senhofer dargestellten Dioxybenzoësäure die erste der drei angeführten Formeln zu; sie ist also im Sinne der von uns vorgeschlagenen Nomenclatur als α-Resorcylsäure zu bezeichnen.

M. Ascher [4]) hat eine, von der soeben erwähnten verschiedene Dioxybenzoësäure dargestellt, indem er in Paranitrotoluolsulfosäure zunächst die Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzte und die dadurch erzeugte Kresolsulfosäure mit Kaliumhydrat schmolz. In der so erhaltenen Dioxybenzoësäure muss eines der beiden Phenolhydroxyle zu der Carboxylgruppe dieselbe Stellungsbeziehung zeigen, wie die Nitrogruppe zu der Methylgruppe im Paranitrotoluol, d. i. die Parabeziehung; für das zweite Phenolhydroxyl folgert Ascher die Orthostellung zum Carboxyl, weil die von ihm als Ausgangsmaterial benutzte Paranitrotoluolsulfosäure durch Eliminiren der Nitrogruppe in eine Toluolsulfosäure übergeführt wurde, welche beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Salicylsäure lieferte.

Der Ascher'schen Säure würde demnach die zweite der für die drei möglichen Resorcylsäuren angeführten Formeln zukommen; sie würde als β-Resorcylsäure anzusprechen sein.

Eine von der Ascher'schen Säure in den beschriebenen Eigenschaften etwas abweichende Dioxybenzoësäure hat C. W. Blomstrand [5]) aus der Toluoldisulfosäure dargestellt, welche bei dem Disulfuriren des Toluols als Hauptproduct entsteht. Blomstrand hat

---

[1]) Diese Berichte XI, 1569.

[2]) loc. cit.

[3]) Als weiterer Beweis hierfür lässt sich auch der im hiesigen Laboratorium wiederholt constatirte Uebergang der Metasulfobenzoësäure in die betreffende Disulfobenzoësäure anführen.

[4]) Ann. Chem. Pharm. CLXI, 7.

[5]) Diese Berichte V, 1088.

die fragliche Toluoldisulfosäure zunächst zu Disulfobenzoësäure oxydirt und diese durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in eine Dioxybenzoësäure umgewandelt. P. Claessen und H. Berg [1]) haben später gezeigt, dass die Toluoldisulfosäure —, von welcher Blomstrand bei der Darstellung seiner Dioxybenzoësäure ausgegangen war —, sich durch Sulfurirung sowohl der Para- als auch der Orthotoluolsulfosäure erhalten lässt. Aus diesem Versuche geht hervor, dass auch für die Blomstrand'sche Dioxybenzoësäure die zweite der obigen drei Formeln in Anspruch genommen werden muss; die Identität der von Ascher und Blomstrand gewonnenen Verbindungen wird dadurch im hohen Grade wahrscheinlich gemacht. C. Brunner [2]) endlich hat nachgewiesen, dass aus der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure bei dem Erhitzen ihres Barytsalzes mit Bimstein Resorcin abgespalten wird, und die fragliche Verbindung dadurch mit Sicherheit als ein Derivat des Resorcins charakterisirt.

Reimer und der Eine von uns [3]) haben beim Schmelzen sowohl von Resorcylaldehyd, als auch von Umbelliferon mit Kaliumhydrat eine Dioxybenzoësäure erhalten, welche in ihren Eigenschaften vielfach mit den Säuren von Ascher und Blomstrand übereinstimmt. Dieselbe ist unzweifelhaft eine Resorcincarbonsäure, da sie bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und Resorcin zerfällt.

C. Senhofer und C. Brunner [4]) haben die Blomstrand'sche Dioxybenzoësäure synthetisch aus Resorcin erhalten, indem sie letzteres längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak an einer von der Sonne beschienenen Stelle in Berührung liessen. Die nämlichen Forscher haben gezeigt, dass die Blomstrand'sche Säure in weitaus grösserer Menge gebildet wird, wenn man ein Gemisch aus Resorcin (1 Th.), kohlensaurem Ammoniak (4 Th.) und Wasser (5 Th.) in zugeschmolzenen Röhren 12—14 Stunden im Kochsalzbade (bei ca. 120 bis 130°) digerirt, dass aber unter diesen Bedingungen neben der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure eine in Wasser noch leichter lösliche Dioxybenzoësäure, sowie eine in Wasser schwer lösliche, Resodicarbonsäure genannte Dioxyphtalsäure gebildet wird. Die Blomstrand'sche Dioxybenzoësäure unterscheidet sich von der gleichzeitig gebildeten isomeren Dioxybenzoësäure, ausser durch abweichende Löslichkeit in Wasser, durch das Verhalten gegen Eisenchlorid. Die schwieriger lösliche Säure giebt damit eine rein rothe, die leichter lösliche eine tief blauviolette Reaction. Die erstere Säure krystallisirt je nach der Temperatur, bei welcher sie sich aus ihren

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1170.
[2]) Berichte Wien. Akad. 1878, II. Ath. 675.
[3]) Diese Berichte XII, 997.
[4]) Berichte Wien. Akad. 1879, II. Abth. 504.

Lösungen abscheidet, mit ½, 1½ und 3 Mol. Wasser, die letztere mit 1 Mol. Wasser. Nach Senhofer und Brunner schmilzt die erstere zwischen 194—200, die letztere zwischen 148—167°. Eine genaue Schmelzpunktsbestimmung bietet bei beiden Säuren Schwierigkeiten, da dieselben bei längerem Erhitzen bereits unterhalb ihrer Schmelztemperatur theilweise in Kohlensäure und Resorcin zerfallen, welche Spaltung nahezu quantitativ erfolgt, wenn man die Säuren der trockenen Destillation unterwirft.

Auch bezüglich der Krystallform und des Krystallwassergehaltes der Salze ergeben sich zwischen den beiden aus Resorcin synthetisirten Dioxybenzoësäuren, wie Senhofer und Brunner gezeigt haben, sehr erhebliche Abweichungen. Beide sind durchaus verschieden von der von Barth und Senhofer dargestellten Dioxybenzoësäure, welche erst über 220° schmilzt und deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid keine Reaction giebt.

Die gleichzeitig mit der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Resorcin gebildete, leicht lösliche Dioxybenzoësäure ist, wie aus ihrer Bildung und dem angeführten Zerfall in Kohlensäure und Resorcin hervorgeht, unzweifelhaft eine Resorcincarbonsäure.

Für dieselbe muss die letzte der drei angeführten Formeln in Anspruch genommen werden, wenn die Folgerungen richtig sind, welche man bezüglich der Constitution der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure und der Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer gemacht hat. In diesem Falle ist die aus Resorcin und kohlensaurem Ammoniak neben der Blomstrand'schen Säure darstellbare isomere Dioxybenzoësäure im Sinne der von uns vorgeschlagenen Nomenclatur als γ-Resorcylsäure zu bezeichnen.

Resorcin entsteht bei dem Schmelzen einer Reihe von Harzen und krystallisirten Producten des pflanzlichen Stoffwechsels mit Kaliumhydrat [1]).

---

[1]) Das Resorcin ist auf diesem Wege dargestellt worden:
Von Hlasiwetz und Barth aus Galbanum, Asafoetida, Ammoniakgummiharz, Sagapenum, Acaroidharz (Berichte Wien. Akad. XLIX (2. Abth.) 203 ibid. LIII, (2. Abth.) 49 u. 483), sowie aus Umbelliferon (ibid. LIII, (2. Abth.) 407;
von H. Hlasiwetz und H. Weidel aus Oroselon (Ann. Chem. Pharm. CLXXIV, 67);
von G. Heut aus Peucedanin (ibid. CLXXVI, 70);
von E. v. Gorup-Besanez aus Ostruthin (ibid. CLXXXIII, 321);
von Stenhouse aus Sapanholzextract (Chem. News XXIII, 193);
und von C. Brimmer aus Angelicaharz (N. Rep. Pharm. XXIV, 641).
Durch trockene Destillation haben die nämliche Verbindung erhalten:
E. Kopp aus Brasilin (Diese Berichte VI, 447) und R. Benedikt aus Morin 605).

Von den drei vom Resorcin abzuleitenden Dioxybenzoësäuren (Resorcincarbonsäuren) zerfallen zwei äussert leicht in Kohlensäure und Resorcin; diese Zersetzung tritt auch bei der Kalischmelze ein, wenn man die Temperatur zu hoch steigert. Es ist daher fraglich, ob nicht aus manchen in der Natur vorkommenden Substanzen, welche Resorcin liefern, bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat zunächst die eine oder andere der leicht zersetzlichen Resorcylsäuren gebildet wird, deren Auftreten in diesem Falle aus dem angeführten Grunde leicht übersehen werden kann. Man muss sich ferner die Frage vorlegen, ob durch den Lebensprocess der Pflanzen nicht Verbindungen erzeugt werden, welche von der einen oder anderen der Resorcincarbonsäuren in ähnlicher Weise abzuleiten sind, wie die Kaffeesäure, Ferulasäure, Veratrinsäure, Vanillinsäure, Piperinsäure, Coniferylalkohol, Vanillin etc. von der Protocatechusäure. Die Abspaltbarkeit von Resorcin aus vielen natürlich vorkommenden Substanzen deutet jedenfalls darauf hin.

Ein Spaltungsproduct einer durch den pflanzlichen Stoffwechsel gebildeten Substanz, welches unzweifelhaft in einer derartigen Beziehung zu einer der Resorcincarbonsäuren steht, ist bereits bekannt; es ist dies das aus dem Galbanumharze leicht darstellbare und schon erwähnte Umbelliferon. In die Constitution dieses Körpers, sowie anderer complicirt zusammengesetzter Verbindungen, aus welchen sich Resorcin abspalten lässt, ist voraussichtlich ein weiterer Einblick zu gewinnen, sobald man ermittelt hat, von welcher Resorcincarbonsäure der eine oder andere Körper abzuleiten ist. Um diesen Weg bei Untersuchungen nach der soeben angedeuteten Richtung mit Sicherheit betreten zu können, erscheint es zunächst wünschenswerth, die mitgetheilten Folgerungen, welche bezüglich der Constitution der vom Resorcin abzuleitenden Resorcincarbonsäuren bisher gemacht worden sind, einer Controle zu unterwerfen. Wir haben bei Anstellung der im Folgenden beschriebenen Versuche die Lösung dieser Aufgabe in erster Linie ins Auge gefasst.

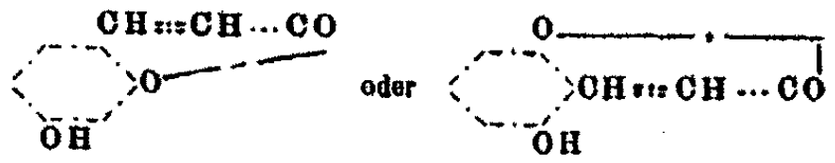
β-Resorcylsäure aus Umbelliferon und β-Resorcylaldehyd.

$$C_6H_3\ (\overset{1}{O}H)\ (\overset{3}{O}H)\ (\overset{4}{C}OOH).$$

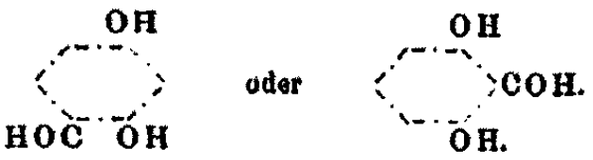
Die Constitution des Umbelliferons ist durch die Synthese [1]) desselben aus Resorcylaldehyd bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt worden; das Umbelliferon muss nach den angegezogenen Untersuchungen als ein vom Resorcin abzuleitendes Oxycumarin aufgefasst werden. Die Constitution des Umbelliferons ist demnach durch eine der beiden folgenden Formeln:

---

[1]) Tiemann und Lewy, diese Berichte X, 2215, und Tiemann und Reimer, diese Berichte XII, 998.



wiederzugeben. In gleicher Weise findet die Constitution des Resorcylaldehyds, aus welchem das Umbelliferon entsteht, durch eine der beiden nachstehenden Formeln ihren Ausdruck:



Wir haben zunächst die bereits von Reimer und dem Einen von uns [1]) durch Schmelzen von Umbelliferon oder Resorcylaldehyd mit Kaliumhydrat dargestellte Resorcincarbonsäure, welche in analoger Weise wie Umbelliferon oder Resorcylaldehyd constituirt sein muss, näher untersucht.

Man erhält die fragliche Verbindung am besten, wenn man 1 Theil Resorcyladehyd allmählich in 10 Theile mit wenig Wasser versetzten Kaliumhydrats einträgt und die Masse bei einer Temperatur von 160—190° 6—8 Minuten im Schmelzen erhält. Bei der angegebenen verhältnissmässig niedrigen Temperatur sind nach den vorliegenden Erfahrungen Umlagerungen der Atome im Molekül während des Schmelzprocesses nicht zu befürchten.

Die Lösung der erstarrten Schmelze in Wasser ist bei richtig geleiteten Operationen nur schwach gelb gefärbt. Der Flüssigkeit wird die gebildete Resorcincarbonsäure nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure durch Aether entzogen. Um aus der ätherischen Lösung Spuren unzersetzten Resorcylaldehyds zu entfernen, schüttelt man dieselbe zweckmässig kurze Zeit mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, welche den Aldehyd aufnimmt. Die bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystallkrusten werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Man gewinnt die Säure so in Gestalt glänzender Nadeln, welche je nach den bei der Krystallisation innegehaltenen Bedingungen wechselnde Mengen von Krystallwasser enthalten und nach dem Trocknen bei 100° zwischen 204—206° unter Zerfallen in Kohlensäure und Resorcin schmelzen. Wässrige Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid eine rein rothe Reaction.

Die beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser durch rasches Abkühlen erhaltene Verbindung enthält ½ Molekül Krystallwasser, welches im Wasserbade entweicht.

---

[1]) loc. cit.

Krystallwasserbestimmung:

Berechnet für $C_7H_6O_4 + \frac{1}{2}$ aq	Gefunden
5.52 pCt.	5.22 pCt.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz:

		Theorie	Versuch
C_7	84	54.54	54.36
H_6	6	3.89	3.93
O_4	64	41.57	—
	154	100.00.	

Die beschriebenen Eigenschaften sind die der von Blomstrand aus Toluoldisulfosäure dargestellten Dioxybenzoësäure. Senhofer und Brunner haben, wie schon bemerkt, nachgewiesen, dass dieselbe Säure leichter durch Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Resorcin erhalten werden kann.

Um die Frage der Identität oder Nichtidentität der soeben beschriebenen Resorcincarbonsäure mit der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure endgültig zu entscheiden, haben wir grössere Mengen der letzteren nach dem Verfahren von Senhofer und Brunner bereitet. Die im Nachstehenden verzeichneten Resultate der Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure lassen keinen Zweifel darüber, dass wir es mit einer reinen Verbindung zu thun hatten.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	54.54	54.48
H	3.89	3.93.

Ein genauer Vergleich unserer Resorcincarbonsäure mit dieser Säure hat ergeben, dass beide vollständig identisch sind; auch der Schmelzpunkt, welchen wir etwas höher als Blomstrand (194°) und Senhofer und Brunner (194—200°) bei 204—206° gefunden haben, stimmte bei den reinen Verbindungen genau überein.

Wir haben darauf hingewiesen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach auch die von Ascher aus Paranitrotoluolsulfosäure dargestellte Dioxybenzoësäure mit der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure identisch ist. Die mit der letzteren angestellten Versuche haben uns nun zu der Ueberzeugung geführt, dass an dieser Indentität nicht länger zu zweifeln ist. Wir haben nämlich beobachtet, dass bereits sehr geringe Verunreinigungen im Stande sind, die Eigenschaften der Blomstrand-schen Säure erheblich zu modificiren. Es ist daher nicht auffallend, dass von Ascher, welcher nur kleine Mengen der schwierig vollständig zu reinigenden Säure in den Händen gehabt hat, über die Eigenschaften derselben etwas abweichende Angaben gemacht worden sind. Wir haben mehrfach die Blomstrand'sche Säure in nicht

völlig reinem Zustande untersucht und ihr Verhalten dann genau mit dem von Ascher angegebenen übereinstimmend gefunden.

Wir bezeichnen daher in dem Folgenden die

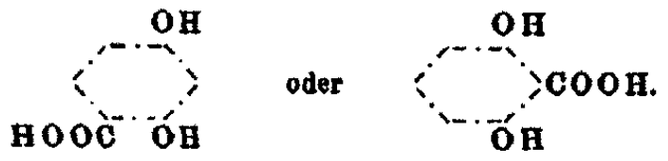
1) aus Paranitrotoluolsulfosäure,

2) aus Toluoldisulfosäure,

3) aus Umbelliferon und Resorcylaldehyd und

4) die schwierig lösliche, aus Resorcin und kohlensaurem Ammoniak darstellbare Dioxybenzoësäure in gleicher Weise als β-Resorcylsäure.

Abgesehen von allen anderen bezüglich ihrer Constitution bereits gemachten Folgerungen, geht aus der Darstellung derselben aus Umbelliferon und Resorcylaldehyd hervor, dass sie nach einer der beiden folgenden Formeln constituirt sein muss.



Wir haben die Frage, welche der beiden Formeln bei der β-Resorcylsäure in Anwendung zu bringen ist, durch Feststellung der Constitution ihres Aldehyds, den wir von nun an β-Resorcylaldehyd nennen werden, zu entscheiden gesucht.

Der Salicylaldehyd, sowie diejenigen bis jetzt untersuchten aromatischen Verbindungen, welche als einfache Substitutionsproducte desselben aufzufassen sind und daraus durch Vertretung eines am Benzolkern haftenden Wasserstoffatoms durch Methyl, Carboxyl u. s. w. entstanden gedacht werden können, zeigen gegen gewisse Reagentien ein durchaus übereinstimmendes Verhalten; alle dieser Körperklasse angehörenden Verbindungen, welche wir kurzweg Salicylaldehyde nennen wollen, geben mit Eisenchlorid intensive Farbenreactionen, werden durch Ammoniak und kaustische fixe Alkalien charakteristisch gelb gefärbt und sind unschwer, meist schon mit Wassserdämpfen flüchtig. Die Salicylaldehyde sind ferner dadurch ausgezeichnet, dass sie ähnlich wie concentrirte Salpetersäure, auf die Haut gebracht, dieselbe intensiv gelb färben.

Der Paroxybenzaldehyd und seine Abkömmlinge, welche wir allgemein als Paroxybenzaldehyde bezeichnen werden, geben dagegen mit Eisenchlorid entweder keine oder, wie das Phenol, nur schwache Farbenreactionen, werden durch Ammoniak und kaustische fixe Alkalien nicht gefärbt und sind schwieriger flüchtig als die Salicylaldehyde. Mit Wasserdämpfen destilliren sie meist garnicht oder doch nur in äusserst geringer Menge über.

Die genannten Reactionen gestatten, die Frage zu entscheiden, ob ein unter bestimmten Bedingungen entstandener aromatischer

Oxyaldehyd der Klasse der Salicyladehyde oder Paroxybenzaldehyde zuzuzählen ist, oder mit anderen Worten, ob im Molekül desselben ein Rest des Salicylaldehyds oder des Paroxybenzaldehyds angenommen werden muss.

Wenn man in Dioxybenzolen den Wasserstoff eines Phenolhydroxyls durch Methyl ersetzt, so entstehen Verbindungen, welche sich im Allgemeinen genau wie das gewöhnliche Phenol verhalten. Man darf daher erwarten, dass, wie aus dem Phenol, auch aus dem Monomethyläther des Resorcins mittelst der Chloroformreaction ein Salicylaldehyd und ein Paroxybenzaldehyd sich darstellen lasse. Diese Voraussetzung hat sich als eine zutreffende erwiesen. Der sich vom Monomethylresorcin ableitende Paroxybenzaldehyd ist von einigem Interesse, weil man über seine Constitution nicht im Zweifel sein kann, und weil man, von demselben ausgehend, leicht zur völligen Aufklärung der Constitution des β-Resorcylaldehyds gelangen kann.

Wir theilen vor der Beschreibung der weiteren Versuche die von uns bei der Darstellung der Methyläther des Resorcins gemachten Erfahrungen mit.

Methyläther des Resorcins.

Die Methyläther des Resorcins sind zuerst von J. Habermann[1]) durch Digestion eines innigen Gemisches aus Resorcin (1 Mol.), Kaliumhydrat (2 Mol.) und methylschwefelsaurem Kalium (2 Mol.) in zugeschmolzenen Röhren bei 160° bereitet worden.

Bessere Ausbeuten besonders an Monomethylresorcin erhält man, wenn man in eine methylalkoholische Lösung von Resorcin die zur Bildung des primären Natriumsalzes des Resorcins nöthige Menge Natrium einträgt, und nachdem dieses sich gelöst hat, die rothbraune Flüssigkeit unter Zusatz von wenig überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler zwei bis drei Stunden im lebhaften Sieden erhält. Man fügt Wasser hinzu, verjagt den Methylalkohol durch Verdampfen auf dem Wasserbade und versetzt die zurückbleibende, trübe Flüssigkeit, nach dem Ansäuren mit Salzsäure, bis zur Sättigung mit Kochsalz. Es scheidet sich dabei über der Salzlösung eine Oelschicht ab, welche die gebildeten Methyläther des Resorcins enthält, während das unveränderte Resorcin zum grössten Theile in der Salzlösung zurückbleibt. Man nimmt das Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit einer zehnprocentigen Lösung von Natriumhydrat. Monomethylresorcin und kleine Mengen unverändertes Resorcin gehen in die alkalische Lösung über, während das Dimethylresorcin im Aether zurückbleibt.

---

[1]) Diese Berichte X, 867.

Monomethylresorcin: $C_6H_4\ (\overset{1}{O}H)\ (O\overset{3}{C}H_3)$.

Das Monomethylresorcin wird aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuren und Ausschütteln mit Aether gewonnen, und durch fractionirte Destillation von dem darin noch vorhandenen Resorcin getrennt. Wir haben etwa 23 pCt. von dem angewandten Resorcin an reinem Monomethylresorcin erhalten.

Die Verbindung ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit der Luft nach einiger Zeit gelb färbt und bei 243—244° siedet. In kaltem Wasser ist sie wenig, leichter in heissem Wasser und in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

Die wässrige Lösung des Monomethylresorcins giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Reaction, welche mit der des Phenols nahezu übereinstimmt. Das Eintreten einer stärkeren Reaction zeigt eine Verunreinigung mit Resorcin an. Mit Wasserdämpfen ist das Monomethylresorcin, für sich allein, nur wenig flüchtig; sehr erhebliche Mengen von Monomethylresorcin gehen aber in das Dessillat über, wenn man Gemenge von Dimethylresorcin und Monomethylresorcin der Destillation in einem lebhaften Dampfstrom unterwirft. Dieses Verhalten ist bei der Isolirung beider Verbindungen zu beachten; die von Habermann vorgeschlagene Trennungsmethode des Dimethylresorcins vom Monomethylresorcin durch Wasserdampf giebt aus dem angeführten Grunde keine scharfen Resultate. Aus dem in einem Strom von Wasserdampf überdestillirten Gemisch von Dimethylresorcin und Monomethylresorcin lässt sich jedoch das letztere durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge leicht abscheiden, und durch Ansäuren der alkalischen Lösung und Ausschütteln derselben mit Aether alsbald in sehr reinem Zustande gewinnen.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	67.74 pCt.	67.37 pCt.
H	6.45 -	6.59 -

Bestimmung der Dampfdichte nach A. W. Hofmann:

Berechnet (auf Wasserstoff bezogen)	Gefunden
62.	62.23.

Das Monomethylresorcin verhält sich bei Einwirkung der meisten Reagentien fast genau wie das Phenol; wir haben, um dieses Verhalten darzuthun, noch einige Derivate des Monomethylresorcins dargestellt, welche den unter ähnlichen Bedingungen entstehenden Phenolderivaten genau analog zusammengesetzt sind.

Tribrommonomethylresorcin: $C_6HBr_3\ (\overset{1}{O}H)\ (O\overset{3}{C}H_3)$.

Durch Einwirkung von Brom lässt sich aus dem Monomethylresorcin, wie aus dem Phenol, leicht ein Tribromderivat erhalten. Das Tribromsubstitutionsproduct des Monomethylresorcins wird schnell im reinen Zustande gewonnen, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Monomethylresorcin Brom tropft, solange noch Entfärbung eintritt. Krystallisirt man den beim Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Ligroin um, so erhält man das Tribrommonomethylresorcin in Gestalt feiner, weisser Nadeln, welche bei 104° schmelzen, in Aether, Alkohol, Ligroin und Benzol löslich und in Wasser unlöslich sind.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_7	84	23.27	23.48	—
H_5	5	1.38	1.72	—
Br_3	240	66.48	—	66.80
O_2	32	8.87	—	—
	361	100.00.		

Monomethylresorcinschwefelsaures Kalium:

$C_6H_4\ (\overset{1}{O}CH_3)\ (O\overset{2}{S}O_2OKa)$.

Wie das Phenol, so lässt sich auch das Monomethylresorcin durch pyroschwefelsaures Kalium mit grösster Leichtigkeit in ein ätherschwefelsaures Kaliumsalz überführen. Zu dem Ende werden in eine Auflösung von 5 Th. Monomethylresorcin und 2.25 Th. Kaliumhydrat in wenig Wasser nach und nach unter Umschütteln und zeitweiligem Abkühlen 5.2 Th. Kaliumpyrosulfat eingetragen. Nach beendigter Reaction fügt man Alkohol hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und fällt aus der alkoholischen Lösung das gebildete ätherschwefelsaure Salz durch Zusatz von Aether. Das monomethylresorcinschwefelsaure Kalium bildet feine weisse, in Wasser und heissem Alkohol lösliche Blättchen. Die Verbindung ist in alkalischer Lösung beständig, wird aber durch Säuren leicht in Monomethylresorcin und saures, schwefelsaures Kalium zerlegt.

Die Bestimmung der Schwefelsäure lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet für $C_7H_7O_5SKa$	Gefunden
SO_3	33.04 pCt.	32.65 pCt.

Dimethylresorcin: $C_6H_4\ (\overset{1}{O}CH_3)\ (O\overset{3}{C}H_3)$.

Das Dimethylresorcin bleibt beim Verdampfen des Aethers aus der mit Alkalilauge geschüttelten ätherischen Lösung zurück und ist

durch einmalige Destillation in reinem Zustande zu gewinnen. Es ist eine leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche, wie schon bemerkt, mit Wasserdämpfen sich unschwer verflüchtigt; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Den Siedepunkt der reinen Verbindung haben wir übereinstimmend mit Habermann bei 214° gefunden.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	69.56 pCt.	69.35 pCt.
H	7.25 -	7.52 -

Bestimmung der Dampfdichte nach A. W. Hofmann:

Berechnet (auf Wasserstoff bezogen)	Gefunden
69.	68.87.

Dibromdimethylresorcin: $C_6H_2Br_2(\overset{1}{O}CH_3)(\overset{3}{O}CH_3)$.

Bei Einwirkung von Brom auf das Dimethylresorcin entsteht nicht alsbald, wie aus dem Monomethylresorcin, ein tribromsubstituirter Abkömmling, sondern nur ein Dibromsubstitutionsproduct. Dasselbe wird als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, wenn man einer verdünnt alkoholischen Lösung von Dimethylresorcin Brom hinzufügt, solange noch Entfärbung eintritt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Dibromdimethylresorcin in Gestalt feiner, nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Pulver zerfallender Nadeln, welche bei 141° schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	32.43	32.37	—
H_8	8	2.70	3.06	—
Br_2	160	54.05	—	54.27
O_2	32	10.82	—	—
	296	100.00.		

Darstellung von Aldehydabkömmlingen des Monomethylresorcins.

Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen werden bei der Darstellung aus Phenolen die besten Ausbeuten an aromatischen Oxyaldehyden erhalten, wenn man auf die Phenole in verdünnter Lösung einen grossen Ueberschuss von Alkali und Chloroform wirken lässt. Unter diesen Umständen entstehen allerdings gewöhnlich nicht nur Salicylaldehyde und Paroxybenzaldehyde, sondern es bilden sich, indem in den einen oder anderen noch ein weiteres

Wasserstoffatom gegen den Aldehydrest (COH) ausgetauscht wird, meist auch kleine Mengen von Dialdehyden. Bei der Bereitung von Aldehydabkömmlingen des Monomethylresorcins schlägt man zweckmässig den folgenden Weg ein:

Eine Auflösung von 5 Th. Monomethylresorcin und 80 Th. Natriumhydrat in 500 Th. Wasser wird unter allmählichem Hinzufügen von 80 Th. Chloroform $4^1/_2$—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die braunroth gefärbte Flüssigkeit übersättigt man mit Schwefelsäure und schüttelt sie mit Aether aus. Der eingeengten ätherischen Lösung werden die gebildeten Aldehyde durch eine wässerige Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium entzogen. Aus letzterer gewinnt man die Aldehyde, indem man das in der Lösung vorhandene Natriumbisulfit durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Bei dem Abdunsten des Aethers bleiben braune Krystallkrusten zurück, in denen vier verschiedene aldehydartige Verbindungen enthalten sind.

Um dieselben von einander zu trennen, unterwirft man die oben erwähnten Krystallkrusten nach Zusatz von Wasser der Destillation im Dampfstrom. Drei von den gebildeten vier aldehydartigen Verbindungen gehen dabei in das Destillat über, die vierte ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird sofort in krystallisirtem Zustande gewonnen, indem man die im Destillationskolben zurückbleibende wässrige Lösung von den ausgeschiedenen, roth gefärbten, harzigen Zersetzungsproducten noch heiss abfiltrirt und erkalten lässt.

Aus dem Destillat scheiden sich bereits während der Destillation glänzende Krystallblättchen ab. Man schüttelt die Flüssigkeit sammt den darin vorhandenen Krystallen mit Aether aus und behandelt das durch Abdestilliren des Aethers erhaltene Krystallgemisch mit kaltem Ligroin, von welchem zwei der mit Wasserdämpfen flüchtigen drei Aldehyde leicht aufgenommen werden, während der dritte ungelöst zurückbleibt. Die in kaltem Ligroin löslichen beiden flüchtigen Aldehyde werden am besten durch Behandlung mit siedendem Wasser von einander getrennt. Eine der beiden Verbindungen wird von diesem Lösungsmittel unschwer aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in Gestalt feiner weisser Nadeln wieder aus. Der in siedendem Wasser unlösliche Aldehyd bleibt zunächst als Oel auf dem genässten Filter zurück; derselbe ist durch einen intensiven, angenehmen, aromatischen Geruch ausgezeichnet.

Orthomethoxyparoxybenzaldehyd:

$$C_6H_3\ (\overset{1}{C}OH)\ (O\overset{2}{C}H_3)\ (\overset{4}{O}H).$$

Der zu der Klasse der Paroxybenzaldehyde gehörige Aldehydabkömmling des Monomethylresorcins ist nach den früher gegebenen

Erläuterungen unter den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Reactionsproducten zu suchen. In der That hat sich gezeigt, dass der bei der Destillation mit Wasserdampf im Destillirkolben zurückbleibende Aldehyd nicht nur die Zusammensetzung des fraglichen Abkömmlings des Monomethylresorcins, sondern auch alle für die Paroxybenzaldehyde charakteristischen Eigenschaften besitzt. Um durch den Namen die sich aus der Bildungsweise und den angeführten Eigenschaften ergebende Constitution des betreffenden Aldehyds sofort zum Ausdruck zu bringen, bezeichnen wir denselben als Orthomethoxyparoxybenzaldehyd. Die aus der erwähnten wässrigen Lösung in noch gefärbten Krystallen sich ausscheidende Verbindung wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. Man erhält sie so in Form farbloser, glänzender Blättchen, welche bei 153° schmelzen. Der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd löst sich in Wasser, Benzol und Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, mehr jedoch bei der Siedetemperatur der genannten Lösungsmittel, und wird von Alkohol, Aether und Chloroform leicht aufgenommen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid, wie Lösungen von Phenol oder Paroxybenzaldehyd, nur schwach violett gefärbt, Ammoniak oder fixe Alkalien rufen darin keine Farbenreaction hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_8	96	63.16	63.06	62.66	62.72
H_8	8	5.26	5.44	5.26	5.21
O_3	48	31.58	—	—	—
	152	100.00.			

Der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd wird durch Bleiacetat und Silbernitrat aus wässriger Lösung nicht gefällt; auf Zusatz von Ammoniak entstehen weisse, krystallinische Niederschläge. Die Silberverbindung schwärzt sich nicht, wenn man sie kurze Zeit mit Wasser kocht, auch Fehling'sche Lösung wird von dem Orthomethoxyparoxybenzaldehyd beim Erhitzen nur langsam reducirt.

Von den vier bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Resorcinlösungen entstehenden Aldehyden wird der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd in vorwiegender Menge gebildet; die Ausbeute an demselben beträgt etwa 25 Procent von dem Gewichte des angewandten Monomethylresorcins.

Paramethoxysalicylaldehyd: $(C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}H)O\overset{4}{C}H_3)$.

Der der Gruppe der Salicylaldehyde angehörige, durch Substitution von nur einem Wasserstoffatom durch einen Aldehydrest (COH) entstandene Abkömmling des Monomethylresorcins muss unter den mit

Wasserdämpfen flüchtigen Aldehyden gesucht werden. Es hat sich herausgestellt, dass von den drei in Frage kommenden Aldehyden der in kaltem Ligroin zwar lösliche, in heissem Wasser aber unlösliche Körper die verlangte Zusammensetzung, sowie die im Voraus zu bestimmenden Eigenschaften besitzt.

Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und noch besser durch erneute Destillation im Dampfstrome im reinen Zustande gewonnen. Sie bildet dann weisse glänzende Blättchen, welche bei 62—63° schmelzen und sich bereits beim Trocknen im luftverdünnten Raume theilweise verflüchtigen. Der Paramethoxysalicylaldehyd, wie wir die Substanz aus später entwickelten Gründen schon jetzt bezeichnen wollen, ist durch einen äusserst charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch ausgezeichnet; er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, ist aber in Wasser nahezu unlöslich. Derselbe wird durch Alkalilauge, sowie Ammoniak tief gelb gefärbt und seine Lösung in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Reaction. Aus Auflösungen des Aldehyds in verdünntem Ammoniak fällt Bleiacetat eine weisse, krystallinische Bleiverbindung, Kupfersulfat einen gelbgrünen in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Niederschlag und Silbernitrat ein weisses, sich bereits bei gelindem Erhitzen schwärzendes Silbersalz. Wir brauchen nicht nochmals hervorzuheben, dass der beschriebene Aldehyd sich gegen Natronlauge Ammoniak und Eisenchlorür wie Salicylaldehyd verhält, glauben aber betonen zu sollen, dass der Salicylaldehyd in seinem Verhalten gegen Bleinitrat, Silbernitrat und Kupfersulfat mit dem aus Monomethylresorcin entstehenden Salicylaldehyd ebenfalls übereinstimmt. Der Nachweis der Constitution des Paramethoxysalicylaldehyds ist weiter unten geführt; hier erwähnen wir nur noch, dass der fragliche Körper sich bei der Chloroformreaction aus Monomethylresorcin in nur geringer Menge bildet, dass aber das Auftreten desselben unter den Producten dieser Reaction durch den mehrfach erwähnten Geruch sich gleichwohl in deutlichster Weise zu erkennen giebt.

Monomethylresorcendialdehyde.

Die beiden anderen mit Wasserdämpfen flüchtigen Aldehyde sind Dialdehyde, also aus dem Monomethylresorcin durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen gegen zwei Aldehydreste (COH) entstanden. Beide können durch kaltes Ligroin leicht von einander getrennt werden. Vorläufig nenen wir den in kaltem Ligroin unlöslichen Körper α-Monomethylresorcendialdehyd und unterscheiden von demselben die in Ligroin leicht lösliche Verbindung als β-Monomethylresorcendialdehyd.

α-Monomethylresorcendialdehyd: $C_6H_2(COH)_2(OH)(OCH_3)$.

Derselbe wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält ihn so in Form feiner, weisser Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich und nahezu unlöslich in kaltem Ligroin. Von kaltem Wasser wird sie kaum, von heissem Wasser leichter aufgenommen. Von Natronlauge und Ammoniak wird sie schwach gelb gefärbt; Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung eine braunrothe Färbung hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	60.00	60.04	60.20
H_8	8	4.44	4.83	4.89
O_4	64	35.56	—	—
	180	100.00.		

Wässrige Lösungen des α-Monomethylresorcendialdehyds werden durch Bleiacetat, Silbernitrat, und Kupfersulfat nicht gefällt, auf Zusatz von Ammoniak erhält man im ersten Falle einen gelben Bleiniederschlag, im zweiten eine Ausscheidung von reducirtem Silber und im dritten eine, deutliche Prismen bildende Kupferverbindung.

Die Ausbeute an α-Monomethylresorcendialdehyd beträgt etwa 2 pCt. das angewandten Monomethylresorcins.

β-Monomethylresorcendialdehyd: $C_6H_2(COH)_2(OH)(OCH_3)$.

Auch diese Verbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in feinen, weissen, bei 88—89° schmelzenden Nadeln ab, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich sind, von kaltem Wasser nur schwierig, leichter von heissem Wasser aufgenommen werden.

Wässerige Lösungen der Verbindung werden durch Ammoniak und Alkalilauge gelb und durch Eisenchlorid braunroth gefärbt.

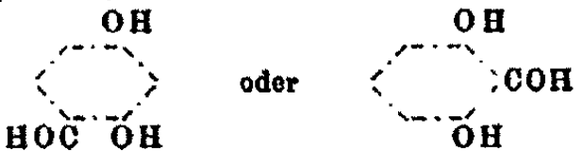
Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	60.00 pCt.	59.72 pCt.
H	4.44 -	4.39 -

Aus einer mit wenig Ammoniak versetzten wässrigen Lösung des Aldelyds wird durch Bleiacetat ein gelblicher, durch Kupfersulfat ein grüner, in überschüssigem Ammoniak unlöslicher und durch Silbernitrat ein weisser Niederschlag gefällt. An β-Monomethylresorcendialdehyd haben wir etwa 1 pCt. vom Gewichte des angewandten Monomethylresorcins erhalten.

Constitution des β-Resorcylaldehyds, der β-Resorcylsäure und des Umbelliferons.

Wir haben bereits die Gründe entwickelt, weshalb die Constitution des β-Resorcylaldehyds durch eine der beiden folgenden Formeln



auszudrücken ist. Wenn die Constitution des β-Resorcylaldehyds der ersten Formel entspricht, so ist der beschriebene Orthomethoxyparoxybenzaldehyd ein Methylabkömmling desselben. In diesem Falle müssen beide Verbindungen in ein und denselben Dimethoxybenzaldehyd überzuführen sein.

Dimethyl-β-resorcylaldehyd aus Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und β-Resorcylaldehyd:

$$C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(O\overset{2}{C}H_3)(O\overset{4}{C}H_3).$$

Der Wasserstoff des Phenolhydroxyls lässt sich im Orthomethoxyparoxybenzaldehyd leicht gegen Methyl austauschen, wenn man ein Gemisch aus 1 Mol. Orthomethoxyparoxybenzaldehyd, 1 Mol. Kaliumhydrat und 1 Mol. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung etwa zwei Stunden am Rückflusskühler kocht.

Der Wasserstoff beider Phenolhydroxyle des β-Resorcylaldehyds wird durch Methyl ersetzt, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 1 Mol. β-Resorcylaldehyd und 2 Mol. Kaliumhydrat mit überschüssigem Jodmethyl ca. fünf Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 100° digerirt.

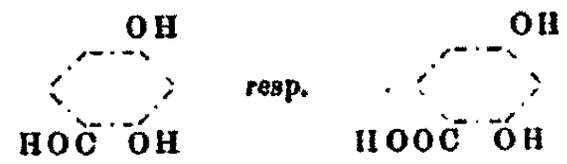
Die weitere Behandlung der Reactionsproducte ist in beiden Fällen dieselbe. Man verdampft den Methylalkohol, nach Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade, säuert an, extrahirt mit Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge. Dieselbe nimmt alle die Verbindungen auf, welche wie unveränderter Orthomethoxyparoxylbenzaldehyd, oder Monomethylderivate des β-Resorcylaldehyds noch ein freies Phenolhydroxyl enthalten, während in dem Aether die gebildeten Dimethoxybenzaldehyde zurückbleiben. Es hat sich nun in der That herausgestellt, dass auf diese Weise aus dem Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und dem β-Resorcylaldehyd ein und der nämliche Dimethoxybenzaldehyd, welchen wir von nun an als Dimethyl-β-resorcylaldehyd bezeichnen, gewonnen wird. Man erhält die Verbindung in Gestalt weisser, concentrisch gruppirter Nadeln, wenn man den Rückstand, welcher beim Verdunsten des Aethers aus der obigen ätherischen Lösung bleibt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Dimethyl-β-resorcylaldehyd ist mit Wasserdämpfen

flüchtig, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol wie Ligroin und schmilzt in reinem Zustande bei 68—69°. Seine Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Reaction; man kann dies Verhalten benutzen, um den Dimethyl-β-resorcylaldehyd auf eine etwaige Verunreigung mit Monomethyl-β-resorcylaldehyden zu prüfen.

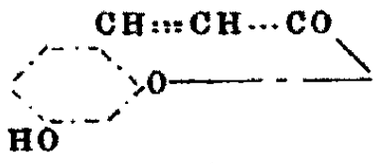
Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_9	108	65.06	64.80
H_{10}	10	6.02	5.99
O_3	48	28.92	—
	166	100.00.	

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd in der That ein Monomethylderivat des β-Resorcylaldehyds ist und dass die Constitution des β-Resorcylaldehyds resp. der demselben entsprechenden β-Resorcylsäure durch die nachstehenden Formeln:



auszudrücken ist. Die sich so ergebende Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls der Säure stimmt mithin vollständig mit derjenigen überein, welche aus den im Anfang dieses Aufsatzes mitgetheilten, von anderen Chemikern, von anderen Gesichtspunkten aus, unternommenen Versuchen für diese Verbindung gefolgert worden ist. Die Bezeichnung derselben als β-Resorcylsäure im Sinne der von uns vorgeschlagenen Nomenclatur ist mithin eine durchaus gerechtfertigte. Durch die obigen Versuche ist gleichzeitig die Constitution des sich vom β-Resorcylaldehyd ableitenden Oxycumarins, des Umbelliferons, vollständig aufgeklärt worden; es kommt dieser Verbindung die nachstehende Formel zu:



Constitution des Paramethoxysalicylaldehyds:

$$C_6 H_3 (\overset{1}{C}OH) (\overset{2}{O}H) (O\overset{4}{C}H_3).$$

Wir haben die aus dem Monomethylresorcin erhaltene, der Gruppe der Salicylaldehyde angehörige, nur einen Aldehydrest enthaltende Verbindung bereits unter dem Namen Paramethoxysalicylaldehyd beschrieben, sind aber den Nachweis schuldig geblieben, dass diese Bezeichnungsweise in der That eine zutreffende ist. Mittelst Substitution eines in der Orthostellung zum Phenolhydroxyl stehenden Wasserstoffatoms

durch den Aldehydrest (COH) können aus dem Monomethylresorcin zwei verschiedene, salicylaldehydartige Verbindungen enstehen, deren Constitution sich durch die nachstehenden beiden Schemata wiedergeben lässt:



Eine Verbindung, deren Constitution durch die erste der beiden Formeln ausgedrückt wird, ist das zweite durch die Theorie angezeigte Monomethylderivat des β-Resorcylaldehyds; die andere Formel dagegen veranschaulicht die Zusamensetzung des orthomethoxylirten Salicylaldehyds, d. i. des Monomethylabkömmlings des noch unbekannten γ-Resorcylaldehyds.

Um festzustellen, ob der aus dem Monomethylresorcin entstehende, in die Reihe der Salicylaldehyde gehörige Monaldehyd ein Derivat des β-Resorcylaldehyds ist, haben wir versucht, den letzteren durch partielle Methylirung in den ersteren umzuwandeln.

Der β-Resorcylaldehyd enthält ein in der Orthostellung und ein in der Parastellung zur Aldehydgruppe (COH) stehendes Phenolhydroxyl. Es ist nun eine im hiesigen Laboratorium wiederholt gemachte Erfahrung, dass der Wasserstoff eines in der Parastellung zu der Kohlenstoffseitenkette stehenden Phenolhydroxyls leichter durch Methyl zu ersetzen ist, als der Wasserstoff eines die Orthobeziehung zur Kohlenstoffseitenkette zeigenden Phenolhydroxyls. Dieser Unterschied zeigt sich z. B., wenn man aus Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd nebeneinander Methylsalicylaldehyd und Anisaldehyd darstellt und tritt besonders deutlich hervor, wenn man vergleichsweise Salicylsäure oder die Homosalicylsäuren und Paroxybenzoësäure oder die Homoparoxybenzoësäuren in Methylsalicylsäure, resp. Methylhomosalicylsäuren und Anissäure resp. Homoanissäuren umzuwandeln versucht.

Bei der beschriebenen Darstellung von Dimethyl-β-resorcylaldehyd aus β-Resorcylaldehyd hat sich herausgestellt, dass die vollständige Methylirung der letzteren Verbindung nur schwierig zu bewirken ist. Selbst wenn man auf 1 Mol. Aldehyd mindestens 2 Mol. Kaliumhydrat und überschüssiges Methyljodid anwendet, bilden sich stets erhebliche Mengen von Monomethyl-β-resorcylaldehyden. Diese gehen beim Schütteln der ätherischen Lösung der Reactionsproducte mit Kalilauge in diese über und sind daraus durch Ansäuren und Extrahiren mit Aether leicht zu gewinnen.

Wenn man den Aether abdunstet und den Rückstand der Destillation im Dampfstrom unterwirft, so geht mit den Wasserdämpfen eine Verbindung über, welche sich schon durch den charakteristischen Geruch als der mittelst der Chloroformreaction aus Monomethylresorcin

dargestellte, der Gruppe der Salicylaldehyde angehörige Monaldehyd zu erkennen giebt und mit demselben in allen Eigenschaften übereinstimmt.

Die Darstellung der fraglichen Verbindung aus β-Resorcylaldehyd zeigt, dass ihr die erste der in diesem Abschnitte angeführten beiden Formeln zukommt und dass sie daher als Paramethoxysalicylaldehyd zu bezeichnen ist.

Die Substanz ist sehr leicht veränderlich und verharzt selbst bei dem Trocknen im luftverdünnten Raume ein wenig. Wir sind daher bei der Analyse derselben auf Schwierigkeiten gestossen und haben trotz häufig wiederholter Verbrennungen genau mit der Theorie übereinstimmende Zahlen bis jetzt nicht erhalten. Gleichwohl zeigen z. B. die folgenden Werthe, dass über die Zusammensetzung des Paramethoxysalicylaldehyds Zweifel nicht obwalten können.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_8	96	63.16	63.63 pCt.
H_8	8	5.26	5.56 -
O_3	48	31.58	— -
	152	100.00.	

Bei der Destillation der durch Methylirung von β-Resorcylaldehyd erhaltenen, noch sauren Abkömmlinge bleiben im Destillirkolben kleine Mengen von Orthomethoxyparoxybenzaldehyd zurück, ein weiterer Beweis, dass diese Verbindung ein Monomethylderivat des β-Resorcylaldehyds ist.

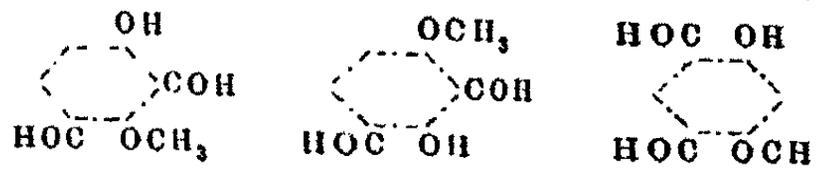
Bei der partiellen Methylirung des β-Resorcylaldehyds haben wir den Paramethoxysalicylaldehyd stets in vorwiegender Menge erhalten; die Ausbeute an demselben betrug gewöhnlich 40 pCt. vom Gewicht des angewandten β-Resorcylaldehyds; von Orthomethoxyparoxybenzaldehyd bildeten sich nur sehr kleine Quantitäten.

Durch den Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und den Paramethoxysalicylaldehyd werden zum ersten Male Isomere des Vanillins bekannt, welches, wenn man es in analoger Weise bezeichnen will, den Namen Metamethoxyparoxybenzaldehyd erhalten muss. Der Geruch des Paramethoxysalicylaldehyds erinnert etwas an den des Vanillins; der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd ist dagegen eine nur schwach riechende Substanz. Ein charakteristischer Geruch tritt jedoch bei dem Dimethyl-β-resorcylaldehyd namentlich beim Erhitzen wieder hervor.

Etwaige Constitution der beiden isomeren Methylresorcendialdehyde.

Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen ist es wahrscheinlich, dass bei der Umwandlung von Salicylaldehyden und Paroxybenz-

aldehyden in Dialdehyde der neu hinzukommende, zweite Aldehydrest (COH) zu dem Phenolhydroxyl ebenfalls nur in die Ortho- oder Para-, nicht aber in die Metabeziehung tritt. Aus dem Monomethylresorcin entstehende Dialdehyde sind demnach voraussichtlich nach der einen oder anderen der drei folgenden Formeln constituirt:



Welche dieser drei Formeln dem einen oder anderen der beiden beschriebenen Monomethylresorcendialdehyde entspricht, muss durch weitere Versuche entschieden werden. Wir machen aber darauf aufmerksam, dass die nach den Formeln I. und II. zusammengesetzten Verbindungen sich von ein und demselben Resorcendialdehyd ableiten. Wir werden daher zunächst versuchen, die Beziehungen der beiden beschriebenen isomeren Monomethylresorcendialdehyde zu dem bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcen entstehenden Resorcendialdehyde [1]), sowie zu der von Senhofer und Brunner [2]) durch Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Recin dargestellten Resodicarbonsäure festzustellen.

Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd:

$$C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(O\overset{2}{C}H_3)(OC_2H_3O).$$

Diese Verbindung lässt sich leicht durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid auf eine dem letzteren äquivalente Menge des Kaliumsalzes des Orthomethoxyparoxybenzaldehydes erhalten. Zu dem Ende löst man 2 Th. Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und 0.8 Th. Kaliumhydrat in Methylalkohol auf und dampft die Lösung zur staubigen Trockne ein. Der fein zerriebene Rückstand wird mit einer Auflösung von 1.4 Th. Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Aether übergossen und damit unter häufigem Umschütteln 6 — 8 Stunden in Berührung gelassen. Man filtrirt danach und schüttelt das ätherische Filtrat mit verdünnter Natronlauge, welche den nicht acetylirten Orthomethoxyparoxybenzaldehyd aufnimmt. Durch Verdunsten des Aethers erhält man den Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd sofort im reinen Zustande und zwar in Gestalt büschelförmig gruppirter Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Wasser, und lässt sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren.

---

[1]) Diese Berichte X, 2210.
[2]) loc. cit.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	61.85	62.04 pCt.
H_{10}	10	5.15	5.44 -
O_4	64	33.00	— -
	194	100.00.	

Die soeben beschriebene Verbindung lässt sich nicht durch directes Digeriren von Orthomethoxyparoxybenzaldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid darstellen, da dabei durch Anlagerung von Essigsäureanhydrid an den zunächst gebildeten Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd eine nach der Formel: $C_6H_3[CH(\overset{1}{O}C_2H_3O)_2](\overset{2}{O}CH_3)(\overset{4}{O}C_2H_3O)$ zusammengesetzte Verbindung entsteht.

Methylabkömmlinge der β-Resorcylsäure.

Den beschriebenen beiden Monomethylderivaten des β-Resorcylaldehyds, dem Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und dem Paramethoxysalicylaldehyd entsprechen zwei verschiedene Monomethyl-β-resorcylsäuren, welche wir ihren Aldehyden analog als Orthomethoxyparoxybenzoësäure und Paramethoxysalicylsäure bezeichnen. Die aromatischen Oxyaldehyde sind in wässriger Lösung nur äusserst schwierig zu den correspondirenden Säuren zu oxydiren, welche man dagegen leicht erhält, wenn man geeignete Oxydationsmittel auf die acetylirten aromatischen Oxyaldehyde einwirken lässt. Wir haben diesen Weg bei der Darstellung von Orhomethoxyparoxybenzoësäure eingeschlagen.

Orthomethoxyparoxybenzoësäure:

$C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{4}{O}H)$.

Wenn man 15 Th. Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd in 1000 Th. warmen Wassers, in welchem die Verbindung alsbald schmilzt, zu einer möglichst feinen Emulsion vertheilt und in diese allmählich eine Lösung von 7.5 Th. Kaliumpermanganat in 1000 Th. Wasser fliessen lässt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich nach kurzem Erwärmen das Mangan als Mangansuperoxydhydrat vollständig absetzt. Man filtrirt die darüber stehende klare Lösung ab, concentrirt durch Eindampfen, fügt Kalilauge bis zu stark alkalischer Reaction hinzu und kocht 10—15 Min., um die gebildete Acetorthomethoxyparoxybenzoësäure zu entacetyliren. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung schüttelt man zweckmässig einige Minuten mit einer wässerigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, um Spuren nicht oxydirten Orthomethoxyparoxybenzaldehyds zu entfernen. Verdampft

man danach den Aether, so bleibt ein gelber Syrup zurück, welcher allmählich krystallinisch erstarrt. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Wasser und ist schwierig in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Bei der Festtellung ihres Schmelzpunktes sind wir auf Schwierigkeiten gestossen und unterlassen es daher, schon jetzt darauf bezügliche Angaben zu machen. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Die Substanz ist eine starke Säure und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Ihr Bleisalz ist schwierig, ihr Silbersalz unschwer löslich in Wasser. Die freie Säure enthält allem Anschein nach Krystallwasser.

Die angeführten Eigenschaften der fraglichen Verbindung stimmen in vieler Beziehung mit denen der Paroxybenzoësäure und der Homoparoxybenzoësäuren[1]) überein. Dieser Umstand, sowie die Bildung der Säure aus Acetorthomethoxyparoxybenzoësäure lassen es nicht fraglich erscheinen, dass dieselbe Orthomethoxyparoxybenzoësäure ist. Wir haben davon bis jetzt nicht ausreichende Mengen erhalten, um den Krystallwassergehalt ermitteln und genügende Analysen ausführen zu können und behalten uns vor, diese Lücke später auszufüllen.

Paramethoxysalicylsäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}CH_3)$.

Die Umwandlung des Paramethoxysalicylaldehyds in ein Acetylderivat und die Oxydation des letzteren bieten Schwierigkeiten dar, da bei der Einwirkung der dazu erforderlichen Reagentien der fragliche Aldehyd leicht weitergehende Zersetzungen erfährt. Wir haben daher versucht, die zugehörige Paramethoxysalicylsäure auf anderem Wege darzustellen. Wir haben bereits bei der Beschreibung der Methylirung des β-Resorcylaldehyds darauf aufmerksam gemacht, dass bei Trisubstitutionsproducten des Benzols, welche zwei Phenolhydroxyle und eine Kohlenstoffseitenkette enthalten, der Wasserstoff in einem in der Parastellung stehenden Phenolhydroxyle leichter als in einem in der Orthostellung befindlichen Phenolhydroxyle durch Methyl zu ersetzen ist. Man durfte demnach erwarten, dass durch partielle Methylirung der β-Resorcylsäure, welche eine para- und orthohydroxylirte Benzoësäure ist, ohne Schwierigkeit paramethoxylirte Salicylsäure darzustellen sei. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt.

Wenn man in eine methylalkoholische Lösung von β-Resorcylsäure, nach und nach die zu dem Ersetzen von mindestens zwei Wasserstoffatomen der Säure erforderliche Menge Natrium einträgt, nach beendigter Wasserstoffentwickelung die Lösung des so erzeugten secundären Natriumsalzes der β-Resorcylsäure mit Methyljodid im gelinden Ueberschuss versetzt, das Gemisch 6—8 Stunden im zuge-

[1]) Tiemann und Schotten. Diese Berichte XI, 779.

schmolzenen Rohre im Kochsalzbade bei 100—110° digerirt, darauf Wasser hinzugefügt und den Methylalkohol verdampft, so scheidet sich ein rothbraunes Oel ab, welches im Wesentlichen aus einem nach der Formel $C_6H_3(COOCH_3)(OH)(OCH_3)$ zusammengesetzten secundären Methyläther der β-Resorcylsäure besteht. Man nimmt das Oel in Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung, um darin vorhandenes freies Jod zu entfernen, zunächst mit der wässerigen Lösung eines schwefligsauren Salzes und darauf mit verdünnter Kalilauge. Von dieser werden die sauren Methyläther der β-Resorcylsäure aufgenommen, während in dem Aether Spuren des neutralen tertiären Methyläthers derselben zurückbleiben. Man kocht die alkalische Lösung etwa zehn Minuten, um die Gruppe ($COOCH_3$) der darin gelösten Verbindungen zu verseifen, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aetherauszuges bleibt ein brauner krystallinischer Rückstand, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht eine einheitliche, constant bei 154° schmelzende Monomethyl-β-resorcylsäure in glänzenden, weissen Nadeln gewonnen werden kann. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser, ist schwierig löslich in kaltem Wasser, wird aber von siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	57.14	57.28	57.01
H_8	8	4.76	4.79	4.78
O_4	64	38.10	—	—
	168	100.00.		

In genau mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösungen der Säure erzeugen Bleiacetat und Silbernitrat weisse, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Fällungen. Bariumchlorid bringt in derselben Lösung keinen Niederschlag hervor; fügt man aber Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so scheidet sich, besonders beim Erwärmen, ein schwerlösliches, krystallinisches, basisches Bariumsalz ab.

Wie aus der vorstehenden Beschreibung erhellt, ist die durch partielle Methylirung der β-Resorcylsäure erhaltene Säure durchaus verschieden von der bei der Oxydation des Orthomethoxyparoxybenzaldehyds entstehenden Säure. Ihre Eigenschaften stimmen dagegen vielfach mit denen der Salicylsäure und der Homosalicylsäuren[1]) überein. Da sich von der β-Resorcylsäure nur zwei verschiedene Monomethylresorcylsäuren ableiten lassen, unterliegt es keinem Zweifel, dass die soeben

[1]) Tiemann und Schotten loc. cit.

beschriebene Säure die dem Paramethoxysalicylaldehyd entsprechende Paramethoxysalicylsäure ist.

Dimethyl-β-resorcylsäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{4}{O}CH_3)$.

Die β-Resorcylsäure ist nur schwierig vollständig zu methyliren. Selbst wenn man das wasserfreie, in Methylalkohol gelöste tertiäre Natriumsalz der Säure längere Zeit mit Methyljodid im geschlossenen Rohre digerirt, entstehen nur geringe Mengen des damit correspondirenden tertiären Methyläthers. Durch Verseifen desselben haben wir die Dimethyl-β-resorcylsäure bis jetzt nicht im reinen Zustande gewonnen. Die fragliche Verbindung lässt sich dagegen leicht durch Oxydation des Dimethyl-β-resorcylaldehyds darstellen. Man vertheilt zu dem Ende 1 Theil des Dimethyl-β-resorcylaldehyds in etwa 100 Theilen warmen Wassers, in welchem die Verbindung alsbald schmilzt, schüttelt, um eine Emulsion zu erhalten, und fügt eine Auflösung der zur Oxydation erforderlichen Menge Kaliumpermanganat in 100 Theilen Wasser hinzu. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft. Aus der concentrirten Lösung gewinnt man die gebildete Säure durch Ausfällen mit Salzsäure oder Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether.

Die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Dimethyl-β-resorcylsäure bildet feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 108° schmelzen, schwer löslich in kaltem Wasser und leicht löslich in Alkohol, wie auch Aether sind. Wässerige Lösungen der Verbindung geben mit Eisenchlorid keine Reaction.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_9	109	59.34	59.10
H_{10}	10	5.49	5.63
O_4	64	35.17	—
	182	100.00	

Das Silbersalz wird aus einer wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure als weisser Niederschlag gefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in farblosen, langen Nadeln erhalten. Eine Silberbestimmung in demselben lieferte das nachstehende Ergebniss:

	Berechnet für $C_9H_9AgO_4$	Gefunden
Ag	37.37 pCt.	37.09 pCt.

In der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der Dimethyl-β-resorcylsäure ruft Bleiacetat eine weisse, krystallinische Fällung, Kupfersulfat einen blaugrünen, amorphen Niederschlag hervor. Auf Zusatz von Zinksulfat entsteht nur in concentrirten Lösungen eine

Ausscheidung; das so erhaltene Zinksalz lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Das Barium- und Calciumsalz der Dimethyl-β-resorcylsäure sind in Wasser leicht löslich.

Die folgende Zusammenstellung soll die Beziehungen übersichtlich veranschaulichen, in welchen die beschriebenen Abkömmlinge der β-Resorcylsäure und des β-Resorcylaldehyds zu einander stehen:

β-Resorcylsäure,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)$
Schmpkt. 204—206°.

Paramethoxysalicylsäure,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}H)\overset{4}{O}CH_3$,
Schmpkt. 154°.

Orthomethoxyparoxybenzoësäure,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{4}{O}H)$,

Dimethyl-β-resorcylsäure,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{4}{O}CH_3)$
Schmpkt. 108°.

β-Resorcylaldehyd,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)$
Schmpkt. 134—135°.

Paramethoxysalicylaldehyd,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}CH_3)$
Schmpkt. 62—63°.

Orthomethoxyparoxybenzaldehyd,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{4}{O}H)$
Schmpkt. 153°.

Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{4}{O}C_2H_3O)$
Schmpkt. 86°.

Dimethyl-β-resorcylaldehyd,
$C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{4}{O}CH_3)$
Schmpkt. 68—69°.

Bemerkungen zur Constitution der α- und γ-Resorcylsäure.

Die Constitution der α-Resorcylsäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3}{O}H)(\overset{5}{O}H)$, hat Barth mit Sicherheit festgestellt. Die aus den, von Ascher, Blomstrand, Reimer und dem Einen von uns, Berg, sowie Senhofer und Brunner ausgeführten Versuchen bezüglich der Constitution der β-Resorcylsäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)$, sich ergebenden Schlussfolgerungen sind durch die vorstehende Untersuchung controlirt

und bestätigt worden; als ein Ausdruck der Constitution der als γ-Resorcylsäure angesprochenen, von Senhofer und Brunner dargestellten Verbindung bleibt daher in der That nur die Formel:

$$C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{O}H)(\overset{6}{O}H)$$

übrig. Es fragt sich nun, ob sich nicht noch weitere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der α- und γ-Resorcylsäure finden lassen.

Wir haben im Verlauf der vorstehenden Arbeit darauf hingewiesen, dass die der Gruppe der Salicylaldehyde und der Reihe der Paroxybenzaldehyde angehörigen Verbindungen durch allgemeine Reactionen gekennzeichnet und von einander zu unterscheiden sind. Aehnliche Uebereinstimmungen und ähnliche Verschiedenheiten im chemischen Verhalten ergeben sich auch für die den betreffenden Aldehyden entsprechenden Säuren, welche wir kurz als Salicylsäuren und Paroxybenzoësäuren von einander unterscheiden. Die verhältnissmässig leichte Löslichkeit der Paroxybenzoësäuren in Wasser, ihre leichte Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur, die ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse der sich von ein und demselben Metall ableitenden, analog zusammengesetzten Salze der verschiedenen Paroxybenzoësäuren verdienen z. B. hierbei erwähnt zu werden. Auf der anderen Seite sind alle bis jetzt untersuchten Salicylsäuren z. B. dadurch ausgezeichnet, dass ihre wässrigen Lösungen durch Eisenchlorid intensiv blau, blauviolett, rothviolett oder roth gefärbt werden, während ähnliche Reactionen unter den nämlichen Bedingungen in Lösungen der Paroxybenzoësäuren nicht eintreten.

Von den Dioxybenzoësäuren geben in gleicher Weise nur diejenigen eine der Salicylsäurereaction analoge Reaction, welche als hydroxylirte Salicylsäuren aufgefasst werden müssen.

Es ist in dieser Beziehung bemerkenswerth, dass die γ-Resorcylsäure, in welcher beide Phenolhydroxyle in der Orthobeziehung zu der Carboxylgruppe anzunehmen sind, ebenso wie die Gentisinsäure (Hydrochinoncarbonsäure), welche eine metahydroxylirte Salicylsäure ist und die β-Resorcylsäure, welche als parahydroxylirte Salicylsäure bezeichnet werden kann, mit Eisenchlorid eine charakteristische Reaction geben, während die α-Resorcylsäure in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid ebensowenig gefärbt wird, wie die Metoxybenzoësäure, als deren metahydroxylirter Abkömmling sie erscheint[1]).

[1]) Durch Eisenchlorid werden wässerige Lösungen der Gentisinsäure blau, der β-Resorcylsäure, wie mehrfach erwähnt, roth und der γ-Resorcylsäure blauviolett gefärbt. Eine Reaction mit Eisenchlorid giebt allerdings auch die fünfte der bis jetzt näher untersuchten Dioxybenzoësäuren, nämlich die Protocatechusäure, welche nicht ein Derivat der Salicylsäure, sondern eine metahydroxylirte Paroxybenzoësäure ist. In derselben stehen die beiden Phenolhydroxyle zu einander in der Orthobe-

Wie man sieht, steht das soeben erwähnte Verhalten der α- und γ-Resorcylsäure mit der angeführten Constitution dieser Verbindungen im Einklang.

Zu der Carboxylgruppe stehen in der α-Resorcylsäure beide Phenolhydroxyle in der Metabeziehung und in der γ-Resorcylsäure beide in der Orthobeziehung; aus jeder dieser Säuren darf daher, selbst wenn man sie unter den verschiedensten Bedingungen methylirt, immer nur eine Monomethylresorcylsäure entstehen, aus keiner derselben können sich, wie aus der α-Resorcylsäure zwei verschiedene Monomethylderivate bilden.

Wir beabsichtigen die für beide Säuren aufgestellten Formeln auch nach dieser Richtung einer Prüfung zu unterwerfen.

Durch eine genaue Untersuchung der Methylresorcylsäuren und der Methylresorcylaldehyde hoffen wir eine Grundlage zuschaffen, von welcher aus Versuche zur Aufklärung der Constitution von in der Natur vorkommenden, zu den Resorcylsäuren in naher Beziehung stehenden Substanzen mit Erfolg in Angriff genommen werden können.

---

562. Georg Wagner. Die Chemie auf der VI. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in St. Petersburg vom 20. bis 29. December 1879 (1.—10. Januar 1880).

(Eingegangen am 6. December.)

Die sechste Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte war in jeder Hinsicht die zahlreichste und glänzendste von allen bisher gewesenen, obwohl die ungünstig gewählte Jahreszeit viele vom Besuch abgehalten hat, so dass manches wissenschaftliche Institut bloss spärlich vertreten, oder, wie z. B. das chemische Laboratorium zu Kazan, ganz ohne Repräsentanten war. Die Versammlung zählte im Ganzen 1435 Mitglieder, während an den Sitzungen der chemischen Sektion allein sich 179 Gelehrten beiden Geschlechts betheiligt haben. Entsprechend der Mitgliederzahl war die Versammlung auch reich an

---

ziehung. Ihre Lösungen werden, wie die des Brenzcatechins, von welchem sie abstammt, durch Eisenchlorid deutlich grün gefärbt. Diese Reaction, welche nach den Untersuchungen des Einen von uns für alle den Protocatechusäurerest $C_6H_3(C—)(OH)(OH)$ enthaltende Körper charakteristisch ist, lässt sich nicht mit den in Lösungen der Salicylsäuren eintretenden blauen, blauvioletten, rothvioletten oder rothen Reactionen verwechseln; beide Körperclassen unterscheiden sich ferner dadurch von einander, dass die durch Eisenchlorid gefärbten Lösungen der Protocatechusäure und ihrer Derivate auf Zusatz verdünnter Alkalien zunächst eine blaue, blauviolette und zuletzt rothe Farbe annehmen, während die durch Eisenchlorid in Lösungen der Salicylsäure und ihrer Abkömmlinge hervorgerufenden Färbungen durch verdünnte Alkalien entweder vollständig zerstört oder doch in keinerlei charakteristischer Weise verändert werden.

Mittheilungen auf den verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaft, so reich, dass zur Verlesung aller die Zeit nicht hinreichte und einige unvorgetragen geblieben. —

In den Sitzungen der chemischen Sektion und der während der Versammlung am $\frac{27.\ \text{December}}{8.\ \text{Januar}}$ 1879/1880 stattgehabten Sitzung der vereinigten physico-chemischen Gesellschaft sind folgende Mittheilungen gemacht worden:

Hr. G. Gustavson theilte über „die Substitution von Chlor durch Brom in den Chlorkohlenstoffen“ mit. Die Chlorkohlenstoffe CCl_4, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 gehen nach kurzem Erwärmen mit Aluminiumbromid leicht in die correspondirenden Bromverbindungen über. Zur Herstellung von Hexabromäthern ist es unnöthig, fertiges Aluminiumbromid anzuwenden, da man mit Aluminiumstücken auf eine Lösung von Tetrachloräthylen oder Hexachloräthan in Brom reagiren kann.

Hr. G. Gustavson machte eine Mittheilung über „die Theorie der Reaktionen, welche in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid verlaufen (diese Berichte XIII, 157).

Hr. A. Sobaneeff berichtete über Siedepunkte der Aethan- und Aethylenhaloidderivate. Aus einem Vergleiche der Siedepunkte der Haloidderivate des Aethans und Aethylens, welche in der nahestehenden Tabelle zusammengestellt sind und zwar so, dass analog construirte Verbindungen, d. h. solche, von denen die eine aus der anderen durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen entstehen kann, nebeneinander zu stehen kommen, zieht der Autor den folgenden Schluss: Die Siedepunktsdifferenzen der correspondirenden Haloidderivate des Aethans und Aethylens sind constant und verändern sich nur mit der Natur des Haloids unabhängig von der Menge des letzteren. So differiren die Siedepunkte der Chlorverbindungen um ca. 30°, diejenigen der Bromderivate um 23° und diejenipen der Jodverbindungen um 16°.

Aus einem Vergleiche der Siedepunkte der bisher bekanntgewordenen gemischten Haloidderivate:

$CH_3 - CHBrCl$	85°	23°	$CH_2Br - CHBrCl$	163°	21-22°
$CH_2 = CBrCl$	62°		$CHBr = CBrCl$	141—142°	

folgert Hr. Sobaneeff die Gesetzmässigkeit, dass die Siedepunktsdifferenz gemischter Haloidderivate von der Natur des Haloids von dem grössten Atomgewicht abhängig ist, während die anderen Haloide dieselbe nicht beeinflussen.

„Treten aus einem Grenzhaloidderivate, dessen Molekül aus drei Kohlenstoffatomen besteht, zwei Wasserstoffatome, welche an haloidfreie Kohlenstoffatome fixirt sind,

Chlorderivate	Siedepunkte	Differenzen	Bromderivate	Siedepunkte	Differenzen	Jodderivate	Siedepunkte	Differenzen
C_2H_5Cl	12°	29—30°	C_2H_5Br	39°	23—24°	C_2H_5J	72°	16°
C_2H_3Cl	17—18°		C_2H_3Br	15—16°		C_2H_3J	56°	
CH_2Cl-CH_2Cl	85°	30°	CH_2Br-CH_2Br	130°	21—24°	—	—	—
$CHCl=CHCl$	55°		$CHBr=CHBr$	106—109°		—	—	
CH_3-CHCl_2	58°	25—26°	CH_3-CHBr_2	111—112°	22—24°	—	—	—
$CH_2=CCl_2$ [1])	32—33°		$CH_2=CBr_2$	88°		—	—	
$CH_2Cl-CHCl_2$	115°	28°	$CH_2Br-CHBr_2$	186°	23—24°	—	—	—
$CHCl=CCl_2$	87°		$CHBr-CBr_2$	162—163°		—	—	
$CHCl_2-CHCl_2$	147°	30°	—	—	—	—	—	—
$CCl_2=CCl_2$	117°		—	—		—	—	

[1]) Der Autor ist der Ansicht, der Siedepunkt des Dichloräthylens sei nicht vollkommen genau festgestellt und müsse in der Wirklichkeit um einige Grade tiefer liegen. Daher die Abweichung der Differenz in den Siedepunkten des Aethylidenchlorids und Dichloräthylens von der in anderen Fällen sich kundgebenden.

aus, so erleidet die Siedetemperatur, nach Hrn. Sobaneeff, fast gar keine Aenderung; im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn die an mit Haloiden verbundenen Kohlenstoffatome fixirten Wasserstoffatome aus dem Molekül entfernt werden, wird der Siedepunkt erniedrigt, aber weniger als es bei den Haloidderivaten des Aethans der Fall ist. So sieden z. B. die Propylderivate bei derselben Temperatur, wie die Allylderivate, während die Siedepunkte der Isopropylderivate höher, als die der correspondirenden Propylenderivate liegen. Schliesslich spricht der Autor die Meinung aus, es müsse zwischen den Siedepunkten der gesättigten und ungesättigten Verbindungen überhaupt eine einfache Abhängigkeit, zu deren Aufsuchung er sich anschickt, statt haben.

Hr. M. Andreeff giebt die Beschreibung zweier automatischer Apparate zum Waschen der Niederschläge. Die Construktion des ersten Apparats ist auf der Fig. 1 abgebildet. An dem Stative *A*

Fig. 1.

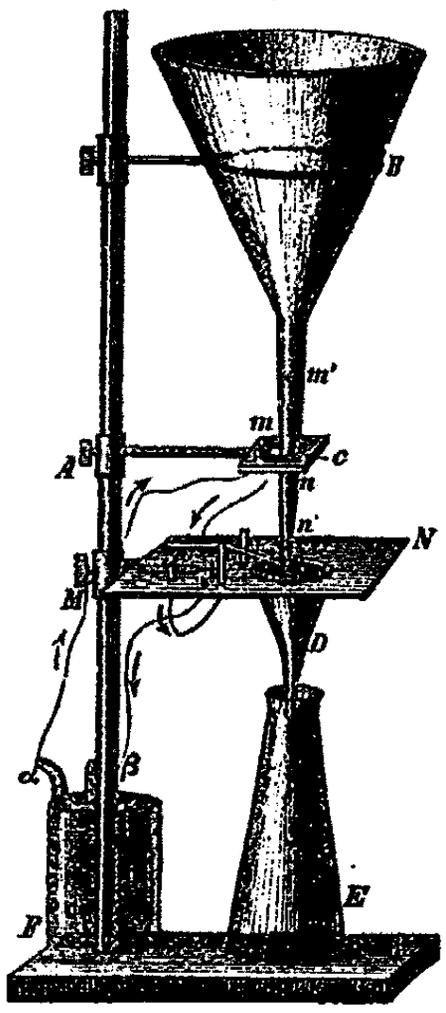
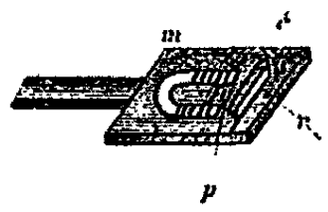


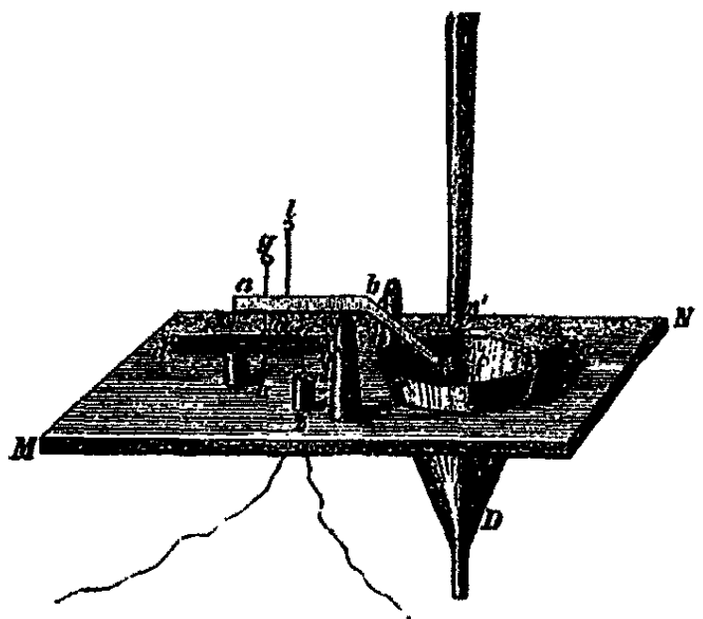
Fig. 2.



sind der Tridoter *B*, Elektromagnet *C* und das hölzerne Brett *MN* angebracht. Das untere Ende des Trichters ist mit einer Kautschukröhre *m'n'*, welche zwischen dem Elektromagnet *C* und der eisernen Platte *r* (Fig. 2) mitten hindurch bis an den Trichter *D*, in welchem der Niederschlag sich befindet, geht. Das Element *F* steht mittelst

eines Drahts mit dem Elektromagnet C, von dem ein anderer Draht in das mit Quecksilber angefüllte Gefäss O' (Fig. 3) geht, in Verbindung. Der mit dem anderen Polende verbundene Draht taucht in das gleichfalls Quecksilber haltende Gefäss Z. Sobald der Trichter B mit Wasser angefüllt wird, fliesst letzteres durch den Kautschukschlauch $m'n'$ in den Trichter D. Mit dem Steigen des Wasserniveaus in dem Trichter D wird auch der Schwimmer f (Fig. 3), welcher aus einer Glaskugel angefertigt und an dem Kniehebel $a\,b\,c$ angebracht ist, emporgehoben. Das Emporsteigen des Schwimmers f zieht das Niedersinken des Hebelendes a nach sich. Bei a sind zwei an den unteren Enden hackenförmig gebogene Dräthe gk und lo befestigt. Indem sich die Hacken k und o senken, wird es sich in einem gewissen Momente treffen, dass o an den Hebel de anstösst und denselben niederbeugt. An dem Hebel de ist aber im Punkte e der Platindraht mn (Fig. 3) so angebracht, dass er beim Niederbeugen

Fig. 3.



des Hebelendes mit dem Quecksilber in den Gefässen O' und Z in Berührung tritt. Hierdurch wird der elektrische Strom geschlossen, und der dadurch in Thätigkeit gesetzte Elektromagnet c zieht die Eisenplatte r (Fig. 2) an sich und verschliesst die Kautschukröhre $m'n'$. Auf diese Weise wird das Zufliessen des Wassers zu dem Trichter D unterbrochen und erst dann wieder in Gang gesetzt, nachdem der Hacken K das Hebelende e emporgehoben und dadurch den Strom unterbrochen hat. Dies wird aber nur nach dem Ausfluss des Wassers aus dem Trichter D erfolgen. Da der Abstand zwischen den Hacken o und k nach Belieben vergrössert werden kann, so ist hierdurch die Möglichkeit, die Pause zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zufliessen beliebig abzukürzen oder zu verlängern, gegeben.

Der andere Apparat ist weniger complicirt. An dem Stative *A* (Fig. 5) ist der dreifach tubulirte Ballon *B* und das Brett *M N* befestigt. Der Hals des Ballons *a* wird mit einer Kautschukröhre *O P* in Verbindung gesetzt; das andere Ende des Kautschukschlauches ist mit einer Glasröhre *g k* (Fig. 4 und 5) versehen. Durch *C* wird in den

Fig. 4.

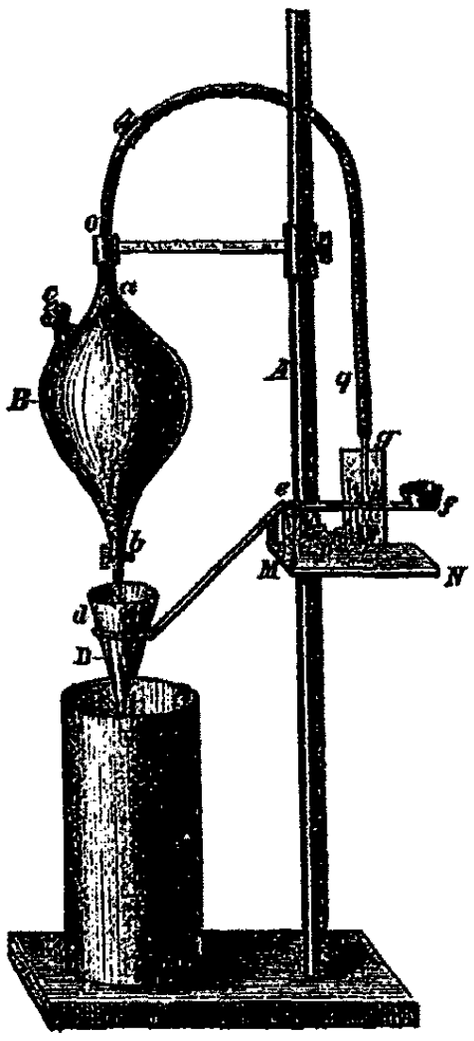
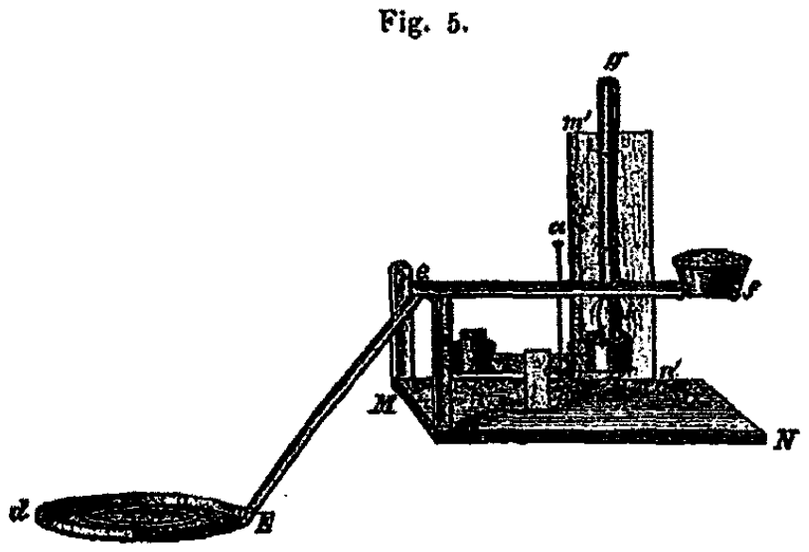


Fig. 5.



Ballon Wasser hinzugegossen und die Oeffnung alsdann durch einen Kork verschlossen. Das Brett *M N* trägt die Hebel *d e f* und *p r*. Die Glasröhre, welche an ihrem unteren Ende *k* erweitert ist, wird an dem Brette *m' n'* befestigt. Der Hebel *d e f* endigt mit einem Ringe *d E*, innerhalb dessen ein anderer Ring so auf Axen befestigt ist, dass er beim Emporheben und Niedersinken von *d E* in horizontaler Lage bleibt. Dieser innere Ring trägt den Trichter *D*. Das andere Ende des Hebels *d e f* ist mit einer Schale versehen. Letztere trägt ein dem Gewichte des Trichters und des in demselben enthaltenen Niederschlages gleiches Gegengewicht. An dem Hebelarme *e f* sind zwei Dräthe *α β* und *γ δ*, welche eine ähnliche Bestimmung wie die Drähte *g k* und *l o* des ersten Apparats haben, angebracht. Unter

dem Hebelarme *ef* befindet sich der Hebel *pr*, welcher bei *r* ein mit Quecksilber versehenes Gefäss und bei *p* das Gegengewicht desselben trägt. Der Hebel *pr* befindet sich im labilen Gleichgewichtszustande, d. h. das Gefäss *r* kann nach dem Herabsinken die frühere Lage nicht ohne Mitwirkung des Hackens β einnehmen. Oeffnet man den Hahn *E*, so wird der Trichter *D* mit Wasser angefüllt. Hierdurch wird der Gleichgewichtszustand des Hebels *d e f* gestört und er wird eine schiefe Lage einnehmen. Der Hebelarm *ef* wird emporgehoben und der Hacken des Drahts α β das Hebelende *r* gleichfalls in die Höhe ziehen, wodurch das freie Ende der Röhre *g k* durch Quecksilber verschlossen wird. Sobald dies geschehen ist, wird der Luftzutritt zu dem in *B* befindlichen Wasser gehemmt und es kann nicht mehr aus dem Ballon fliessen. Das Ausfliessen wird erst dann von Neuem beginnen, wenn der Hacken γ den Hebel *pr* herabgedrückt hat und hierdurch das Röhrenende *k* geöffnet wird. Der Abstand zwischen den Hacken kann auch hier beliebig vergrössert oder verkleinert und dadurch derselbe Zweck wie bei dem zuerst beschriebenen Apparate erreicht werden. —

Hr. N. Menschutkin theilte über die Aetherification der ungesättigten einbasischen Säuren mit. Diese Mittheilung ist bereits in den Berichten (XIII, 162) erschienen.

Hr. N. Kajander verlas eine Mittheilung über die Lösungsgeschwindigkeit des Magniums in verschiedenen Säuren. Aus den bei den Experimenten erhaltenen Daten berechnete der Autor die Mengen des in einer Sekunde in Säurelösungen, welche in einem L Wasser molekulare Mengen Säure enthielten, aufgelösten Magniums von 1 qdcm Oberfläche. Dieselben sind in der nachfolgenden Tabelle unter C zusammengestellt, während C' die Quantitäten ausdrückt, welche äquivalenten Mengen Säuren in einem L Wasser entsprechen.

Was den Einfluss der Concentration der Lösung auf die Geschwindigkeit anbetrifft, so hat Hr. Kajander, im Gegensatz zu Hrn. Boguski (diese Berichte IX, 1646), gefunden, letztere nehme schneller, als die Concentration zu. Die hierher gehörenden Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, wobei unter A die in einem Liter Wasser enthaltenen Säuremengen und unter B die auf den Gehalt von 1 g Säure in 1 L Wasser berechneten Gewichte des in einer Sekunde aufgelösten Baryums angeführt sind.

Ausserdem hat der Autor gefunden, dass die Lösungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung ist und dass die Temperaturzunahme die Reaktion in dem Grade beschleunigt, als durch dieselbe die innere Reibung verringert wird. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die Formeln der Säuren	Molekulargewichte	Beobachtungstemperatur	C	Basicität der Säuren	C'
HCl	36.5	17.6°	0.0141	1	0.0141
HBr	81	17.8°	0.0134	1	0.0134
HJ	128	17.0°	0.0136	1	0.0136
$H.NO_3$	63	—	0.0110	1	0.0110
H_2SO_4	98	15.0°	0.0275	2	0.0137
CH_2O_2	46	16.2°	0.0062	1	0.0062
$C_2H_4O_2$	60	16.5°	0.0055	1	0.0055
$C_3H_6O_3$	90	17.0°	0.0058	1	0.0058
$C_3H_2O_4$	90	16.7°	0.0147	2	0.0073
$C_4H_6O_4$	118	17.5°	0.0107	2	0.0054
$C_4H_6O_5$	134	17.5°	0.0107	2	0.0054
$C_4H_6O_6$	150	18.0°	0.0104	2	0.0052
$C_6H_6O_6$	174	17.6°	0.0203	3	0.0066
$C_6H_8O_7$	192	17.0°	0.0091	3	0.0030

HCl		HBr	
A.	B.	A.	B.
0.541 g	0.0000434 g	2.950 g	0.0000180 g
1.624 g	0.0000461 g	4.420 g	0.0000188 g
3.225 g	0.0000502 g	5.900 g	0.0000199 g
8.684 g	0.0000562 g	—	—
17.368 g	0.0000615 g	—	—
21.710 g	0.0000912 g	—	—

Eine von Hrn. Pawlewski vorgetragene und gleichfalls die Geschwindigkeit der Reaktionen behandelnde Mittheilung ist in den Berichten bereits erschienen (XIII, 334).

Die von Hrn. G. Gustavson gegebene vorläufige Notiz „über die Einwirkung der Alkoholbromide und des Perbromäthans auf Aluminiumbromid und Grenzkohlenwasserstoffs des niedriger siedenden Petroleumantheils“ ist ebenfalls in den Berichten (XIII, 158) veröffentlicht.

Hr. Gustavson theilt für Hrn. W. Winogradoff „über Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloracetyl“ mit (ver-

gleiche diese Berichte XII, 1486). Die in Rede stehende Reaktion verläuft gemäss der Gleichung: $Al_2Cl_6 + 4C_2H_3OCl = 4HCl + 2AlCl_3C_4H_4O_2$ — bei einer Temperatur von 30—40°. Das feste Reaktionsprodukt ($CH_3.CO.CH=CO.AlCl_3$) wird durch Wasser unter Kohlensäureentbindung und Abscheidung von Aceton zerzetzt. Aus zwei Molekülen der festen Verbindung entsteht 1 Molekül Kohlensäure und 1 Molekül Aceton. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Der Autor hat die Absicht auch andere Säurechloranhydride in dieser Hinsicht zu studiren und die Einwirkung verschiedener Alkohole (statt des Wassers) auf $AlCl_3.C_4H_4O_2$ und analog zusammengesetzte Verbindungen kennen zu lernen. —

Hr. N. Hemilian giebt an, dass bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Lösungen des Fluorenalkoholchlorürs in überschüssigem Benzol oder Toluol Diphenylenphenylmethan, oder Diphenylentolylmethan sich bequem darstellen lassen. —

Derselbe Autor theilt über Darstellung und Eigenschaften des Diphenylparaxylylmethans und des Naphtyldiphenylmethans. Der erste Kohlenwasserstoff entsteht unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel (P_2O_5 oder SO_4H_2) auf eine Lösung von Benzhydrol in Paraxylol. Er stellt grosse, tafelartige Krystalle, welche bei 91° schmelzen, vor. Ueber Naphtyldiphenylmethan hat Hr. Hemilian bereits selbst berichtet (diese Berichte XIII, 678). —

Hr. A. Kolli theilt für sich und für Hrn. Wachowitsch über Versuche die Saccharose synthetisch darzustellen, mit. Bei der Ausführung der synthetischen Versuche gingen die Autoren von der allgemein üblichen Ansicht betreffs der Constitution der Saccharose, nach welcher dieselbe ein gemischter Aether der Lävulose und Dextrose ist, aus. Da eine jede von diesen Glycosen fünf Hydroxyle enthält, so ist es einleuchtend, dass sie verschiedene gemischte Aether liefern müssen, je nachdem bei der Wasserabgabe die einen oder die anderen Hydroxyle betheiligt werden. Diese verschiedenen Aether oder Saccharosen werden wohl hinsichtlich des Drehungsvermögens, der Löslichkeit und der Krystallisation sich von einander unterscheiden, aber ihnen allen wird wohl die Inversion gemein bleiben. Deshalb bedienten sich die Autoren der Inversion als eines Zeichens, welches ihnen auf das Gelingen der Synthese, d. h. auf die Gegenwart eines gemischten Aethers der Glycosen hinwies. Die Experimente wurden in der Weise ausgeführt, dass man die Acetochlorhydrose der einen Glycose auf das Natriumglycosat oder auf eine weingeistige Lösung der anderen einwirken liess. Als Objekt des ersten Versuches diente die Acetochlorhydrose der rechten Glycose und das Natriumlävulosat. Die letztere Verbindung wird durch Ausfällen einer möglichst wasserfreien, alkoholischen Lösung der Lävulose vermittelst Natriumäthylat als ein amorphes, an der Luft Feuchtigkeit anziehen-

des, in Weingeist unlösliches Pulver erhalten. Die rechte Acetochlorhydrose wurde in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und mit der äquivalenten Menge des Natriumlävulosats in einem Kolben unter fortwährendem Umrühren auf 80° erwärmt. Dabei verschwand das amorphe Pulver nach und nach und an seiner Stelle schied sich ein aus Kochsalz bestehender, krystallinischer Niederschlag aus. War das Natriumlävulosat vollständig verschwunden, so stellte man das Kochen ein, filtrirte die Flüssigkeit vom Kochsalze ab und verseifte den Essigsäureester der Saccharose mit Barytwasser. Zuletzt wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, durch Kohle entfärbt und in einem Polarisationsapparate untersucht. Der Aether aus der linken Acetochlorhydrose und aus Natriumdextrosat wurde in ganz derselben Weise, wie der vorhergehende, gewonnen. Die Einwirkung der rechten Acetochlorhydrose auf die alkoholische Lösung der Lävulose wurde in Gegenwart von Baryumcarbonat in zugeschmolzenem Kolben bei 60—70° unter fortwährendem Umschwenken ausgeführt. Nach dem Erschöpfen der Reaktion wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Barytwasser behandelt, eingedampft und entfärbt. Die Bestimmungen des Rotationsvermögens dieser verschiedenen Produkte lieferten folgende Zahlen:

I. Das Reaktionsprodukt der rechten Acetochlorhydrose und des Natriumlävulosats rotirte in dem Saccharimeter von Soleil-Dubosk:

a) vor der Inversion — 8 nach links
nach - - — 5 - -
b) dasselbe Produkt einer anderen Darstellung:
vor der Inversion — 6.25 nach links
nach - - — 4.2 - -

II. Reaktionsprodukt der linken Acetochlorhydrdse und Natriumdextrosats rotirte (wegen Mangel an Material war die Lösung schwach und die Zahlen deshalb klein):

vor der Inversion — 0.8 nach links
nach - - — 0.2 - -

III. Das Reaktionsprodukt der rechten Acetochlorhydrose und der Lävulose rotirte:

a) vor der Inversion + 2 nach rechts
nach - - — 1.5 - links.
b) dasselbe Produkt einer anderen Darstellung:
vor der Inversion — 3.4 nach links
nach - - — 5.1 - -

Die absolute Grösse dieser Zahlen ist von keiner Bedeutung, da wegen der Reaktionsbedingungen die Substanzen, welche in dem Polarisationsapparate untersucht wurden, unbedingt gewisse Mengen

der freien Dextrose und Lävulose enthalten haben müssen. Die Aenderung des Rotationsvermögens nach der Inversion beweist aber, dass bei den erwähnten Reaktionen wirklich Aether der beiden Glycosen entstehen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. F. Beilstein theilt für sich und für Hrn. A. Kurbatow „über 4 Dinitronaphtalin“ (diese Ber. XIII, 353) mit.

Hr. A. Potilitzin hält einen Vortrag betreffs der „Einwirkung des Wasserstoffs auf Haloidverbindugen des Silbers und über das Princip des Maximums der Arbeit.“ Die Mengen des durch Wasserstoff aus den Haloidverbindungen verdrängten Silbers wird von der Atomgewichtsgrösse des Haloids, nicht aber von der Wärmemenge, welche bei der Reaktion entbunden sind, abhängig. Die Einwirkung des Silbers auf gasförmigen Chlorwasserstoff und desgleichen auch die umgekehrte Reaktion beginnt in der Wärme und verläuft bis zu einer gewissen Grenze, obwohl dabei Wärme frei wird. Wässrige Chlorwasserstoffsäure wird durch Silber unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zersetzt, ungeachtet der dabei statthabenden Wärmeabsorption. Alle diese Reaktionen stehen im Widerspruche mit den Voraussagungen, welche vom Standpunkt des Princips des Maximums der Arbeit gemacht werden können und finden in dem Princip der von den Atomgewichten, Massen und Temperaturen abhängigen Vertheilung eine Interpretation. —

Hr. N. Beketoff demonstrirte die Zersetzung des Natriumoxyds durch Wasserstoff und die Verbindung des Natriumoxyds mit Kohlensäure. Was die erste Reaktion anbetrifft, so ist dieselbe schon früher beschrieben und erläutert worden (diese Ber. XII), 856). Die Interpretation der zweiten giebt der Autor in folgender Weise: Ist die Oxydationswärme des Natriums bekannt, so lässt sich die Verbindungswärme des wasserfreien Oxyds mit Kohlensäure leicht berechnen; denn die übrigen Data, nämlich die Sättigungswärme des Natriumhydroxyds mit der Kohlensäurelösung und die Lösungswärme der Kohlensäure und des Natriumcarbonats sind bekannt. Aus der letzten thermochemischen Tabelle Thomsens, bezüglich der Carbonate folgt, dass die Reaktion $Na_2 + CO_3 = 175.62$ ist. Zieht man davon die Oxydationswärme — 100.2 ab, so wird für die Reaktion $Na_2 + CO_2 = Na_2CO_3$ die Zahl — 75.48 erhalten. Selbstverständlich muss die Entbindung einer so grossen Wärmemenge in einer äusserst energischen Reaktion zwischen diesen Verbingungen sich darthun. Dies findet auch wirklich statt, jedoch wirken diese Verbindungen unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen, wie dies auch von den anderen Anhydriden bekannt ist, auf einander nicht ein; erhitzt man hingegen das Natriumoxyd im Kohlensäurestrom auf circa 400°, so beginnt plötzlich eine energische Reaktion und das Natriumoxyd erglüht.

Interessant ist das Verhalten des metallischen Natriums und seines Oxyds, wie Hr. Beketoff gefunden, gegenüber dem rothen Quecksilberoxyd. Erhitzt man ein Molekül Natrium mit einem Molekül Quecksilberoxyd, so findet keine erschöpfende Substitution statt, und die Reaktion lässt sich scheinbar durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$2Na_2 + 2HgO = Na_2Hg + Na_2HgO_2,$$

d. h. ein Theil des Natriums geht mit Quecksilberdämpfen fort und es bleibt eine beim Erhitzen äusserst beständige, durch Wasser aber leicht zersetzbare Mischung zweier Oxyde zurück. Auch diese Reaktion hofft Hr. Beketoff calorimetrisch zu erklären. Er hat aber die Einwirkungswärme des Wassers auf diese Verbindung, wodurch die Möglichkeit der Verbindungswärme dieser beiden Oxyde zu berechnen gegeben sein würde, noch nicht bestimmt. Auf diese Weise zeigen das Natrium und das Natriumoxyd ein anderes Verhalten, als man im Allgemeinen erwarten konnte; die thermochemischen Data interpretiren jedoch diese Reaktionen in ganz genügender Weise.

Hr. F. Beilstein berichtet über „Dinitroparatoluidin“ (diese Ber. XIII, 242)

Hr. Menschutkin spricht seine Ansicht hinsichtlich „der Struktur der Sorbinsäure und der Hydrosorbinsäure (diese Ber. XIII, 163) aus.

Hr. Sagumenny theilt über Entstehung von Tetraphenylaethan bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf eine essigsaure Lösung des Diphenylcarbinolaethers mit. Die Enstehungsweise dieses Kohlenwasserstoffs weist auf eine Symmetrie hin und lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2CH\\(C_6H_5)_2CH\end{matrix}\!\!>O + H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH\cdots CH<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Für die symmetrische Struktur der in Rede stehenden Verbindung spricht auch die Gewinnung derselben von Engler aus dem Sulfopinakon Benzophenons (diese Ber. XI, 927). Andererseits beanspruchen Zincke und Thörner (diese Ber. XI, 67) für das Tetraphenylaethan die unsymmetrische Formel, weil dasselbe aus β-Benzpinakolin, dessen Struktur sie durch die Formel $(C_6H_5)_3C\cdots CO.C_6H_5$ ausdrücken, entsteht. Die angeführte Formel des β-Benzpinakalins ergiebt sich aber, nach Zincke und Thörner, aus seinem Verhalten zu Natronkalk bei 300°, wobei dasselbe in Triphenylmethan und Benzoësäure gespalten wird. Hr. Sagumenny hält nun die Schlussfolgerungen der HH. Zincke und Thörner für unbegründet und drückt die Struktur des β-Benzpinakolins durch die symmetrische Formel

aus; denn sollte die in Rede stehende Verbindung nach der Formel $(C_6H_5)_3C-COC_6H_5$ constituirt sein, so müsste sie nach Sagumenny Ketonderivate liefern, während in der Wirklichkeit dieselbe weder durch Zinn und Salzsäure, noch Zink und Salzsäure sich reduciren lässt. Die Reaktion des Natronkalks auf β-Benzpinakolin beweist, nach der Ansicht des Autors, durchaus nicht die Richtigkeit der von Zincke und Thörner vorgeschlagenen Formel. Dieselbe Spaltung, wie Natronkalk bei 300° hervorruft, erfolgt auch, wie Hr. Sagumenny gefunden hat, wenn man Benzpinakolin zu einer concentrirten, kochenden, weingeistigen Kalilösung hinzusetzt. Der Verlauf der Spaltung kann dadurch interpretirt werden, dass unter dem Einflusse von KHO von dem Molekül des symmetrischen Benzpinakolins C_7H_5O, welches mit dem Reste KO benzoesaures Kali giebt, abgespalten wird, während $(C_6H_5)_2C$ mit dem Wasserstoff des Kalihydrats und der freigewordenen Gruppe C_6H_5 Triphenylmethan liefert. Zum Schluss giebt der Autor an, dass bei Einwirkung von Zink auf eine essigsaure Benzophenonlösung eine glatte Reaktion stattfindet und Benzpinakon frei von Nebenprodukten entsteht. Die Untersuchung aller besprochenen Reaktionen wird fortgesetzt. —

Hr. J. Bogomolez bespricht die Einwirkung von Zinkmethyl auf verschiedene Chlorsubstitute des Acetylchlorürs. Bekanntlich hat Hr. Kaschirsky (diese Berichte XI, 987) dargethan, es entständen aus den Bromanhydriden der α-Bromsäuren von höherem Molekulargewicht als Bromessigsäure unter dem Einflusse von Zinkmethyl tertiäre Alkohole, während Bromacetylbromür mit demselben Reagens (nach Winogradoff, diese Berichte X, 407) das sekundäre Amylalkoholmethylisopropylcarbinol liefert. Da die Entstehung des zuletzt genannten Alkohols auf eine Atomumlagerung während der Reaktion hinweist, so nahm Hr. Kaschirsky an, dass auch die von ihm studirten Reaktionen unter Atomumlagerungen vor sich gehen, hat aber seine Ansicht nicht genügend klar nachgewiesen. In Betracht dieser Sachlage hat Hr. Bogomolez das Studium der Einwirkung des Zinkmethyls auf die verschiedenen Chlorsubstitute des Acetylchlorürs unternommen. Die Reaktionen wurden durch Erwärmen eingeleitet und alsdann die reagirenden Verbindungen unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen stehen gelassen. Auf ein Molekül Trichloracetylchlorürs (Siedep. 116—118°) wurden fünf, auf ein Molekül Dichloracetylchlorürs (Siedep. 108°) — vier und auf je 1 Molekül Monochloracetylchlorürs (Siedep. 105—107°) drei Moleküle Zinkmethyl genommen. Nach mehr oder weniger langem Stehen beginnen in den Reaktionskolben sich Krystalle abzuscheiden und diese Abscheidung beginnt früher und geht bei Weitem schneller vor sich in dem mit Trichloracetylchlorür bewirkten Kolben, als in den beiden anderen. Nachdem die Menge der anschiessenden Krystalle augenscheinlich nicht

mehr zunimmt, werden die Kolbeninhalte mit Wasser zersetzt. Aus Monochloracetylchlorür wurde auf diese Weise, wie aus der entsprechenden Bromverbindung, Methylisopropylcarbinol erhalten, während die beiden anderen Chlorsubstitute des Acetylchlorürs tertiäre Alkohole geliefert haben: aus Dichloracetylchlorür wurde Dimethylisopropylcarbinol und aus dem dritten Chlorsubstitute Pentamethylaethol erhalten. Die Ausbeute der beiden tertiären Alkohole ist sehr verschieden: während vom Pentamethyläthol, circa 40 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten werden, entsteht der genannte Hexylalkohol in einer Quantität von bloss 6 pCt. Neben den Alkoholen werden in beträchtlicher Menge in Wasser untersinkende, haloidhaltige Produkte, deren Natur nicht näher untersucht worden ist, erhalten. Der Versuch hat gezeigt, dass bei Einwirkung von Zinkmethyl auf die erwähnten Chlorsubstitutionsderivate des Acetylchlorürs nicht nur der Sauerstoff angegriffen wird, sondern auch eine Substitution der Chloratome erfolgt. Da aber in diesen Verbindungen ausser dem Haloid der Chlorcarbonylgruppe noch andere Atome des metaleptischen Chlors enthalten sind, so steht zu erwarten, dass diese verschiedenen Chloratome gegenüber den zinkorganischen Verbindungen hinsichtlich der Reihenfolge und Schnelligkeit der Substitution verschiedenes Verhalten offenbaren werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch die Natur der Haloide der Haloidsubstitute der Säurechloranhydride auf den Charakter und Verlauf der Reaktionen Einfluss ausüben wird. Der Autor beabsichtigt, sich einem Studium der Entwickelung dieser Fragen zu widmen und auch die Produkte, welche durch unvollständige Vertretung der Haloide durch Alkoholradicale entstehen, näher kennen zu lernen. Die Untersuchung solcher Zwischenprodukte wird den Verlauf der besprochenen Reaktionen vollkommen entschleiern, jetzt aber kann man sich, die bisher bekannten Thatsachen in Betracht ziehend, den Gang der Einwirkung von Zinkmethyl auf die Chlorüre des Di- und Trichlorüracetyls in folgender Weise, ohne Atomumlagerung, vorstellen: Zuerst wird, wie es überhaupt bei den Chloranhydriden statt hat, der Sauerstoff angegriffen. Alsdann erfolgt eine gleichzeitige Substitution der in der Methylgruppe enthaltenen Chloratome und erst zu allerletzt wird das Haloid der Chlorcarbonylgruppe durch das Alkoholradical ersetzt. —

Unter den Nebenprodukten der Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromacetylbromür hat Winogradoff das Auftreten von Aceton constatirt. Aus der Betrachtung analoger Reaktionen, d. h. solcher, bei denen die Einwirkung metallorganischer Verbindungen Produkte liefert, in welchen die Oxyalkoholgruppe (—O—R') durch Wasserstoff vertreten erscheint (Frankland, Markownikoff, Ladenburg, Wanklyn, und Carius, E. und O. Fischer, Sell und Lippmann), ist der Autor zu dem Schlusse gelangt, dass der Mechanismus solcher Re-

aktionen gleichsam in einer Reduktion vermittelst des Wasserstoffs desjenigen Alkoholradicals, welches in der zinkorganischen Verbindung am Metalle fixirt ist, besteht. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, erscheint die von Frankland beobachtete Entstehung des Amylhydrooxalsäureesters in folgender Weise: nach erfolgter Anlagerung des einen Moleküls Zinkamyls an den Oxalsäureäther findet die durch nachstehende Gleichung versinnlichte Reaktion statt:

$$\begin{array}{l} C_5H_{11} \\ | \\ COZnC_5H_{11} \\ \diagdown\!\!\diagup OC_2H_5 \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{array} + Zn(C_5H_{11})_2 = \begin{array}{l} C_5H_{11} \\ | \\ COZnC_5H_{11} \\ \diagdown\!\!\diagup H \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{array} + C_5H_{10} + Zn\begin{cases} OC_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{cases}$$

Die entstandene metallorganische Verbindung liefert nun, durch Wasser zersetzt, den Amylhydrooxalsäureester $(C_5H_{11})CH(OH).CO(OC_2H_5)$. In ähnlicher Weise lässt sich auch die von Winogradoff constatirte Acetonbildung interpretiren. Nachdem das Bromacetylbromür sich mit einem Molekül Zinkmethyls verbunden hat, wirkt das zweite Molekül der letzteren Verbindung in folgender Weise ein:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ 2C\!<\!\begin{array}{l} OZnCH_3 \\ Br \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ 2C\!<\!\begin{array}{l} OZnCH_3 \\ Br \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array} + C_2H_4 + ZnBr_2.$$

Die entstehende Verbindung, mit Wasser zusammengebracht, producirt Aceton. Aehnliche Interpretationen lassen sich, nach Bogomolez, auch in anderen Fällen vorbringen.

Hr. D. Konowaloff theilt über „Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol“ mit. Der Autor hat gefunden, dass bei der erwähnten Reaktion ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen entsteht. Dasselbe besteht bis zu $\frac{2}{3}$ aus Isobutylen und im Uebrigen aus Pseudobutylen ($CH_3CH = CH\,.\,CH_3$) nebst einer geringen Menge eines Grenzkohlenwasserstoffes, welcher dem Siedepunkte nach (circa -10^0) als Trimethylmethan anzusehen ist. Von der Entstehung von Pseudobutylen hat sich der Autor in folgender Weise überzeugt. Das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylalkohol entstehende Gas wurde in den flüssigen Zustand übergeführt und mit Schwefelsäure (1 Gewichtstheil SO_4H_2 + 1 Gewichtstheil H_2O) in Röhren eingeschmolzen. Der beim Schütteln von Schwefelsäure nicht aufgenommene Rest gab, mit Brom behandelt, ein bei 157—158° constant siedendes Bromür, und mit concentrirterer Schwefelsäure (2 Gewichtstheile SO_4H_2 + 1 Gewichtstheil H_2O) Methyläthylcarbinol (Siedepunkt 99°). Zur Darstellung des Butylens erwies sich als trefflich folgendes Ver-

fahren: man erhitzt 200 g Isobutylalkohol mit 200 g Schwefelsäure, 50 g Wasser[1]) und ungefähr 10 g Talk. Ohne Talk geht die Gasentwickelung nicht gleichmässig vor sich, die Flüssigkeit bräunt sich und verkohlt schnell und man erhält um das Dreifache weniger Butylen. Beim Befolgen dieser Vorschrift werden circa 30 L (ungefähr 50 pCt. der theoretischen Ausbeute) Gas erhalten. Die Entstehung von Pseudobutylen kann nicht auf Kosten einer im Isobuthylalkohol anwesenden Beimischung gesetzt werden, denn der Hrn. Konowaloff zur Disposition gestandene Alkohol siedete constant bei 107—108° und das aus ihm bereitete Jodür lieferte mit weingeistiger Kalilauge mehr als 90 pCt. Isobutylen. —

Hr. D. Konowaloff verliest eine Abhandlung unter dem Titel „Einwirkung der Salpetersäure auf Isodibutylen". Der Zweck dieser Untersuchung war die Absicht, sich zu überzeugen, ob bei der erwähnten Reaktion wirkliche Nitroverbindungen, welche fähig wären, bei der Reduktion Amine zu liefern, entstehen können. Das Experiment wurde in folgender Weise ausgeführt: man erhitzte 40 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.28) in mit Rückflusskühler versehenem Kolben auf einem Wasserbade mit 15 g Isodibutylen. Sofort nach dem Beginnen der Reaktion, d. h. sobald die Flüssigkeit in heftiges Sieden gerieth, wurde das Erhitzen eingestellt und die Einwirkung verlief nun ohne äussere Wärmezufuhr, von schwacher Stickoxydentwickelung begleitet, bis zum Ende. Das Reaktionsprodukt war specifisch schwerer als Wasser, hatte eine hellgrüne Farbe, färbte eine wässrige Natronlauge orangenroth und hatte einen scharfen Geruch. Da Versuche, die Verbindung in reinem Zustande zu isoliren, fehlgeschlagen waren, so wurde dieselbe mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die vom Zinn und zurückgebliebenen Oel getrennte wässrige Lösung enthielt eine organische Base, welche, nach der Abscheidung aus der wässrigen Salzlösung vermittelst festen Kaliumhydroxyds, als ein schwer in Wasser lösliches, aber stark alkalisch reagirendes Oel gewonnen wurde. Die Base löst sich unter Temperaturerhöhung in Säuren auf und absorbirt aus der Luft Kohlensäure, in Folge dessen kleine Krystalle des Carbonats entstehen. Die Salze sind zum Krystallisiren wenig geneigt und unbeständig: beim Verdampfen der wässrigen Lösungen färben diese sich braun und werden nach und nach reicher an Ammoniak. Auch die Base selbst ist wenig beständig, hat keinen constanten Siedepunkt und die zuletzt übergehenden gelblichen Fraktionen geben mit Säuren rosa, roth und violett gefärbte Lösungen. Das aus ihr bereitete Chlorplatinat hatte jedoch, wie die Analyse dargethan, die der Formel $2 . (C_8 H_{15} NH_2 HCl) + PtCl_4$ entsprechende

[1]) Wird mehr Wasser genommen, so erhält man bessere Ausbeute, aber die Reaktion verläuft langsamer.

Zusammensetzung. — Salpetersäure oben erwähnter Concentration liefert bis 30 pCt. des Amins hinsichtlich des angewandten Isodibutylens. Stärkere Säure giebt selbst in der Kälte beträchtlich geringere Ausbeute der Base und verläuft ausserdem, wie folgendes Experiment lehrt, noch in einer anderen Richtung. Setzt man zu einer abgekühlten essigsauren Isodibutylenlösung tropfenweise Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 hinzu, so trübt sich die Lösung sofort und es scheidet sich beim Stehen eine farblose durchsichtige Oelschicht aus, wobei die Lösung nur schwach gefärbt erscheint und keine Gasentwickelung zu beobachten ist. Das Oel ist stickstofffrei, siedet constant bei 238—240°, ist wenig in Weingeist und noch weniger in Essigsäure löslich und allem Anscheine nach Tetraisobutylen. Die Einwirkung der Salpetersäure auf Triisobutylen und Trimethylaethylen, welche gleichfalls organische Basen liefert, ist im Gange.

Hr. E. Wroblewsky giebt an, dass festes Nitroxylol bei der Oxydation Nitroisophtalsäure liefert und dass das bei der Reduktion desselben entstehende Xylidin beim Nitriren zwei Nitroxylidine giebt. Das eine Nitroxylidin kann in Nitroxylol $C_6H_2(CH_3)H(CH_3)NO_2$, das andere in $C_6H_3(CH_3)NO_2.CH_3$ umgewandelt werden. Das benachbarte Nitroxylol giebt bei der Reduction benachbartes Xylidin, welches mit den Säuren gut krystallisirbare Salze bildet.

Hr. O. Fleckel theilt über „Gewinnung von Potasche aus Schafsschweiss“ mit. Das Wasser, welches nach dem Waschen der Schafswolle erhalten wird, enthält eine fettige Substanz, welche hauptsächlich aus den Verbindungen Kalis mit fetten Säuren besteht. Beim Eindampfen dieser Lösung bleibt eine schwarze, zähe, harzartige Masse zurück. Aus der Wolle russischer Schafe wurden 20.33 pCt. dieses condensirten Schweisses gewonnen, bei dessen Verbrennung man eine geschmolzene, aus Kohle und Potasche bestehende Masse erhält. Durch Auflösen, Filtriren (oder durch direktes Ausfällen) und darauf folgendes Eindampfen wird reine Potasche gewonnen. Die Ausbeute des letzteren hinsichtlich des Schweisses ist 43.34 pCt. und hinsichtlich der Wolle — 8.81 pCt. Der Gehalt der Potasche an Kaliumcarbonat ist gleich 85 pCt. Hr. Fleckel ist gegenwärtig in der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Schafschweisses begriffen.

Hr. N. Flawitzky verliest eine vorläufige Mittheilung über „ein für Gase und Dämpfe allgemeines Gesetz der Wärmecapacitätsänderung mit der Temperatur“. Von dem Grundsatze der kynetischen Gastheorie, dass die Wärmecapacität bei constantem Volum aus der Wärme, welche die fortschreitende Molekularbewegung beschleunigt und welche, als bekannte Funktion der Ausdehnungswärme, mit der Temperatur fast gar nicht wechseln muss, und aus der Wärme der rotirenden oder Atombewegung zusammengesetzt ist, ausgehend giebt der Autor die folgende Formel als Ausdruck

des Gesetzes der Aenderungen der Wärme der rotirenden Molekularbewegung eines Gases oder Dampfes mit der Temperatur:

$$Pr_1 = 0.92\,n\,\frac{\alpha''}{\alpha'}(1 + \alpha' t),$$

$$\text{oder} \quad Pr_1 = 0.92\,n\,\alpha''\,T,$$

wo P — Moleculargewicht; 0.92 — die Wärme, welche die rotirende Bewegung der Gewichtseinheit oder eines Atoms Wasserstoff beschleunigt; α'' - Ausdehnungscoefficient des Gases oder Dampfes bei constantem Volum; α' - Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs; T — absolute Temperatur für den Wasserstoff vom absoluten Null abgerechnet und um 272.4° unter dem gewöhnlichen Null liegend, da $\alpha^1 = 0.003667$.

Folglich ist bei der Temperatur $T_1 = \frac{1}{\alpha''}$ die Wärme der rotirenden Bewegung eines Gases oder Dampfes = 0.92 . n. Dies ist der wahre Ausdruck für das Gesetz A. Naumann's, nach welchem die Wärme der rotirenden Bewegung der Anzahl der Atome im Molekül proportional ist. Hieraus ist für die Wärmecapacität unter constantem Druck die folgende Formel leicht abzuleiten:

$$PCp = 1.992\,.\,\frac{\alpha^1}{\alpha} + 2.988\,\frac{\alpha^1}{\alpha} + \alpha\,u\,0.92\,T\,\frac{\alpha^1}{\alpha} \ldots\ldots (a).$$

Wo C p Wärmecapacität unter constantem Druck; α^1 Ausdehnungscoefficient eines Gases oder Dampfes unter constantem Drucke; α - Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs = 0.003661 bedeuten.

Setzt man statt — 1.992 — e ein; statt — 2.988 — m und statt 0.92 — r *), so werden aus der Grundformel (a) folgende drei abgeleitet:

1. $Pc = \left[e + m + r\,.\,n\,\frac{\alpha''}{\alpha'},\,(1 + \alpha^1\,\frac{t_1 + t_2}{2})\right]\frac{\alpha^1}{\alpha}$

2. $\frac{Cp}{Cr} = K = 1 + \frac{e}{m + r\,.\,n\alpha''F}$

3. $\frac{Crt}{Cr_0} = 1 + \alpha' t - \frac{m\alpha' t}{m + rn\,\frac{\alpha''}{\alpha''}}$

Diese drei Formeln machen es möglich, die Richtigkeit der Grundformel (a) durch experimentelle Data, welche auf verschiedenen Wegen gewonnen werden können, zu controliren.

So dient die Formel 1 zur Bestimmung der mittleren Wärmecapacität (c) eines Gases oder Dampfes innerhalb der Temperaturen t_1 und t_2,

*) e — ist auf die äussere Arbeit gehende Wärme, beim Erwärmen auf 1° zweier Gewichtstheile oder eines Moleküls Wasserstoff ist $m = \frac{3}{2}\,e$, so dass $e + m + 2r = 6.82$ — d. h. der Wärmecapacität eines Wasserstoffmoleküls unter constantem Druck ist.

BIBLIOTHÈQUES DE L'ORSAY

was sich aus den direkten Bestimmungen Regnault's und Wiedemann's ergiebt. Die Formel 2 macht es möglich, die Beziehung der Wärmecapacität unter konstantem Drucke (Cp) zu der Wärmecapacität bei constantem Volum (Cv) bei verschiedenen Temperaturen aufzufinden. Die hierzu erforderlichen experimentellen Data sind in den Bestimmungen Wüllners enthalten. Die Formel 3 gestattet den Vergleich der Beziehungen unter den Wärmecapacitäten bei constantem Volum, welche aus Winkelmann's Daten für Wärmeleitung der Gase und Dämpfe berechnet werden können, mit denjenigen, welche die Formel 3 giebt.

Die ausgeführte Controlle hat dargethan, dass bei Gasen und Dämpfen, deren Ausdehnungscoëfficienten bekannt sind, die experimentellen Daten mit den berechneten übereinstimmen und dass umgekehrt, vermittelst der experimentellen Daten, welche die Wärmecapacitäten der Gase und Dämpfe betreffen, mit Hülfe der Formeln 1 und 3 die Ausdehnungscoëfficienten derjenigen Dämpfe, für welche sie noch nicht bestimmt sind, sich bestimmen lassen. Dabei wurde gefunden, dass die Ausdehnungscoëfficienten mit dem Grösserwerden des Molekulargewichts zunehmen und dass unter den geringen Drucken, unter welchen Winkelmann die Coëfficienten der Wärmeleitung bestimmt hat, die Ausdehnungscoëfficienten der Gase und Dämpfe bei constantem Volum gleich sind den Ausdehnungscoëfficienten unter constantem und zwar gewöhnlichem Drucke. —

Hr. Tschirikoff bespricht die Methoden, den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser in Steinkohlen zu ermitteln. Der Autor hat sich viel mit den Analysen der Steinkohlen beschäftigt und als die bequemste Bestimmungsmethode des Kohlen- und Wasserstoffs das Verbrennen in einer offenen Röhre mit Kupferoxyd erkannt. Um der Diffusion der unvollständigen Verbrennungsprodukte nach hinten vorzubeugen, rathet er hinter das Schiffchen, welches die Steinkohle enthält, einen aus Platinnetz angefertigten und mit Platinstücken angefüllten, cylindrischen Pfropfen zu setzen, da beim Durchgleiten durch diesen glühenden Pfropfen im Sauerstoffstrome die unvollständigen Verbrennungsprodukte sich vollkommen zersetzen. Damit die Verbrennungsröhre während der Verbrennung nicht gekrümmt werde, hat Hr. Tschirikoff als zweckmässig gefunden an den entgegengesetzten Rohrenden Gewichte von 100 bis 200 g aufzuhängen. Beim Befolgen dieser Massregel können in ein und derselben Röhre bis 34 Verbrennungen vorgenommen werden, während ohne die angehängten Gewichte die Röhre schon nach 16—18 Manipulationen untauglich wird. Zum Auffangen der Schwefel- und Stickoxyde bedient sich der Autor des auf 180° erhitzten Bleihyperoxyds, statt des Oxyds. Um den Wassergehalt zu ermitteln

trocknet Hr. Tschirikoff die Steinkohlen in einem Exsiccator über Schwefelsäure. —

Hr. E. Schöne berichtet über die Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat und über die sogenannten ozonometrischen Beobachtungen (Berichte XIII, 1503). Bei diesem Anlasse wies Hr. Potilitzin darauf hin, dass die Untauglichlichkeit Schönbeins Reaktivpapiere für ozonometrische Bestimmungen schon daraus hervorgeht, dass, wie seine Versuche ergeben haben, dieselben durch Kohlensäure entfärbt werden, während reine Luft beim Durchleiten durch Jodstärkelösung dieselbe nicht entfärbt. —

Hr. A. Wischnegradsky theilt seine die Reduktion von Chinolin und Aethylpyridin betreffende Untersuchung mit. Die in der letzten Zeit ausgeführten Arbeiten haben dargethan, dass viele in der Natur vorkommenden Alkaloide die Copulirung zweier verschiedenen Gruppirungen — der Chinolin- und Pyridingruppirung — aufweisen.

Nimmt man für letztere die Körner'sche Formel als bewiesen an, so erscheint es bei der Auffassung des Pyridins als Benzol und Chinolins als Naphtalin, in welchen die Gruppe CH durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, als sehr wahrscheinlich, dass solche Gruppirungen durch Wasserstoffaddition, welche auf Kosten der Sprengung der doppelten Bindung zwischen dem Kohlenstoff und Stickstoff stattfindet, in secundäre Basen umgewandelt und hierdurch wie secundäre Amine die Fähigkeit mit anderen Gruppen sich zu verbinden erlangen werden. Die in Rede stehende Untersuchung des Hrn. Wischnegradsky hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigt.

Zur Reduktion diente reines, bei 233° siedendes Chinolin. Die besten Resultate werden beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erzielt; die Ausbeute beträgt 85 pCt. der theoretischen. Das Reduktionsprodukt ist flüssig, siedet constant um 11° höher als Chinolin, was wahrscheinlich durch die Anwesenheit der sekundären Gruppe NH, wie dies weitere Verwandlungen beweisen, bedingt wird. Der Zusammensetzung nach ist das Reductionsprodukt Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$. Daselbe liefert mit Aethyljodür eine krystallinische Verbindung, welche durch Alkalien unter Abscheidung eines bei 255° siedenden Oels — des äthylirten Tetrahydrochinolins ($C_9H_{10}N(C_2H_5)$ — zersetzt wird. Der letztere Körper addirt noch ein Molekül Aethyljodür und geht dabei in eine Verbindung des Ammoniumtypus über, welche durch Alkalien nicht zersetzbar ist und mit wässrigem Silberoxyd das stark alkalisch reagirende Hydrat $C_9H_{10}N(C_2H_5)OH$ giebt. Tetrahydrochinolin liefert ebenso leicht Substitutionsderivate mit Benzoylchlorür, Essigsäureanhydrid u. s. f. Das Acetylderivat ist flüssig und siedet bei 295°, während die Benzoylverbindung aus Alkohol in

grossen, farblosen Platten anschiesst. Oxydirende Substanzen, wie $AuCl_3$ und Fe_2Cl_6 werden durch Tetrahydrochinolin reducirt. Chromsäurelösung regenerirt Chinolin.

Von den Basen der Pyridinreihe hat Hr. Wischnegradsky Aethylpyridin, welches eins der wesentlichsten Spaltungsprodukte Cinchonins ist, untersucht. Als Reduktionsmittel dienten Natrium und Weingeist. Das Reduktionsprodukt hat einen eigenthümlichen, scharfen Geruch und ist schwer von Aethylpyridin zu trennen, weshalb es nach fraktionirter Destillation mit Aethyljodür behandelt und die entstandene krystallinische Verbindung durch Alkali zersetzt und abdestillirt wurde. Im Destillate wurde eine flüchtige, bei 175° siedende Base, welche sich als äthylirtes Hexahydroäthylpyridin, $C_5H_9(C_2H_5)NC_2H_5$, erwiesen hat, gewonnen. Die letzere Base verbindet sich mit einem zweiten Molekül Aethyljodür nnd giebt dabei eine dem Ammoniumtypus angehörige Verbindung, welche wohl mit feuchtem Silberoxyd, nicht aber mit Alkalien reagirt. Auf diese Weise ist bewiesen, dass Chinolin und Aethylpyridin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch andere diesen beiden Reiheu angehörige Alkaloide durch Wasserstoffaddition sekundäre Basen zu liefern fähig sind. In Folge dessen erscheinen als ziemlich wahrscheinlich die folgenden Betrachtungen:

1. Die Vereinigung der beiden oben oben erwähnten Gruppirungen zu complicirten Verbindungen, als welche die meisten Alkaloide erscheinen, wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch den Umstand bedingt, dass beide Gruppirungen in den letzteren in hydrogenisirtem Zustande enthalten sind.

2. Das Nichtauftreten unter den Spaltungsprodukten vieler Alkaloide der Hydrochinolin- und Hydropyridinbasen hat seinen Grund in ihrer Unbeständigkeit gegenüber den selbst schwachen Oxydationsmitteln.

3. Die Addition von 4 Atomen Wasserstoff zu Chinolin wird durch die Sprengung zweier doppelten Bindungen in dem Pyridintheile dieser Base bedingt, da Aethylpyridin drei Molekül Wasserstoff addirt.

Hr. A. Poehl berichtet über Pilocarpin. Zur Gewinnung des reinen Alkaloids empfiehlt der Autor folgendes Verfahren: Die Blätter von Pilocarpus officinalis werden mit einprocentiger Salzsäure behandelt, die erhaltene Lösung mit Bleiacetat versetzt und aus dem Filtrate Pilocarpin durch Phosphormolybdänsäure ausgefällt. Das Phosphormolybdat wird mit schwacher Salzsäure gewaschen und durch Baryum bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur zersetzt. Die Analyse der Base bestätigte die von Kinszell gegebene Formel $C_{23}H_{34}N_4O_4$, desgleichen auch die Chlorbestimmung in dem Dichlorid und die Platinbestimmung in dem Chlorplatinate. Bei der trocknen Destillation mit Aetznatron wird eine Verbindung erhalten, welcher die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Coniins eigen

sind. Eine Untersuchung der optischen Eigenschaften des Pilocarpindihydrochlorids von dem specifischen Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ für den Strahl D bei 20° ergab, dass das specifische Drehungsvermögen von dem Gehalte optisch inaktiver Substanz abhängig ist.

Hr. Kostitscheff theilt über Verbindungen der Phosphorsäure mit, als welche sie im Boden enthalten ist. Zuwider der herrschenden Meinung, Phosphorsäure sei im Boden als Eisen- und Aluminiumphosphat enthalten und nach welcher alle anderen Phosphorverbindungen, unter den im Boden obwaltenden Bedingungen, sich in die beiden genannten Salze umwandeln sollen, ist Hr. Kostitscheff in seinen Untersuchungen zu folgenden Schlüssen gelangt: Vor Allem hat er beobachtet, dass die Phosphate des Eisen- und Aluminiumoxyds in Gegenwart von Wasser Calciumcarbonat unter Kohlensäureentbindung zersetzen. Diese Erscheinung wird, nach der Meinung des Autors, dadurch bedingt, dass im Anfange Wasser die Phosphate des Eisens und Aluminiums unter Phosphorsäureabscheidung zersetzt. Letztere wirkt nun auf Calciumcarbonat ein und die hierbei freiwerdende Kohlensäure löst einen Theil des Carbonats auf. Das entstandene Calciumbicarbonat wirkt nun gleichfalls zersetzend auf Eisen- und Aluminiumphosphat ein und es wird immer mehr und mehr Kohlensäure frei. Eine solche Zersetzung geht sogar in Gemischen, welche einen grossen Ueberschuss an Eisenoxyd im Verhältniss zu Calciumcarbonat enthalten, vor sich. Dauert der Versuch lange und ist überschüssiges Calciumcarbonat zugegen, so wird die gesammte Phosphorsäure an Calcium gebunden. Durch diese Versuchsergebnisse erklärt der Autor die gleichartige Wirkung auf Pflanzen genannter Phosphate, da im Boden aus allen dreien ein und dasselbe Phosphorsalz entsteht, oder, wenn das in der Erde befindliche Calciumcarbonat zur vollständigen Zersetzung des Eisen- und Aluminiumphosphats nicht hinreicht, bei gleich grossen Mengen der genannten Verbindungen, bei gleichartiger Zusammensetzung des Bodens, producirt werden.

Hr. A. Butlerow verliest eine Abhandlung des Hrn. Danilewsky über „Eiweissstoffe“.

Hr. A. Butlerow hält einen Vortrag über „Polyverbindungen in der anorganischen Chemie“. Von dem Princip der Vorstellung von der Atomansammlung im Molekül, in Folge der Anwesenheit und Wirkung polyvalenter Atome, ausgehend, zeigt Hr. Butlerow, wie sich die meisten sogenannten Molekularverbindungen als wirkliche chemische Verbindungen auffassen und ihre Zusammensetzung durch rationelle Formel ausdrücken lassen. Dasselbe gilt auch für die sogenannten unbestimmten Verbindungen, deren Existenz mit der atomistischen Theorie nicht in Einklang zu bringen ist.

Hr. N. Menschutkin verliest eine Abhandlung des Herrn F. Flawitzky „über einige Eigenschaften der Terpene“ (Diese Berichte XII, 2354).

Hr. A. Borodin berichtet für Hrn. P. Golubeff „über Dinitroderivate des Desoxybenzoïns“. Dem Autor ist es gelungen zwei isomere Dinitrodesoxybenzoïne darzustellen. Das eine Isomere entsteht aus Desoxybenzoïn unter dem Einflusse rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5), krystallisirt in kleinen Nadeln, welche in 12 Theilen siedenden und 565 Theilen kalten Alkohols (95 pCt.) löslich sind, und schmilzt bei 114—116°. Bei der Oxydation mit essigsaurer Chromsäurelösung liefert die in Rede stehende Verbindung Nitrobenzoësäure, Nitrodracylsäure und ein neues isomeres Dinitrobenzyl (Schm. 205—206°), welches von denjenigen von Hrn. N. Zinin erhaltenen und Hrn. Sogumenny studirten verschieden ist. Das andere Dinitrodesoxybenzoïn wird durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) auf die Rückstände der Darstellung des, vom Autor schon beschriebenen, Nitrodesoxybenzoïns dargestellt. Es stellt grosse, schwach gelblich gefärbte Nadeln vor, welche bei 125—126° schmelzen und in 24 Theilen siedenden und 780 kalten Alkohols (95 pCt.) löslich sind. —

Hr. W. Dianin hat, wie Hr. Borodin mittheilt, gefunden, dass beim Zusammenbringen der Lösungen von Phenol und Chlorkalk sofort eine Reaktion beginnt und Phenol hauptsächlich in Trichlorphenol übergeführt wird, während Dichlorphenol und Monochlorphenol nur in sehr geringer Menge (die letztere Verbindung vielleicht garnicht) entstehen. Diese Chlorderivate des Phenols werden dabei als Calciumverbindungen erhalten, aus welchen sie durch Säure ausgeschieden und durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt werden können. Trichlorphenol hemmt die Gährung viel stärker als Phenol und deshalb wirkt das Gemisch von Phenol mit Chlorkalk beim Verbinden faulender Wunden weit besser, als die Lösungen einer jeden von diesen beiden Substanzen für sich allein.

Hr. N. Tawildaroff giebt an, dass beim Chloriren Aethylidenchlorids in Gegenwart von Aluminiumchlorid ausschliesslich Trichloräthan (Siedp. 114°) und beim Bromiren von Aethylbromid in Gegenwart von Aluminiumbromür, welches nur beim Erwärmen stattfindet, ausschliesslich Aethylenbromür (Siedep. 130°) entsteht. Auf diese Weise wirkt also das Haloid, unter den angegebenen Bedingungen, in beiden Fällen auf die haloidfreie Methylgruppe ein.

Hr. Ossipoff macht eine vorläufige Mittheilung, deren wesentlicher Inhalt in Folgendes zusammengefasst werden kann: Um die Beziehungen der Brombernsteinsäuren und Brommaleïnsäuren zu den Fumar- und Maleïnsäuren festzustellen, haben sich Kekulé, Perkin und Petri der Reduktion vermittelst Natriumamalgam bedient. Da

einige haloïdsubstituirte Säuren sehr leicht Bromwasserstoff abgeben, andererseits aber die Versuche von Kekulé, Tollens und Anderen dargethan haben, dass in sauren Lösungen Wasserstoff nicht fixirt wird, so hat der Autor Versuche, die haloïdsubstituirten Säuren durch Wasserstoff in sauren Medien zu reduciren, unternommen. Auf diesem Wege wurde aus Bibrombernsteinsäure Fumarsäure gewonnen. Die Isolirung der Reaktionsprodukte bei den Experimenten mit Bibrombernsteinsäureester, Chlormaleïnsäure und dem Ester derselben, wie auch mit Dibrommaleïnsäure ist schwieriger und deshalb sind noch keine bestimmten Resultate erhalten worden. Der Autor macht diese Mittheilung, um sich das Recht des eingehenden Studiums der Reduktion in saurem Medium und der Chlormaleïnsäure, wie ihres Aethers zu wahren.

Hr. A. Eltekoff berichtet über die Hauptresultate seiner Untersuchung betreffs der Atomumlagerungen. Unter Anderem hat er nachgewiesen, dass beim Erhitzen Isobutyljodürs mit Bleioxyd ausser Isobutylen noch das symmetrische Dimethyläthylen (Pseudobutylen) entsteht, welcher Umstand die Beobachtung des Hrn. Korowaloff bestätigt. Die Hauptschlussfolgerung, zu welcher der Autor gelangt ist, kann in folgender Weise formulirt werden: die Isomerisation eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs geht nicht ausschliesslich nach der Richtung der Methylgruppenansammlung im Molekül, wie dies allgemein angenommen wird, sondern auch nach der Richtung der grösseren Symmetrirung des unter den obwaltenden Bedingungen sich bildenden substituirten Aethylens.

Hr. N. Beketoff verliest eine Abhandlung „über die dynamische Seite der chemischen Reaktionen.“

Hr. Dr. Mendelejeff hält einen Vortrag „über die Widerstandsleistung der Flüssigkeiten.“

Hr. Gustavson theilt für Hrn. Beletzky „über Zersetzung des Phosphorits durch Torf in Gegenwart verschiedener Salze.“ Von den früheren, diesen Gegenstand berührenden Untersuchungen verdienen eine besondere Aufmerksamkeit die Experimente Eichhorn's betreffs der Zersetzung unlöslicher Phosphate durch Torf in Gegenwart verschiedener Salze. Mit den Phosphoriten hat Eichhorn nur wenige Versuche ausgeführt, weshalb der Zersetzung des Phosphorits die vorzüglichste Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Die Untersuchungsmethode war in ihren Hauptzügen derjenigen Eichhorn's ähnlich mit der Ausnahme, dass die in Lösung übergegangene Phosphorsäure stets vermittelst molybdänsauren Ammoniaks bestimmt wurde. Die aus den Experimenten gezogenen Folgerungen unterscheiden sich in mancher Hinsicht von denjenigen Eichhorn's. Als Mittel aus vielen Versuchen wurde gefunden: 1) 10 g Torf (7.8 pCt. organischer Substanz) haben 2 g Phosphorit (15.4 pCt. P_2O_5) in

Gegenwart von 100 g Wasser in fünf Tagen so weit zersetzt, dass 0.0408 P_2O_5, d. h. 13.2 pCt. der gesammten Phosphorsäure in Lösung übergingen. 2) Die Gegenwart von NaCl, Na_2SO_4, KCl, K_2SO_4, $CaSO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ hat unter sonst gleichen Bedingungen auf die Zersetzung des Phosphorits keinen bemerkbaren Einfluss ausgeübt, während 3) bei der Anwesenheit von Ammoniumcarbonat (1.5 g) mehr Phosphorit zersetzt wurde — es waren nämlich 0.0436 g Phosphorsäure in Lösungen übergegangen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. N. Beketoff giebt einige Betrachtungen über die Möglichkeit der gegenseitigen Bindung vermittelst univalenter Elemente.

Hr. C. O. Cech berichtet „über einige Hopfensorten des südlichen Europas.“ Der im südlichen Stirien, Croatien, Slavonien, in Serbien und Bosnien wildwachsende Hopfen enthält 5—6 pCt. Tannin, also weit mehr, als der gewöhnliche Hopfen, weshalb derselbe als treffliches Mittel zur Reinigung der Bierwürze dienen kann. Ausserdem haben in grossen Dimensionen ausgeführte Bierbrauereiversuche dargethan, dass dieser wildwachsende Hopfen, mit dem bayrischen, badenschen und böhmischen vermischt, beim Bierbrauen anwendbar sei. Er kann selbst bis zu einem gewissen Grade den gewöhnlichen Hopfen vertreten, da er ein Drittel der in in dem letzteren enthaltenen Menge Lupulins und ätherischen Oels enthält.

Hr. Menschutkin verliest für Hrn. E. Klimenko eine Abhandlung unter dem Titel „zur Geschichte der Milchsäuren“, in welcher der Autor zu denselben Schlüssen hinsichtlich der Isomerie unter den genannten Säuren, wie Erlenmeyer (Liebig's Ann. 191, 261) gelangt.

Hr. W. Markownikoff theilt für Hrn. A. Tscherbakoff „über die Entstehung eines secundären Alkohols unter Bedingungen, welche bisher nur tertiäre Alkohole geliefert haben. Lässt man auf normales Zinkpropyl normales Chlorbutyryl unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen und bei 100° einwirken, so entsteht eine amorphe Masse, welche, durch Wasser zersetzt, hauptsächlich Dipropylcarbinol liefert. Die Richtung der Reaktion zwischen dem Säurechloranhydrid und Zinkalkyl ist von der gewöhnlichen bloss in der letzten Phase verschieden, da bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches, sofort nach dem Hinzusetzen des Chloranhydrids zu Zinkpropyl, Dipropylketon erhalten wird. Es steht zu erwarten, dass Zinkalkyle von höherem Molekulargewicht als Zinkpropyl anders reagiren werden, als dies auf Grund Butlerow's und Anderer Arbeiten vorausgesetzt werden konnte. Zur Lösung dieser Frage sind schon Versuche im Gange.

Hr. W. Markownikoff berichtet für Hrn. N. Kablukoff „über ein Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe“ (diese Ber. XIII, 1842).

Hr. B. Pawlewsky machte eine vorläufige Mittheilung über eine aus *Viscum album*, vermittelst des Kochens der Pflanze mit Wasser und Salpetersäure gewonnene Säure. Letztere krystallisirt in langen, monoklinen Krystallen, schmilzt bei 101—103°, ist schwer in Wasser und garnicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Calcium, Baryum, Blei und Silber bildet sie charakteristische Salze. Das Silbersalz verpufft. Die einfachste Formel der Säure ist $(CH_3O_3)_x OH$; das Molekulargewicht ist noch nicht festgestellt.

St. Petersburg, $\frac{\text{20. November}}{\text{1. December}}$ 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Versuche über die Abhängigkeit des flüssigen Aggregatzustandes vom Druck. Th. Carnelley hat vor der englischen chemischen Gesellschaft Versuche ausgeführt, welche die Abhängigkeit des Schmelzens von der Druckgrösse zu zeigen bestimmt waren. Ueber dieselbe findet sich in den *Chem. News* 42, 313 folgender Bericht, aus welchem die Anordnung des Apparates und die aus den bisherigen Veröffentlichungen nicht klar ersichtliche Thatsache zu entnehmen ist, dass nicht nur die Umgebung des Eises, sondern dieses selbst eine über dem Schmelzpunkt, in einigen Experimenten sogar über dem Siedepunkt des Wassers liegende Temperatur besessen hat, ohne zu schmelzen. Der Bericht lautet:

„Der Apparat besteht aus einem $\frac{3}{4}$ Zoll weiten, 5—6 Fuss langen, vertikalen Glasrohr, welches an seinem Oberende mit einer starken, horizontal liegenden, von einer Kältemischung umgebenen Glasflasche verbunden ist. Dieser Apparat wurde umgekehrt, mit Quecksilber gefüllt, das untere Ende des Rohrs mit dem Daumen geschlossen und unter die Oberfläche einer etwa 10 Zoll tiefen Quecksilberschicht gebracht. Nach Wegnahme des Daumens sank das Quecksilber zur Barometerhöhe, wodurch ein Vacuum entstand, welches, soweit die Flasche es umschloss, von Kältemischung umgeben war. Nun wurde

etwas ausgekochtes Wasser eingeführt, welches in der Quecksilbersäule aufstieg und die Kugel eines in dem Rohr aufgehängten Thermometers umgab. Nachdem das eingeführte Wasser gefroren war, wurde der Spiegel des Sperrquecksilbers in der Wanne etwa 7 Zoll gesenkt, wodurch die Quecksilbersäule im Rohr ebensoviel sank, so dass sie sich von dem Eiscylinder trennte, welcher mit der Thermometerkugel in seiner Mitte in dem Rohre stecken blieb, indem er einem Kork gleich das kleine Vacuum unter sich von dem grossen über sich trennte. Durch vorsichtiges Erhitzen des Rohres wurde nun das Eis auf seiner Aussenfläche, soweit es das Rohr berührte, geschmolzen, sodass eine ringförmige Oeffnung entstand und somit die Communikation zwischen dem oberen und unteren Vacuum wieder hergestellt wurde. In Folge dessen konnten sich alle entstandenen Wasserdämpfe an der Kältemischung condensiren, das Vacuum somit erhalten bleiben. Unter diesen Umständen hat (früher) der Autor das Eis so heiss gemacht, dass das Thermometer in der Mitte des Cylinders auf 180° C. stand, bevor das Eis schmolz. Bei dem Versuch, welcher der chemischen Gesellschaft gezeigt wurde, stieg das Thermometer nur bis 30° C., weil der Cylinder, welcher zu gross und daher zu schwer war, von dem Thermometer abfiel.“ Ausser durch direkte thermometrische Messung wurde die aussergewöhnliche Temperatur des gebildeten Eises auch durch ein kleines Calorimeter erwiesen, dessen Wasser eine Temperatursteigerung erfuhr, als das erhitzte Eis darin gelöst wurde. Ausserdem wurden noch zwei Versuche gezeigt, welche dasselbe Naturgesetz illustrirten: Campher, welcher sich in einer mit einer Sprengel'schen Pumpe verbundenen geschlossenen Röhre befand, wurde zum Schmelzen erhitzt. Sobald man nun die Pumpe in Gang setzte, wurde er wieder fest, obgleich das Erhitzen fortgesetzt wurde. Quecksilberchlorid konnte in Verbindung mit der in Thätigkeit befindlichen Sprengel'schen Pumpe ebenfalls mehrere Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden, um nach Wiederherstellung des Atmosphärendrucks sofort zu schmelzen und zu sieden. *Mylius.*

Untersuchungen von Berthelot, über welche bereits berichtet wurde, sind in *Ann. chim. phys.* **21**, 146—181 enthalten: **Untersuchungen über Wasserstoffsuperoxyd. Ueber die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Alkalien und über die Derivate des Baryumbioxyd** (s. *diese Berichte* XIII, 924). **Ueber die Stabilität des Wasserstoffsuperoxyd** (*diese Berichte* XIII, 1132). **Ueber Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd und Silber; über Silbertrioxyd** (*diese Berichte* XIII, 1018; 1020). **Beobachtungen über die Zersetzung des übermangansauren Kalis durch Wasserstoffsuperoxyd** (*diese Berichte* XIII, 1019). **Neue Studien über die Persulfosäure** (*diese Bericht* XIII, 775).

Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel von W. Lossen (*Ann. Chem.* 204, 265). Diese Abhandlung muss im Original gelesen werden, da ein Auszug nicht ausführbar ist.

Ueber die Verflüssigung des Ozons bei Gegenwart von Kohlensäure und über seine Farbe im flüssigen Zustande von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 91, 815). Vor Kurzem haben die Verfasser nachgewiesen, dass bei sehr niederer Temperatur ozonisirte Luft unter verstärktem Druck blaue Farbe annimmt, dass also das Ozon ein tief blau gefärbter Körper ist, dessen Farbe wegen der sehr grossen Verdünnung, in welcher er sich unter gewöhnlichen Verhältnissen befindet, nicht wahrgenommen werden kann. Jetzt haben die Verfasser untersucht, ob das Ozon, welches bei der Condensationstemperatur der Kohlensäure etwa sich verflüssigen muss, auch in flüssigem Zustande blau erscheint. Sie haben daher bei — 23° ozonisirten Sauerstoff mit viel Kohlensäure gemischt und das Gas verdichtet, und in der That eine blaue Flüssigkeit erhalten, auf welcher ein gleich gefärbtes Gas sich befand. Wenn man nun die Flüssigkeit etwas von ihrem Druck befreit und sofort wieder zusammenpresst, so zeigt sich über der zusammenpressenden Quecksilbersäule eine tief blaue Flüssigkeit, woraus Verfasser schliessen, dass das flüssige Ozon tief blau gefärbt ist. Pinner.

Untersuchungen über die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon durch den elektrischen Strom bei Gegenwart eines fremden Gases von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 91, 762). Um den Einfluss verschiedener Gase auf die Menge des durch Elektricität entstehenden Ozons zu studiren, wandten die Verfasser Gemenge von Sauerstoff mit Chlor, Stickstoff, Wasserstoff und Chlorsilicium an. Chlor verhindert überhaupt die Entstehung von Ozon, ja eine sehr geringe Menge von Chlor, die man ozonisirtem Sauerstoff zusetzt, macht das Ozon bald verschwinden. Stickstoff scheint die Ozonbildung zu befördern, wenigstens bleibt sich die Menge des Ozons auch bei sehr sauerstoffarmen Gasgemischen gleich, während bei reinem Sauerstoff bei demselben Druck, wie der Partialdruck des Gases in dem Gemenge ist, eine weit geringere Quantität Ozon entsteht. Wasserstoff hindert nicht nur nicht die Ozonbildung, sondern die Menge des entstehenden Ozons ist bei Gegenwart von Wasserstoff merklich grösser als bei der von Stickstoff. Chlorsilicium endlich befördert sehr stark die Ozonbildung. Pinner.

Ueber die Hydrate des Baryumbioxyds von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 1880, XXI, 157). Wenn man die Verbindung $BaO_2 . H_2O_2$ mit viel Wasser wäscht oder wenn man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in überschüssiges Barytwasser giesst, so erhält man ein krystallisirtes Hydrat des Baryumbioxyds. Auf porösem Stein oder zwischen Fliesspapier getrocknet erscheint es in glänzenden Blättchen,

ähnlich der Borsäure; es hat die Zusammensetzung $BaO_2 . 10H_2O$. Mit alkoholischem Aether zusammengebracht und ebenso bei längerem Stehen im Exsiccator oder an freier Luft giebt es allmählich Wasser ab. Die Existenz von Hydraten mit weniger als zehn Molekülen Wasser, wie des von Schöne vertheidigten, acht Moleküle enthaltenden (*diese Berichte* XIII, 623 und 803), erscheint dem Verfasser als sehr zweifelhaft.

Schotten.

Ueber die Verbindungen von Ammoniakgas mit Palladium-chlorür und -jodür von Isambert (*Compt. rend.* 91, 768). Das Palladiumchlorür und -jodür absorbiren bekanntlich Ammoniakgas. Die so entstandenen Palladammoniumverbindungen $PdCl_2 . 4NH_3$ und $PdJ_2 . 4NH_3$ zersetzen sich beim Erwärmen im Vacuum unter Ammoniakentwickelung und zwar ist die Gasspannung = 760 mm beim Palladammoniumjodür bei 110°. Jedoch geht hierbei nur die Hälfte des Ammoniaks fort, erst in höherer Temperatur zersetzt es sich weiter in PdJ_2 und in NH_3 und bei 235° ist die Gasspannung = 760 mm. Das Palladammoniumchlorür zeigt bei 210° die Tension einer Atmosphäre und es entsteht $PdCl_2 . 2NH_3$, welches erst in hoher Temperatur in Palladium, Salmiak, Salzsäure u. s. w. sich zersetzt.

Aus der Wärmetönung bei der Zersetzung der Tetrammoniumverbindungen mit Salzsäure wurde die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Verbindungen $PdCl_2 . (NH_3)_2 + 2NH_3$, $PdJ_2 . (NH_3)_2 + 2NH_3$ berechnet, während die Wärmeentwickelung bei Entstehung der Verbindungen $PdCl_2 + 2NH_3$ und $PdJ_2 + 2NH_3$ direct gemessen wurde.

Für	$\frac{1}{2}(PdCl_2 + 2NH_3)$	ist die Wärmetönung	=	20°
-	$\frac{1}{2}(PdCl_2 . 2NH_3 + 2NH_3)$	- -	-	= 15.56°
-	$\frac{1}{2}(PdJ_2 + 2NH_3)$	- -	-	= 17°
-	$\frac{1}{2}(PdJ_2 . 2NH_3 + 2NH_3)$	- -	-	= 12.88°
endlich für	$\frac{1}{2}(PdCl_2 + 2NH_3)$	- -	-	= 31.35°

Pinner.

Ueber die freiwillige Oxydation des Quecksilbers und der Metalle von Berthelot (*Compt. rend.* 91, 871). Um sich Gewissheit darüber zu verschaffen, ob vollkommen reines und trockenes Quecksilber im Stande ist, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich zu oxydiren, hat Berthelot reines Quecksilber mit einer Oberfläche von ca. 500 qcm mit Papier bedeckt stehen lassen. Das Metall hinterliess beim Darüberstreichen mit einer Glasröhre nicht die geringste Spur eines Häutchens, aber schon nach 48stündigem Stehen konnte ein solches Häutchen wahrgenommen werden, welches entfernt wurde und nun jeden Tag sich von Neuem bildete. Die gesammelten Häutchen stellten, nachdem das mitgerissene Quecksilber abgegossen war, eine geringe Menge eines schwärzlichen Pulvers dar, das nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und etwas Wasser eine von einem weissen

Pulver (Quecksilberchlorür) trübe Flüssigkeit gab. Durch Zusatz von Ammoniak wurde das weisse Pulver schwarz, durch Salzsäure wieder weiss, so dass mit Sicherheit das schwärzliche Pulver als Quecksilberoxydul charakterisirt werden konnte. Aber auch in geschlossenen Flaschen wird reines Quecksilber allmählich an der Oberfläche matt, so dass auch hierbei bei beschränktem Luftzutritt Oxydation stattfindet. Berthelot erklärt diese Oxydation aus den thermischen Daten, denn bei allen an der Luft sich oxydirenden Metallen ist die Wärmeentwickelung bei der Oxydation eine beträchtliche, so für 1 Aeq. Sauerstoff bei Eisen 31.9°, bei Zinn 34.9, bei Cadmium 33.2, bei Zink 41.8, bei Blei 26.7, bei Kupfer 21.0, bei Quecksilber endlich 21.1°. Beim Silber ist die Wärmetönung nur 3.5°, daher die geringe Oxydationsfähigkeit desselben. Wenn aber ein drittes Agens, durch welches die Wärmetönung vermehrt wird, hinzugefügt wird, so wird die Oxydation natürlich sehr beschleunigt. So bildet sich leicht durch die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Salzsäure auf Quecksilber Quecksilberchlorür, auf Silber Silberchlorid, denn

$Hg + HCl\,(Gas) + \frac{1}{2}O = HgCl + \frac{1}{2}H_2O$ (flüssig) entwickelt 53.4°,

$Ag + HCl\,(Gas) + \frac{1}{2}O = AgCl + \frac{1}{2}H_2O$ (flüssig) entwickelt 41.7°,

und in der That bilden sich, wenn Quecksilber unter lufthaltigem Salzsäuregas sich befindet, schon nach einigen Stunden merkliche Mengen Quecksilberchlorür, ebenso entsteht Silberchlorid, wenn Silber mit lufthaltiger Salzsäure in Berührung bleibt. Ebenso wirkt Essigsäure. Auch dass feuchtes Kochsalz Silber angreift und Chlorsilber bildet, beruht darauf, denn

$Ag + NaCl\,(gelöst) + \frac{1}{2}O = NaO_{\frac{1}{2}}\,(verdünnt) + AgCl = +10.6°$

Schwefelwasserstoff ist auf reines Quecksilber ohne jegliche Wirkung, aber bei Gegenwart von Luft entsteht Schwefelquecksilber. Nach Berthelot soll hier zunächst aus dem Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff Schwefel in feiner Vertheilung entstehen, der dann mit dem Quecksilber sich vereinigt. Pinner.

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Jod- und Bromwasserstoffsäure von Alb. Damoiseau (*Compt. rend.* 91, 883). Wie Oppenheim gefunden hat, bildet sich beim Erhitzen von Phosphor mit wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 160° Phosphoniumjodid. Verfasser hat durch eine Reihe von Versuchen den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären gesucht. Leitet man Jodwasserstoffgas über weissen Phosphor, so schmilzt derselbe und es entsteht Phosphorbijodid und Phosphoniumjodid (neben geringen Mengen amorphen Phosphors) nach der Gleichung $5P + 8HJ = 2PH_4J + 3PJ_3$. Auf amorphen Phosphor wirkt Jodwasserstoffgas selbst bei 100° nicht ein. Bringt man weissen Phosphor in concentrirte Jodwasserstofflösung, so scheidet sich nach mehreren Stunden Jodphosphonium und Phosphordijodid ab. Bringt man jedoch überschüssigen Phosphor in Jodwasser-

stoffsäurelösung, so wird bald durch die der Lösung entzogene Säure die Lösung so verdünnt, dass das Phosphordijodid sich in phosphorige Säure und Jodwasserstoff zersetzt, die wieder auf den Phoshor wirkt, so dass schliesslich neben phosphoriger Säure nur Phosphoniumjodid vorhanden ist, bis die Lösung verdünnt genug wird, um auch dieses zu zersetzen. Leitet man nun in die Flüssigkeit Jodwasserstoffgas, oder bringt man auch nur Jod und Phosphor abwechselnd hinein, so gesteht bald die Flüssigkeit zu einer festen Masse von phosphoriger Säure und Phosphoniumjodid. Man kann auch diese Reaktion zur Darstellung von Phosphoniumjodid benutzen, indem man in 22 Th. in der Kälte gesättigte Jodwasserstoffsäure 10 Th. Phosphor bringt, nach einigen Stunden 2 Th. Jod hinzufügt und die Masse an der Saugpumpe mit gesättigter Jodwasserstoffsäure absaugt.

Auf Bromwasserstoffsäurelösung reagirt der Phosphor nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100—120° entsteht Phosphoniumbromid, welches in den oberen Theil der Röhre sublimirt. Pinner.

Einwirkung des Chlors und der Salzsäure auf Bleichlorid von A. Ditte (*Compt. rend.* **91**, 765). Leitet man Chlor durch eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Bleichloridlösung, so scheidet sich ein Theil des Salzes aus, und beim Verdünnen der Lösung mit 20 Vol. Wasser setzt sich nach mehreren Stunden Bleisuperoxyd ab. Ebenso erhält man einen Niederschlag von Bleisuperoxyd auf Zusatz von Chlorwasser zur Bleichloridlösung. Setzt man dagegen zur Chlorbleilösung Salzsäure und einen Ueberschuss von Chlorblei und leitet nun Chlor hindurch, so beobachtet man, dass sich Chlorblei allmählich auflöst und die Flüssigkeit sich immer mehr roth färbt, bis bei einem Gehalt von 290 g Salzsäure im Liter sich 180 g Chlorblei gelöst haben. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt dann Bleisuperoxyd nieder. Desgleichen erhält man beim Behandeln mässig starker Salzsäure mit Bleisuperoxyd bei Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung eine gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser Bleisuperoxyd fallen lässt.

Diese Erscheinungen erklärt Verfasser durch die Annahme, dass sich ein durch Wasser zersetzliches Bleisuperchlorid bildet, und dass sich ein Gleichgewichtszustand herstellt zwischen dem Wasser und dem Perchlorid, welcher jedoch nur bei Gegenwart genügender Mengen Wasser bestehen kann. Denn leitet man durch eine solche gefärbte Lösung von Perchlorid zu gleicher Zeit Salzsäuregas und Chlor bei Vermeidung von Temperaturerhöhung hindurch, so bemerkt man bald ein energisches Aufbrausen von sich entwickelndem Chlor und es scheidet sich Chlorblei ab, bis bei Sättigung mit Salzsäuregas die Flüssigkeit nur noch 42 g Chlorblei auf das Liter enthält. Verfasser vergleicht diese Erscheinungen mit den analogen von Berthelot

zwischen Mangansuperoxyd und Salzsäure kennen gelehrten (*diese Berichte* XIII, 1972).

Planer.

Untersuchungen über Schwefelstickstoff von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 91, 854). Der von Fordos und Gélis entdeckte Schwefelstickstoff SN reagirt leicht ausser, wie bereits bekannt, auf Chlorschwefel, auch auf die Chloride des Phosphors, Arsens, Zinns, Titans, Siliciums. Leitet man Chlor in in 3 Vol. Chloroform suspendirten Schwefelstickstoff, so löst er sich allmählich unter Wärmeentwickelung, während die Flüssigkeit sich erst orangeroth, dann olivengrün, schliesslich braunroth färbt, und beim Erkalten scheiden sich prachtvolle grosse, hell schwefelgelbe Prismen aus, die bei Luftabschluss stark glänzend sind, aber durch die Feuchtigkeit der Luft matt werden, sich schwärzen und schliesslich sich völlig zersetzen. Ihre Zusammensetzung ist SNCl. Allmählich zersetzen sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen in Stickstoff und Schwefelchlorür, welches mit einem anderen Theil der Substanz eine stabile Doppelverbindung giebt.

Der Chlorschwefelstickstoff vereinigt sich mit Schwefelstickstoff zu einer in langen kupferrothen Nadeln krystallisirenden Verbindung $(SN)_3Cl$, welche ziemlich schwer in Chloroform löslich ist und durch die geringste Feuchtigkeit sich schwärzt. Beide Verbindungen zersetzen sich bei schnellem Erhitzen unter schwacher Explosion.

Die von Fordos und Gélis beschriebenen Verbindungen $SCl_2.SN$, $SCl_2.3SN$ und $SCl_2.2SN$ betrachtet Demarçay als $S_2Cl_2.2SNCl$, $S_2Cl_2.2(SN)_3Cl$, $S_2Cl_2.SNCl.(SN)_3Cl$ und giebt an, dass in der That das Schwefelchlorür sich leicht mit den beiden oben beschriebenen Verbindungen SNCl und $(SN)_3Cl$ vereinige.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht des Berylliums von T. S. Humpidge, (*Chem. News* 1880, 42, 261). Verfasser wägt die Gründe, welche für die verschiedenen Annahmen des Atomgewichts des Berylliums sprechen, gegen einander ab und entscheidet sich für die Zahl von Nilson und Pettersson, Be = 13.65. Experimente hat der Verfasser nicht angestellt.

Schotten.

Bemerkungen über das Atomgewicht von Glucinium oder Beryllium von S. Emerson Reynolds (*Chem. News* 42, 273). Verfasser hat nach genau beschriebener Methode aus dem Beryll das Oxyd des Berylliums, aus diesem das Chlorid und hieraus durch Reduktion mittels Natriums in der Glühhitze fast reines metallisches Beryllium dargestellt. Das specifische Gewicht desselben wurde etwas höher wie 2 gefunden, es zersetzte in der Kälte das Wasser nicht und löste sich völlig in verdünnter Salzsäure. Es zeigte keine krystallinische Struktur. Durch die Vergleichung der specifischen Wärme des Metalls mit der von 1 Atom Silber oder 1 Atom Aluminium gelangte der Verfasser zur Zahl 9.2, als dem Atomgewicht des Berylliums.

Die Verschiedenheit dieses Resultats und der von Nilson und Pettersson erhaltenen ist vielleicht darin begründet, dass letztere das Metall in krystallinischer Form erhalten hatten, in welcher Form die Elemente meist niedrigere specifische Wärme als im amorphen Zustand besitzen. Will.

Ueber Phosphorwolframsäure von Max Sprenger (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 418—432). Durch Umsetzung von reinem Ammoniumwolframiat in wässriger Lösung mit Barythydrat wurde Baryumwolframiat, aus diesem durch Zusatz von Schwefelsäure und so viel Phosphorsäure, wie gebraucht werden würde, wenn die erwartete Phosphorwolframsäure ein Analogon der Phosphormolybdänsäure wäre, eine Lösung von Phosphorwolframsäure dargestellt, aus welcher nach dem Abdampfen grosse, diamantglänzende, sehr leicht lösliche Tesseral-Octaeder anschossen. In diesen wurde die Phosphorsäure nach Finkener (*diese Berichte* XI, 1638) bestimmt, nachdem die Wolframsäure durch Gallusgerbsäure als niedere Oxydationsstufe vollkommen gefällt worden war. Die Wolframsäure wurde nach dem Glühen des durch Gerbstoff erhaltenen Niederschlags im Porcellantiegel als Wolframtrioxyd gewogen. Nach den Resultaten der so ausgeführten Analyse hatten die Krystalle der Phosphorwolframsäure die Zusammensetzung $P_2O_5 . 24WO_3 + 61H_2O$. Aus der Säure wurden folgende Salze erhalten: $BaO . P_2O_5 . 24WO_3 + 59H_2O$; $2BaO . P_2O_5 . 24WO_3 + 59H_2O$; $3BaO . P_2O_5 . 24WO_3 + 58H_2O$; $3CuO . P_2O_5 . 24WO_3 + 58H_2O$ (sämmtlich wasserlöslich); $Ag_2O . P_2O_5 . 24WO_3 + 60H_2O$ und $3Ag_2O . P_2O_5 . 24WO_3 + 58H_2O$ (in Wasser unlöslich).

Wird die Lösung der Säure mit mehr Baryt versetzt, als zur Bildung des gesättigten Salzes nöthig ist, so scheidet sich Baryumwolframat ab und die Lösung enthält dann das in Nadeln des rhombischen Systems krystallisirende Salz $7BaO . P_2O_5 . 22WO_3 + 59.5H_2O$. Mylius.

Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate von H. Schröder (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 432—460). Die Abhandlung, welche sich mit den Beziehungen der Sulfate, Chromate und Selenate zum Sterengesetz beschäftigt, eignet sich nicht für einen kurzen Auszug. Mylius.

Ueber einen grünen Granat von Val Malenco von A. Cossa (*Gazz. chim.* X, 469). Die Analyse erwies folgende Zusammensetzung des aus den Amiantbgruben bei Lanzada stammenden in Rhombendodekaëdern krystallisirten Minerals:

Kieselsäure	34.91
Eisenoxyd	31.69
Eisenoxydul	1.19
Kalk	32.18
Spuren von Alaunerde und Magnesia	
	99.97.

Mylius.

Ueber die Verbreitung der Ceritmetalle von A. Cossa (*Gazz. chim.* X, 465—466). Nachdem der Verfasser Cerium, Lantan und Didym früher bereits in der Asche der Gerste, des Tabaks, der Buche und des Weinstocks aufgefunden hatte, ist es jetzt gelungen, dieselben auch als Bestandtheile des menschlichen Körpers nachzuweisen. Schiaparelli und Perroni haben nämlich aus dem veraschten Abdampfrückstand von 600 kg Harn die Oxalate jener 3 Erden erhalten.

Mylius.

Ueber die Gegenwart von Cer in dem Steinkohlenterrain von St. Etienne von Mayençon (*Compt. rend.* 91, 669). Verfasser hat in dem Schutt verschiedener Minenbrunnen des brennenden Kohlenlagers von St. Etienne Cer aufgefunden. Dasselbe findet sich namentlich in verschiedenen Nierensteinen von Eisencarbonat. Manche dieser Nieren, welche vorzüglich das Cer enthalten, haben im Innern einen eigenthümlich aussehenden Kern von schwarzem oder grauem muscheligen Bruch, ritzen Glas, geben aber am Stahl keinen Funken.

Pinner.

Das Zink von Dieulafait (*Ann. chim. phys.* 1880, XXI, 256). Auf spectralanalytischem Wege und zwar mit Anwendung des Funkens eines Inductionsapparats hat der Verfasser festgestellt, dass das Zink in allen Gesteinen des Urgebirges und am reichlichsten in den Schiefern der Uebergangs-, Steinkohlen- und Permischen Formation vorkommt, also auch im Meer und da, wo vor Zeiten Meere gewesen sind. Bezüglich der Einzelheiten, wo und in welchen Verbindungen das Zink vorkommt, muss auf das Original verwiesen werden. Schotten.

Organische Chemie.

Untersuchungen über den Einfluss, welchen die Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether ausübt, von Menschutkin. (*Ann. chim. phys.* 20, 289). Die Abhandlung enthält eine vollständige Zusammenstellung der in diese Berichten bereits über den Gegenstand veröffentlichten Thatsachen.

Ueber die Aetherification der Mineralsäuren von A. Villiers. (*Ann. chim. phys.* 21, 72. S. *d. Berichte* XIII, 1355; 1743; 1863; 1981.)

Umwandlung des Schwefelcyanmethyls unter dem Einflusse erhöhter Temperatur, von Hofmann. (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 616—620. S. *d. Berichte* XIII, 1349.)

Ueber eine Reihe aromatischer, den Senfölen und Sulfocyanaten isomerer Basen von Hofmann (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 545—562, S. *d. Berichte* XIII, 8).

Ueber sechsfach methylirtes Benzol (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 580—584, vergl. *d. Berichte* XIII, 1729). **Zur Kenntniss des Amidophenylmerkaptans oder Sulfhydranilins** (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 562—580, vergl. *diese Berichte* XIII, 1223). **Ueber Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff** (*Berl. Akad. Ber.* 1880, 584—590. S. *diese Berichte* XIII, 1732) von Hofmann.

Untersuchung über Nicotin von Cahours und Etard (*Bull. soc. chem.* 34, 449—460) vergl. *diese Berichte* XII, 1712; XIII, 777; 1744; Laiblin, *diese Berichte* XIII, 1212).

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Nitro- und Amidobenzole von Jul. Post (*Ann Chem.* 205, 33—113). Enthält eine geordnete Zusammenstellung der von dem Verfasser allein oder mit Anderen in der im Titel angedeuteten Richtung unternommenen Untersuchungen. Die Resultate sind in den Berichten bereits mitgetheilt worden. Mylius.

Die Constitution des Benzols von Jul. Thomsen (*Ann. Chem.* 205, 133—139, s. *diese Berichte* XIII, 1321, 1806 und 1808).

Auffindung der Methylamine im käuflichen Trimethylaminchlorhydrat von J. L. Eisenberg (*Ann. Chem.* 205, 139. S. *diese Berichte* XIII, 1667).

Ueber einige Derivate des Isobutylaldehyds von A. Lipp. (*Ann. Chem.* 205, 1) ist in *diesen Berichten* (XIII, 905) bereits mitgetheilt.

Ueber die Synthese neuer Säuren der Brenztraubensäure-Reihe: Propionylameisensäure von L. Claisen und E. Moritz. (*Chem. soc.* 1880, I, 691. S. *diese Berichte* XIII, 2121.)

Die Aenderung des Molekulargewichts und das Molekularrefraktionsvermögen, zweite Folge von J. V. Janovsky (*Wien, Akad. Ber.* 1880, LXXXII, II, 147). Die neuen Versuchsreihen, welche der Verfasser angestellt hat, um den Zusammenhang des Molekulargewichts, beziehungsweise der molekularen Struktur mit dem Refraktionsvermögen zu bestimmen, bestätigen die am Ende der vorigen Arbeit (*Wien Akad. Ber.* LXXXI, 539) aufgestellten Sätze, welche jetzt folgendermassen formulirt werden: Das Refraktionsvermögen der Kohlenstoffverbindungen ist sowohl von der Anzahl, als auch von der Art der Lagerung der Atome abhängig. Isomere Sub-

stanzen zeigen ungleiche Refraktionsexponenten. Der Refraktionsexponent, somit auch das Refraktionsaequivalent der Elemente in ihren Verbindungen ist variabel und abhängig von der Qualität und Quantität der im Moleküle vorhandenen Atome. Bei homologen Reihen wechselt der Werth der Differenz der Brechungsexponenten und hängt von der Sättigungscapacität der Kohlenwasserstoffe ab. Gesättigte Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} zeigen eine positive, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} eine negative Differenz bei zunehmendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Ueber die Verschiedenheit des Brechungsvermögens eines Körpers im gelösten und ungelösten Zustand wird in einem späteren Artikel gesprochen werden.

Schotten.

Untersuchungen über Isomerie: Benzol und Dipropargyl von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 91, 781). Von beiden Verbindungen wurde die Verbrennungswärme bestimmt, um daraus die Energie bei ihrer Bildung zu berechnen, da nach Berthelot's Theorie die Verbindungen um so weniger stabil sind, je dichter die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen ist. Bei der Verbrennung des Benzols entsteht stets etwas Kohlenoxyd, bei der des Propargyls scheidet sich Kohle ab, was natürlich bei der Berechnung berücksichtigt worden ist.

Die Verbrennungswärme für Benzol 78 g beträgt 783 c,
- - - Dipropargyl - 853.6 c
so dass die Bildungswärme für Benzol ist:
C_6 (Diamant) $+ H_6 = C_6H_6$, Gas $= -12.2$ c; flüssig $= -5$ c,
C_6 (Kohle) $+ H_6 = C_6H_6$, Gas $= +5.8$ c; flüssig $= +13$ c,
für Dipropargyl:
C_6 (Diamant) $+ H_6 = C_6H_6$, Gas $= -82.8$ c,
C_6 (Kohle) $= -64.8$ c.

Das Dipropargyl polymerisirt sich leicht. Bei 6stündigem Erhitzen auf 225° verwandelt es sich in eine in Aether unlösliche Harzmasse, die beim Erhitzen sich zersetzt; bei 1stündigem Erhitzen auf 300° verkohlt es unter Erzeugung beträchtlicher Gasmengen, durch rauchende Salpetersäure wird es in heftiger Reaktion in nitrirte Harze, durch Jod in jodirte Harze übergeführt, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Schwärzung und beim Verdünnen der Lösung erhält man ein Hydrat. Bei keiner dieser Polymerisationen entsteht jedoch auch nur eine Spur Benzol.

Pinner.

Untersuchungen über die Affinitätsgrösse des Kohlenstoffs. 1) Ueber Verwandlung der Chlorkohlensäure in Ameisensäure von A. Geuther (*Ann. Chem.* 205, 223—226). Die Reduktion des Chlorkohlensäureäthers zu Ameisensäure, resp. Ameisensäureäther durch Natriumamalgam gelingt besonders gut, wenn man 10 g Chlorkohlensäure-

äthyläther, 10 g Wasser und 150 g Natriumamalgam von 3 pCt. unter häufigem Umschütteln bei möglichst niederer Temperatur auf einander wirken lässt. Auf diese Weise entstehen 51 pCt. der berechneten Menge Ameisensäure, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Ameisensäure besitzt. Es hätte hierbei möglicherweise eine andere als die gewöhnliche Ameisensäure gebildet werden können, wenn die im Chlorkohlenoxyd durch Chlor gesättigten Valenzen des Kohlenstoffs nicht gleich wären.

2) **Ueber neue Kohlensäureäther** von Br. Röse (*Ann. Chem.* 205, 227—255). Zu demselben Zwecke, zu welchem Hr. Schreiner (*diese Berichte* XIII, 2080) gemischte Kohlensäureäther darstellte, hat der Verfasser analoge Versuche angestellt, welche von denen des Hrn. Schreiner abweichende Resultate geben und zu dem entgegengesetzten Schluss führen: Dass die beiden Valenzen, welche das Chlor im Chlorkohlenoxyd binden, einander gleich sind. Die Chlorkohlensäureäther, deren sich Hr. Röse zur Darstellung gemischter Kohlensäureäther bediente, hat derselbe bis auf den Aethyläther zum ersten Mal vollkommen rein in Händen gehabt, so dass er ihre physikalischen Eigenschaften feststellen konnte. Es sind die folgenden: Chlorkohlensäuremethyläther (Siedep. 71.4° corr.; Spec. Gew. 1.236 bei 15°); Chlorkohlensäurepropyläther (Siedep. 115.2° corr.; Spec. Gew. 1,094 bei 15°); Chlorkohlensäureisobutyläther (Siedep. 128.8 corr.; Spec. Gew. 1.053 bei 15°); Chlorkohlensäureisoamyläther (Siedep. 154.3° corr.; Spec. Gew. 1.032 bei 15°). Die Zersetzbarkeit dieser Chlorkohlensäureäther nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt der bezüglichen Alkohole ab, soweit es sich um ihr Verhalten zu Wasser und zu Alkoholen handelt. — Um die gemischten Kohlensäureäther darzustellen, wurden die Chlorkohlensäureäther mit den betreffenden Alkoholen bei + 8 bis 6° im Keller 3—4 Wochen in Berührung gelassen, da sich herausgestellt hatte, dass die Alkohole mit höherem Kohlenstoffgehalt aus den gemischten Kohlensäureäthern Alkohole mit niederem Kohlenstoffgehalt bei erhöhter Temperatur auszutreiben vermögen. Die so gewonnenen Aether hatten die in folgender Tafel angegebenen Eigenschaften, wobei zu bemerken ist, dass in den Formeln der vorn stehende Alkoholrest die Stelle des Chlor im Chlorkohlensäureäther einnimmt.

Formel nach der Darstellungsweise	Siedepunkt	Spec. Gewicht bei 27°	Brechungsexponent bei 22 — 23°
$C_2H_5O.CO.OCH_3$ . .	109.2	1.002	1.3770
$CH_3O.CO.OC_2H_5$ . .	109.2	1.002	1.3772
$C_3H_7O.CO.OCH_3$ . .	130.8	0.978	1.3860
$CH_3O.CO.OC_3H_7$ . .	130.8	0.978	1.3880
$C_4H_9O.CO.OCH_3$ . .	143.6	0.951	1.3922
$CH_3O.CO.OC_4H_9$ . .	143.6	0.951	1.3923
$C_4H_9O.CO.OC_2H_5$.	160.1	0.931	1.3970
$C_2H_5O.CO.OC_4H_9$.	160.1	0.931	1.3965
$C_5H_{11}O.CO.OC_2H_5$.	182.3	0.924	1.4042
$C_2H_5O.CO.OC_5H_{11}$.	182.3	0.924	1.4053

Wie man sieht, stimmen hier die physikalischen Eigenschaften der gleich zusammengesetzten Aether vollständig miteinander überein, auch wenn sie auf entgegengesetztem Wege gewonnen sind, woraus zu schliessen ist, dass ein X-Kohlensäure-Y-Aether identisch ist mit einem Y-Kohlensäure-X-Aether, die beiden Valenzen der Gruppe CO'' demnach gleichwerthig sind. — Die Chlorkohlensäureäther benutzte der Verfasser, abgesehen von dem erörterten eigentlichen Zweck, zur Darstellung bisher wenig oder nicht bekannter einfacher Kohlensäureäther: Des Methylkohlensäureäthers (Siedep. 90.6° und 1.065 Specifisches Gew. bei 17°, worüber zu vergleichen *diese Berichte* XIII, 2081), welcher bei — 0.5° erstarrt, bei + 0.5° schmilzt und bei 22 bis 23° den Brechungsexponenten 1.3748 besitzt; des Propylkohlensäureäthers (Siedep. 168.2° corrigirt; Specifisches Gew. 0.949 bei 17°; Brechungsexponent 1.3980 bei 22—23°), des Isobutylkohlensäureäthers (Siedep. 190.3 corrigirt; Specifisches Gew. 0.919 bei 15°; Brechungsexponent 1.4048 bei 22—23°) und des Isoamylkohlensäureäthers (Siedep. 228.7 corrigirt; Specifisches Gew. 0.912 bei 15°; Brechungsexponent 1.4153 bei 22—23°).

Das Verhalten der gemischten Kohlensäureäther gegen Phosphorpentachlorid entsprach der oben erwähnten Erfahrung, dass die kohlenstoffreicheren Alkohole eine grössere Neigung besitzen, mit der Kohlensäure verbunden zu bleiben als die kohlenstoffärmeren, es bildete sich nämlich neben Phosphoroxychlorid das dem niederen Alkohole entsprechende Chlorid und der Chlorkohlensäureäther des höheren Alkohols.

Ueber Aether der vierbasischen Kohlensäure wird noch folgendes mitgetheilt (S. 249): Da die Angaben Bassets bestätigt werden konnten, dass sich bei der Darstellung des Orthokohlensäureäthers aus Alkohol, Natrium und Chlorpikrin bei Ueberschuss von Natriumalkoholat ein Theil des gebildeten Orthokohlensäureäthers zersetzt, so wurde die Darstellungsweise dahin verbessert, dass unter beständigem Umschütteln zu einer alkoholischen Lösung von Chlorpikrin, welches stets im Ueberschuss blieb, die Lösung des Alkoholats gegeben wurde. Die hierdurch erreichte Ausbeute an Orthokohlensäureäther betrug 30 pCt. der berechneten Menge. Auf gleiche Weise konnte Orthokohlensäurepropyläther, $C.(OC_3H_7)_4$, (Siedep. 224.2° corrigirt; Specifisches Gew. 0.911 bei 8°), und Orthokohlensäureisobutyläthers (Siedep. 244.9° corrigirt; Specifisches Gew. 0.900 bei 8°) dargestellt werden. Die Darstellung des Orthokohlensäuremethyläthers dagegen gelang nicht. Mylius.

Ueber Paraoxyphenol und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole von A. Hantzsch (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 460—476). Während Paradiazoanisol beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung in Hydrochinon und Methylalkohol zerfällt, wird aus Paradiazophenetolsulfat beim Kochen mit schwefelsaurem Wasser Paraoxyphenetol (Hydrochinonmonoäthyläther) gebildet. Dasselbe bildet breite, sehr dünne, atlasglänzende Blätter von 66° Schmelzpunkt und 247° Siedepunkt, welche sich merklich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen und mit Wasserdämpfen nicht sehr flüchtig sind. Es zerfällt schon beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in Hydrochinon und Alkohol. In kalischer Lösung mit Chloroform erwärmt, liefert es 40 bis 45 pCt. der theoretischen Menge an Aethylparaoxysalicylaldehyd, $C_6H_3.OH.CHO.OC_2H_5$, kurze, dicke, fast rechtwinklige, gelbe Prismen mit schiefer Endfläche von 51,5° Schmelzpunkt und 230° Siedepunkt, welche von Wasser kaum, von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst und mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt werden. Dieser Aldehyd ist ganz geruchlos. Der Aethylparaoxysalicylaldehyd giebt bei der Behandlung mit Säuren das Aethyl nicht ab, im Gegensatz zum Paraoxyphenetol. Sein Acetylprodukt, $C_6H_3.CHO.OC_2H_5.O_2C_2H_3$, schmilzt bei 69°, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 285° und giebt ebensowenig wie seine Muttersubstanz das Aethyl ab, wahrscheinlich wegen der mit Säuren sehr leicht eintretenden Abspaltung von Essigsäure. — Der Diäthylparaoxysalicylaldehyd entsteht sehr leicht, wenn Aethylparaoxysalicylaldehyd mit alkoholischer Kalilauge erwärmt wird. Er bildet feine, strahlig gruppirte weisse Nadeln, schmilzt bei 60° und siedet bei 280—285°. Alle drei Aldehyde sind gegen oxydirende Einflüsse sehr stabil. Selbst Salpetersäure oxydirt den Diäthylparaoxysalicylaldehyd

nicht, sondern verwandelt ihn in Mononitrodiäthylparaoxysalicylaldehyd, gelbe, sehr spröde, bei 129—130° schmelzende, unzersetzt nicht flüchtige Nadeln, welche sich in heissem Wasser leichter lösen als die bisher beschriebenen Aldehyde. — Durch Natriumamalgam wird der Monoäthylparaoxysalicylaldehyd zu Aethylparaoxysaligenin, $C_6H_3.OH.OC_2H_5.CH_2OH$, reducirt. Dasselbe stellt grosse, dicke Tafeln von rhombischem Querschnitt dar, welche bei 83.5° schmelzen und durch längeres Erwärmen auf 100°, sowie durch Berührung mit Säuren dem Saligenin ähnlich verharzen. — Der Diäthylparaoxysalicylaldehyd wird durch Natriumamalgam nicht angegriffen, der Acetylmonäthylaldehyd erst, nachdem das Acetyl durch das gebildete Alkali abgetrennt worden ist. Mylius.

Notiz über die Oxydation des Paraxylenolmethyläthers von F. Canzoneri (*Gazz. chim.* X, 516—517). Durch Kochen von Paraxylenolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure wurde ein schwer trennbares Säuregemenge erhalten, aus welchem zwei Körper isolirt werden konnten. Der eine, bei 172—174° schmelzende, ist wahrscheinlich Oxymethylnitrotoluylsäure, welche bei 173—175° schmilzt (S. *diese Berichte* XII. 2368), der andere vom Schmelzpunkt 156—160° scheint die bei 156° schmelzende Oxymethyltoluylsäure (*diese Berichte* XI, 1587) zu sein. Mylius.

Ueber das Acetyl-α-Naphtol von G. Tassinari (*Gazz. chim.* X, 491). Das Acetyl α-Naphtol wird, wenn man zu seiner Darstellung Essigsäureanhydrid und Natriumacetat verwendet, in Form grosser, bei 49° schmelzender Krystalle erhalten, während Schaeffer (*diese Berichte* II, 131) diese Verbindung als nicht krystallisirbar beschreibt. Mylius.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure in ihren Verbindungen mit Aminen von Louis Jul. Eisenberg (*Liebigs Ann.* 205, 265). Die in diesen Ber. (XII, 2234) angekündigte Untersuchung über einige Ferrocyanate von Aminbasen ist jetzt ausführlich mitgetheilt. Verfasser hat gefunden, dass diese Ferrocyanate, auf deren meist grosse Löslichkeit in Wasser und leichte Zersetzbarkeit durch dasselbe von anderen Forschern aufmerksam gemacht worden ist, so dass ihre Reindarstellung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft scheint, in Alkohol und Aether weit weniger löslich sind und beim Kochen mit diesem Lösungsmittel sich wenig oder garnicht zersetzen.

Saures ferrocyanwasserstoffsaures Dimethylanilin, $[C_6H_5N(CH_3)_2]_2.H_4FeCy_6$, bereits von Fischer beschrieben, enthält $2H_2O$. Der in salzsaurer Lösung von Dimethylanilin durch Ferrocyankalium erhaltene Niederschlag wird erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und lässt sich bequem trocknen. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, zersetzbar durch heisses Wasser, unlöslich in Alkohol und durch Kochen damit nicht zersetzbar.

Das neutrale Anilinsalz $(C_6H_5NH_2)_4H_4FeCy_6$ wurde aus Ferrocyanwasserstoffsäure und überschüssigem Anilin, beide in alkoholischer Lösung, als weisser Niederschlag erhalten, bildet weisse, perlmutterglänzende Krystalle, die schon nach zwölfstündigem Aufbewahren einen gelblichen Stich annahmen, sich sehr leicht in Wasser lösen, durch heisses Wasser zersetzt werden, unlöslich sind in Weingeist und Aether und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich zersetzen.

Das saure Anilinsalz, $(C_6H_5NH_2)_2H_4FeCy_6$, in derselben Weise aber unter Anwendung überschüssiger Säure dargestellt, ist ein weisser Niederschlag. Ferner wurden wie das Anilinsalz gewonnen: das neutrale Metatoluidinsalz $(C_7H_9NH_2)_4 . H_4FeCy_6$, das neutrale Orthotoluidinsalz, $(C_7H_9N)_4 . H_4FeCy_6$ und das Xylidinsalz, $(C_8H_{11}N)_4 . H_4FeCy_6$. Acetamid und Ferrocyanwasserstoffsäure geben einen weissen Niederschlag, welcher jedoch nichts Anderes als Ammoniumferrocyanat ist. Pinner.

Ueber die Bildung von Chloroform aus Alkohol und Chlorkalk von A. Béchamp (*Compt. rend.* 91, 771). Verfasser hat das Gas, welches sich bei der gebräuchlichen Darstellung des Chloroforms in dem Augenblick, wo die Masse sich aufbläht, entwickelt, als aus reinem Sauerstoff bestehend gefunden. Um über die Ursache dieser Sauerstoffentwickelung Aufschluss zu erhalten, wurden verschiedene Versuche angestellt, welche ergaben, dass reiner Chlorkalk beim Erwärmen mit Wasser, sobald die Masse in's Kochen geräth, Sauerstoff entwickelt und dass auch bei der Chloroformdarstellung erst, nachdem das Chloroform überdestillirt ist, und die Temperatur bis zum Kochpunkt des Wassers gestiegen ist, die Entwickelung des Sauerstoffs beginnt. Pinner.

Vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ von A. Bauer und M. Gröger (*Wien. Akad. Ber.* 1880, LXXXII, II, 164). Monochlorkorksäure liefert mit Cyankaliumlösung und nachher mit Aetzkali behandelt, eine gut krystallisirende Säure von der Formel $C_6H_{11} . (COOH)_3$. Sie steht zu der Korksäure in derselben Beziehung, wie die homologe Tricarballylsäure zu den Brenzweinsäuren. Schotten.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer III Lutidin von H. Weidel und J. Herzig (*Wien. Akad. Ber.* 1879, LXXX, II, 821). Bei der Oxydation des zwischen 150 und 170° destillirenden Oels mit dem sechsfachen Gewicht Kaliumpermanganat in einer auf 60—70° erwärmten, ca. 7procentigen Lösung entstehen vier Säuren. Die durch ihr schwerlösliches Bleisalz ausgezeichnete Isocinchomeronsäure, $C_7H_5NO_4$, krystallisirt in mikroskopischen Blättchen und aus heissen Lösungen mit 1, aus kalten bei langsamem Verdunsten mit 1½ Mol. aq. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol; schwer löslich in reinem heissen Wasser,

leicht aber, wenn demselben einige Tropfen einer Mineralsäure zugefügt sind. Beim Erhitzen der Säure sublimirt ein Theil unzersetzt; der Schmelzpunkt liegt bei 236°. Mit den Metalloxyden verbindet sie sich zu meist gut krystallisirenden Salzen. Lösungen der Säure oder ihrer Salze färben sich mit Eisenoxydulsalzen röthlich-gelb und scheiden nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab. Die Säure ist trotz scheinbarer Unterschiede identisch mit der Pyridindicarbonsäure von Devar (*Zeitschr. f. Chem.* 1871, 116) und der β-Säure von Ramsay (*Jahresber.* 1877, 436 und 1878, 438). Mit Kalk destillirt, liefert sie fast die berechnete Menge Pyridin; für sich über den Schmelzpunkt erhitzt, neben wenig Pyridin, die bei 228° schmelzende Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2$.

Die zugleich mit der eben beschriebenen Säure durch Bleicarbonat gefällte isomere Lutidinsäure ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich; ziemlich leicht in kaltem Wasser; fast unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Schmelzpunkt 219.3° uncorr. Mit Eisensulfatlösung färbt sich die Säure, auch in starker Verdünnung blutroth; nach einiger Zeit scheidet sich ein braunrother Niederschlag aus. Die Salze der Lutidinsäure krystallisiren weniger gut, als die der isomeren Isocinchomeronsäure. Bei der Destillation mit Kalk entsteht fast die berechnete Menge Pyridin. Für sich erhitzt, geht die Lutidinsäure unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure in die von Skraup (*diese Ber.* XII, 2333) beschriebene γ-Pyridinmonocarbonsäure über. Letztere, vom Verfasser Isonicotinsäure genannte Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen farblosen Nadeln, ohne Krystallwasser. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen; im zugeschmolzenen Rohr schmilzt sie bei 309.5°. Das Silbersalz scheidet sich aus kalten Lösungen gallertartig, beim Erkalten heisser Lösungen als Krystallpulver aus. Bleizucker und Bleiessig erzeugen keinen Niederschlag, Kupferacetat einen grünen, krystallinischen. Aus einer Lösung der Säure in mässig concentrirter Salzsäure fällt beim Verdunsten die Verbindung $C_6H_5NO_2 . HCl$ in glänzenden monoklinen Säulen. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit 1 Mol. aq.

Die Bildung zweier isomerer Dicarbonpyridinsäuren beweist die Existenz zweier isomerer Lutidine oder Dimethylpyridine in dem zwischen 150 und 170° siedenden Oel.

Das Filtrat von den unlöslichen Bleisalzen der Dicarbonsäuren enthält die Salze der Nicotinsäure und der Isonicotinsäure. Diese Säuren sind aus den Lutidinen wahrscheinlich unter Abspaltung von Ameisensäure entstanden. In der That wurde die Bildung der letzteren bei der Oxydation constatirt. Die Säuren werden durch heissen Alkohol getrennt, in welchem sich die Isonicotinsäure nur sehr schwierig löst.

— Die Ausbeute an Isocinchomeronsäure betrug 28 pCt., an Lutidinsäure 32 pCt., an Nicotin- und Isonicotinsäure zusammen 15 pCt. Von einer Säure (Schmelzpunkt 269°), deren Analyse zu der Formel $C_5H_3N\left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$ führte, wurden nur ganz geringe Mengen gefunden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Diparatolylguanidin von A. G. Perkin (*Chem. soc.* 1880, I, 696). Wenn man das aus Chlorcyan und Paratoluidin bereitete Guanidin in kleinen Portionen in Salpetersäure vom specifischen Gew. 1.5 bringt, so bildet sich vorwiegend Dinitroparatolylguanidin, welches in der Form seines schwerlöslichen, salpetersauren Salzes von dem gleichzeitig entstehenden, noch nicht näher untersuchten Trinitroprodukt getrennt wird. Das Dinitroprodukt krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen *orangerothen Prismen*, Schmelzpunkt 197°. — Fügt man Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 zu dem in Alkohol suspendirten Paratolylguanidin, so findet zuerst eine heftige Reaktion zwischen dem Alkohol und der Säure statt, dann eine zweite, in welcher ein gelber, krystallinischer Körper ausgeschieden wird; es ist Dinitroparatolylharnstoff (Schmelzpunkt 233°). Durch Reduktion desselben entsteht der Harnstoff des Paratolylendiamins. Ammoniak fällt letzteren aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes in Gestalt feiner Nadeln. Er ist sehr elektrisch; bei hoher Temperatur zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen. Das salzsaure Salz enthält 2 Mol. Salzsäure; ein Platindoppelsalz ist nicht leicht rein darzustellen. Schotten.

Die Wirkung hoher Temperatur auf ein Gemisch der Dämpfe von Benzol und Toluol. Zwei neue Methylendiphenylene, von Th. Carnelley (*Chem. soc.* 1880, I, 701). Nach zehnmaligem Durchleiten der Dämpfe der unterhalb 120° siedenden Antheile durch ein zur Rothglut erhitztes eisernes Rohr waren 32 pCt. in Körper umgesetzt, die zwischen 120° und 440° destillirten. Es waren dies: Diphenyl, ca. 34 pCt., Paratolylphenyl, ca. 16 pCt., Orthoparaditolyl, Siedep. 272—280°, ca. 7 pCt., wenig Naphtalin, γ-Methylendiphenylen. Letzteres krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Platten und Prismen, Schmelzp. 118, Siedep. 295°. Das Pikrat krystallisirt in glänzenden, blutrothen Nadeln, Schmelzp. 79—81°. Das Chinon bildet goldgelbe, bei 280° schmelzende sublimirbare Nadeln. Das Bibromid krystallisirt in Nadeln oder Octaëdern, Schmelzp. 162°. — Isomer mit diesem Methylendiphenylen, wahrscheinlich der Dimetamodification, ist das gleichfalls in dieser Reaktion entstehende δ- oder Diparamethylendiphenylen, Schmelzp. 208°, Siedep. gegen 320. Sein Chinon schmilzt bei 288° zu einem orangelben, fluorescirenden Oel. Das Diparaprodukt ist wohl identisch mit Linnemanns Benzhydrolen (*Ann. Chem.* **188**, 1). Keins der neuen Methylendiphenylene ist

identisch, weder mit dem von Gräbe und von Fittig erhaltenen, noch mit dem von Berthelot und von Barbier untersuchten sogenannten Fluoren. — Weitere Reaktionsprodukte sind Phenanthren, Anthracen, Paradiphenylbenzol, identisch mit demjenigen von Riese (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 172) und dem von Schulz (*diese Ber.* VII, 1365); ein Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{28}$, der ein krystallisirtes, bei 180° schmelzendes Chinon liefert, andere, noch nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe und oberhalb 427° siedende harzige Produkte, aus denen kein definirter Körper isolirt werden konnte. Schotten.

Darstellung der Glycolsäure aus Zucker von Heinr. Kiliani (*Ann. Chem.* 205, 191). Levulose und Dextrose werden schon in der Kälte durch Silberoxyd zu Glycolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt und zwar entsteht aus Levulose mehr Glycolsäure wie aus Dextrose und die Ausbeute an Glycolsäure wird vermehrt, wenn man gleich kohlensauren Kalk zusetzt. Es wird daher, um schnell kleine Mengen von Glycolsäure zu erhalten, folgende Vorschrift gegeben. 1 Th. Rohrzucker wird mit 20 Th. 2 proc. Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernt und das Filtrat zu der feuchten Mischung von 2 Th. kohlensaurem Kalk und aus 10 Th. Höllenstein bereitetem Silberoxyd gesetzt. Nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung erwärmt man einige Zeit auf 50° und dampft das silberfreie Filtrat ein. Aus 8.5 g Rohrzucker wurden 2.5 g glycolsaurer Kalk erhalten. Pinner.

Versuche zur Oxydation stickstoffhaltiger methylirter Benzolabkömmlinge von A. Brückner (*Ann. Chem.* 205, 113—132, vgl. Stoddart, *diese Berichte* XI, 293). Aus käuflichem Xylol dargestelltes und bei 215—220° siedendes Xylidin wurde mit Paratoluylchorid in Toluylxylidin, $C_6H_4 . CH_3 . CO NH C_6H_3 (CH_3)_2$, (bei 139° schmelzende Nadeln) übergeführt, dasselbe nitrirt und das bei 245° schmelzende Toluylnitroxylidin mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es entstand hierbei eine Anhydrobase, Anhydrotoluyldiamidoxylol, $C_{16}H_{16}N_2$, welches bei 217° schmilzt und dessen Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat in Alkohol leichter löslich sind wie in Wasser. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt liefert es in kleiner Menge eine in Weingeist lösliche Säure.

Benzoylparatoluidin (Schmp. 155°) lässt sich durch allmählichen Zusatz von Chromsäure in essigsaurer Lösung zu Benzoylparamidobenzoësäure, $C_6H_4 (NHC_7H_5O) . CO_2H$, oxydiren, welche aus Weingeist in bei 278° schmelzenden Nadelsternen krystallisirt und sehr leicht lösliche Alkalisalze, fast unlösliche Erdalkalisalze bildet.

Benzoylorthotoluidin (Schmp. 142°) lässt sich durch Kaliumpermanganat zu Benzoylorthoamidobenzoësäure oxydiren, welche bei 182° schmilzt und identisch ist mit der aus Anthranilsäure und Benzoylchlorid zu erhaltenden Säure. Analysirt wurden das Natrium-

salz $C_{14}H_{10}NO_3Na + 4H_2O$, das Baryumsalz ($3H_2O$), das Calciumsalz ($3H_2O$) und das Magnesiumsalz ($4H_2O$). Letztere drei Salze sind wenig löslich.

Das Tolylsäureanilid liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Terephtalsäure. Pinner.

Ueber die Oxydation des Mannits von J. A. Pabst (*Compt. rend.* 91, 728). Um über die Constitution des Mannits Aufschluss zu erhalten, namentlich darüber, ob derselbe sich vom normalen Hexan (Sdp. 69—70°) herleitet oder nicht, da nach Versuchen von Bouchardat bei der Reduktion des Mannits ein bei 58—62° siedendes Hexan erhalten wird, wurde der Mannit in verdünnter alkalischer Lösung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt (40 g Mannit und 100 g Kaliumcarbonat in 1 L Wasser mit 120 g $KMnO_4$ in 3 L Wasser). Nach Beendigung der unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich gehenden Oxydation wurde das Filtrat mit Essigsäure übersättigt, einige Kubikcentimeter Calciumacetatlösung hinzugesetzt, um geringe Mengen von Oxalsäure und Weinsäure zu fällen und die Lösung dann mit überschüssigem Calciumacetat gefällt. Der Niederschlag ist in Wasser, Essigsäure, Kalilauge unlöslich und $(C_6H_5O_9)_2Ca_3$ zusammengesetzt. Aus dem Kalksalz wurde das Ammoniumsalz dargestellt und analysirt. Die freie Säure aus dem Bleisalz zu gewinnen gelingt nicht, da sie sich unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Aus der Tribasicität der Säure schliesst Verfasser auf die Anwesenheit von Seitenketten im Mannit und schreibt dem Mannit die Constitution $CH_2OH.CHOH.CHOH.COH\ (CH_2OH)_2$, der aus demselben entstehenden Säure, welche Dioxyisocitronensäure genannt wird, die Constitution $CO_2H.CHOH.CHOH.COH\ (CO_2H)_2$ zu.

Pinner.

Ueber Cinchonidin und Homocinchonidin von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 194). Herr Hesse beschreibt genauer die Trennung dieser beiden, im käuflichen Cinchonidinsulfat neben Chininsulfat vorkommenden Alkaloïde von einander. Zunächst wird eine Probe mit überschüssigem Seignettesalz und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Erfolgt Trübung, so muss die Gesammtmenge des Sulfats erst in das fast unlösliche Tartrat übergeführt werden, anderenfalls wird sogleich das Sulfat in verdünnter Lösung mit Ammoniak ausgefällt, das Basengemenge nach dem Trocknen aus kochendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, wobei das Chinin in den Mutterlaugen bleibt, die Krystalle in 25 Th. kochendem Wasser gelöst und die Lösung, sobald sie bis 35° erkaltet ist, abfiltrirt. Es scheidet sich Cinchonidinsalz aus, welches nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein ist. Das Cinchonidin ist rein, wenn es in saurer schwefelsaurer Lösung nicht fluorescirt, bei 199—200° (uncorr.) schmilzt und wenn sein Sulfat aus 50 Th. Wasser beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisirt. Die Zu-

sammensetzung der Base nimmt jetzt auch Hesse (wie Skraup) auf Grund neuer Analysen namentlich von Salzen der Base zu $C_{19}H_{22}N_2O$ an. Das Cinchonidin schmilzt bei 199—200° und löst sich bei 15° in 188 Th. Aether und bei 13° in 16.3 Th. 97 proc. Weingeist. Analysirt wurden das Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$, welches in derben octaëdrischen Krystallen anschiesst, das Platindoppelsalz $C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6$, das Sulfat, welches aus Wasser mit $6H_2O$ sich ausscheidet, und an trockener Luft $4H_2O$ verliert, zuweilen jedoch ebenfalls mit $6H_2O$ krystallisirt, aber an der Luft nur $1\,H_2O$ abgiebt und sogar mit $3H_2O$ krystallisiren kann, das chinasaure Salz, welches wasserfreie glänzende Nadeln bildet und das salicylsaure Salz, welches gleichfalls wasserfrei krystallisirt.

Homocinchonidin kommt in den Chinarinden nur in sehr geringer Menge vor. Sein Sulfat ist in der Mutterlauge nach Abscheidung des Cinchonidinsulfats enthalten, scheidet sich beim weiteren Abkühlen derselben gallertartig aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 20 Th. Wasser, wobei die Lösung filtrirt wird, sobald ihre Temperatur auf 35° gesunken ist, gereinigt. Es ist rein, wenn das Sulfat sich nicht in glänzenden Prismen, sondern in mattweissen Nadeln ausscheidet. Die freie Base krystallisirt aus Weingeist in Blättchen oder Prismen, schmilzt bei 205—206° (uncorr.), besitzt in saurer schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz und giebt mit Chlor und Ammoniak keine Färbung, das Chlorhydrat krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung mit $2H_2O$, sonst mit $1H_2O$, das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6 + H_2O$, ist ein orangefarbenes Krystallpulver, das Jodhydrat bildet farblose, in Jodkaliumlösung unlösliche Prismen, das Sulfocyanat wasserfreie Nadelbüschel, das Nitrat kurze Prismen mit $1H_2O$, das Tartrat enthält $2H_2O$ und löst sich bei 10° in 1280 Th. Wasser, das Hyposulfit enthält $2H_2O$ und ist bei 13° in 199 Th. Wasser löslich. Das Sulfat bildet gewöhnlich so dünne Nadeln, dass die Masse gallertartig erscheint. Es enthält $6H_2O$, verliert indess sehr leicht all sein Krystallwasser. Mit Phenol vereinigt es sich zu einer in glänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_6O.SO_3 + 5H_2O$. Das saure Sulfat bildet farblose Prismen, das chinasaure Salz mattweise Nadeln. Planer.

Ueber Chinchonin von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 211). Durch eine Reihe von Analysen wird die von Skraup aufgestellte Formel des Cinchonins $C_{19}H_{22}N_2O$ bestätigt. Das neutrale Chlorhydrat giebt mit möglichst neutralem Platinchlorid das basische Platinsalz $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$ als gelben flockigen Niederschlag. Planer.

Ueber Inulin von Heinr. Kiliani (*Ann. Chem.* 205, 145—190). Nach eingehender Besprechung der Literatur über Inulin und der

Darstellung dieses Kohlehydrats, welche durch Ausfrierenlassen seiner Lösung bewirkt wurde, ist das Drehungsvermögen desselben bestimmt und übereinstimmend mit Lescoeur und Morelle zu $-36^0\,40'$ für D gefunden worden. Die Analyse der Substanz, welche nicht völlig von stickstoffhaltigen Substanzen und Aschebestandtheilen befreit werden konnte (es wurden gefunden $N = 0.1$, 0.07 pCt., Asche 0.03, 0.05 pCt.), ergab sich die Zusammensetzung des bei 100^0 getrockneten Inulins zu $C_{36}H_{62}O_{21}$. Durch Kochen mit Wasser wird das Inulin nicht in Levulose übergeführt, wohl aber durch 40stündiges Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100^0. Das Rotationsvermögen der aus Inulin dargestellten Levulose wurde $[\alpha]_D = 93.7^0$ bei 14^0 gefunden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert das Inulin nicht wie V. Rose angiebt, Aepfelsäure, Oxalsäure und Essigsäure, sondern Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure und Glycolsäure, aber, wie bereits von früheren Forschern angegeben ist, weder Zuckersäure noch Schleimsäure. Durch die Einwirkung von Brom und Silberoxyd entstand keine Gluconsäure, wie aus Dextrose, sondern neben Oxalsäure und einer geringen Menge Bromoform nur Glycolsäure. (Schon Hlasiwetz hat constatirt, dass die Levulose, in welche sich das Inulin bei dieser Reaktion zunächst umwandelt, durch Chlor und Silberoxyd keine Gluconsäure, sondern Glycolsäure liefert.) Dextrose giebt bei der Behandlung mit Brom und Silberoxyd schon in der Kälte Gluconsäure, so dass die Reaktion nach Kiliani in dem Sinne verläuft: $C_6H_{12}O_6 + H_2O + Br_2 = C_6H_{12}O_7 + 2HBr$. Bei der Destillation von Inulin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhält man eine geringe Quantität eines jodhaltigen Oels, das nicht in reinem Zustande gewonnen werden kann. Ebenso verhält sich Levulose. — Reines Inulin reducirt nicht Fehling'sche Lösung, ebenso wenig Platinchlorid und Quecksilberchlorid, wohl aber ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid. — Durch Natriumamalgam wird es nicht reducirt. Bei 30stündigem Erhitzen mit 3 Th. Barythydrat und 6 Th. Wasser auf 180^0 liefert es beträchtliche Mengen Gährungsmilchsäure. — Durch Invertin wird es nicht in Levulose übergeführt. Pinner.

Ueber das Waldivin von Ch. Tanret (*Compt. rend.* 91, 886). Verfasser hat aus den sehr bitteren Früchten der in Columbien wachsenden Simaba Waldivia den Bitterstoff isolirt und Waldivin genannt. Die fein gepulverten Früchte wurden mit Weingeist erschöpft, der Weingeist abdestillirt, der noch heisse Rückstand mit einer grossen Menge Chloroform geschüttelt, die Chloroformlösung zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt aus kochendem Wasser mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute wechselt zwischen 0.1 und 0.8 pCt. — Das Waldivin besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in hexagonalen, in Doppelpyramiden endenden Prismen, wird bei 110^0 wasserfrei, schmilzt unter

Färbung bei 230°, zersetzt sich in höherer Temperatur, besitzt kein Rotationsvermögen, ist wenig (in 600 Th.) in kaltem, in 30 Theile kochendem Wasser, leichter in salz- und säurehaltigem Wasser, in 60 Th. 70 proc. Weingeist, doch erst in 190 Th. absolutem Weingeist, reichlich in Chloroform löslich, unlöslich in Aether. Seine wässerige Lösung schäumt stark beim Umschütteln. Es ist ausserordentlich bitter, fällt Tanninlösung und ammoniakalische Bleizuckerlösung. In Schwefelsäure und Salpetersäure ist es ohne Zersetzung löslich. Durch Alkalien wird es leicht verändert. Durch Kali- und Natronlauge verliert es augenblicklich seine Bitterkeit, weniger schnell durch Ammoniak und durch Alkalicarbonate, noch langsamer durch die Bicarbonate. Dabei wird die Lösung gelb (auf Zusatz von Säuren wieder farblos), reducirt Fehling'sche Lösung und dreht die Polarisationsebene nach links.

Schliesslich bemerkt Verfasser, dass das von Levy 1851 aus Simaba Cedron isolirte Cedrin, welches später Cloëz nicht erhalten konnte, wahrscheinlich identisch mit Waldivin sei, da die Früchte von Simaba Cedron häufig mit denen von Simaba Waldivia vermischt würden. Pinner.

Ueber Phytolaccinsäure von A. Terreil (*Compt. rend.* 91, 856). Verfasser hat in den Beeren von Phytolacca Kaempferi, in geringerer Menge in Phytolacca decandra, das saure Kaliumsalz einer neuen Säure, der Phytolaccinsäure, aufgefunden. Die Beeren werden mit 40—50 proc. Weingeist ausgezogen, der in gelinder Wärme bis fast zur Trockne verdampfte Auszug in 90 proc. Weingeist gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, aus der Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure durch Bleizucker färbende Verunreinigungen niedergeschlagen, dann durch Bleiessig aus dem Filtrat die Säure gefällt. Aus dem Bleisalz wird dann die Säure durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Die Säure ist ein unkrystallisirbares, durchscheinendes, gelbbraunes, nicht zerfliessliches Gummi, sehr leicht in Wasser und starkem Alkohol, wenig in Aether löslich, reagirt stark sauer und zeigt die charakteristische Eigenschaft, in wässeriger Lösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erhitzen zu gelatiniren. Diese gallertartige Säure ist in Alkalien und in Ammoniak leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gallertartig niedergeschlagen. Die Phytolaccinsäure reducirt beim Erhitzen Silbernitrat. In ammoniakalischer Lösung giebt sie mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag. Analysen sind aus Mangel am Material nicht ausgeführt worden. Pinner.

Ueber die Zusammensetzung des kaukasischen Petroleums von P. Schützenberger und N. Jonine (*Compt. rend.* 91, 823). Verfasser haben übereinstimmend mit den Untersuchungen von Beilstein und Kurbatow (*diese Berichte* XIII, 1818) gefunden, dass das

kaukasische Petroleum hauptsächlich aus reducirten Benzolkohlenwasserstoffen, C_nH_{2n}, besteht und zwar sowohl die leichtest als die schwerst flüchtigen Antheile. Sie schlagen für diese Kohlenwasserstoffklasse, welche gegen Brom, Schwefelsäure und Salpetersäure inaktiv sind, den Namen Paraffene vor. In dunkler Rothgluth verwandeln sie sich zum Theil in Produkte, welche sich energisch mit Brom vereinigen und durch concentrirte Schwefelsäure verharzt werden. Mit Chlor liefern sie bei Gegenwart von Jod gechlorte Produkte, selbst welche im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirbar sind und durch weingeistige Kalilauge oder Kaliumacetat schon in der Kälte in Humussubstanzen übergeführt werden. Pinner.

Ueber Bleiglyceride und die quantitative Bestimmung des Glycerins von Th. Morawski (*Journ. pr. Chem.* (2) **22**, 401—418). Die Untersuchung über den Glycerinkitt (*Dingl. Journ.* **235**, 213) hatte zur Kenntniss eines krystallisirbaren Bleiglycerids, $C_3H_6PbO_3$, geführt. Die Existenz dieser Verbindung wird namentlich dadurch bewiesen, dass Glycerin und Bleioxyd, zu gleich viel Molekülen auf 130—140° erhitzt, so viel an Gewicht verlieren wie der Wasserabgabe nach folgender Gleichung entspricht:

$$C_3H_8O_3 + PbO = C_3H_6PbO_3 + H_2O.$$

In Nadeln krystallisirt kann dasselbe erhalten werden, wenn man 22 g Bleizucker in 250 g Wasser löst, 20 g Glycerin und 15 g Kalihydrat zu der heissen Flüssigkeit setzt, sogleich filtrirt und das Filtrat 2 Tage stehen lässt.

Eine zweite Verbindung von Glycerin mit Bleioxyd, Sesquiplumboglycerid, $(C_3H_6O_3)_2Pb_3$, entsteht, wenn man heissen Bleiessig mit Glycerin und hierauf mit einer Lösung von Bleioxydkali versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht; ferner wenn die klare Lösung von 45 g Bleizucker und 25 g Bleioxyd in 300 g Wasser mit 20 g Glycerin und einer alkoholischen Lösung von 15 g Aetzkali versetzt wird. Die Verbindung lässt sich wie das Monoglycerid durch Kochen mit Wasser in Bleioxyd und Glycerin spalten. — Mischt man die heisse Lösung von 45 g Bleizucker, 15 g Bleioxyd und 15 g Glycerin in 300 g Wasser mit 15 g in Alkohol gelöstem Kalihydrat, filtrirt vom entstandenen Niederschlag ab und dampft unter Entfernung der sich bildenden krystallinischen Krusten ein, so scheidet sich schliesslich zäh amorphes, in der Kälte harzartig starres, in Wasser und Alkohol unlösliches Pentaplumbotetraglycerid, $C_{12}H_{24}O_{13}Pb_5$, aus. — Werden 25 g Bleinitrat (1 Mol.) 250 g Wasser und 30 g Glycerin (4 Mol.) erhitzt und mit 2.57 g Ammoniak (2 Mol.) vermischt, so scheidet sich beim Erkalten Plumbonitratoglycerid, $C_3H_5O_3 . Pb . PbNO_3$, in Krusten aus. Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen einer mit Glycerin (20 g) versetzten Bleinitratlösung (10 g : 200) mit Bleioxyd (15 g). Durch kochendes Wasser wird unter Abscheidung

weniger Flocken das Plumbonitratoglycerid gelöst, indem sich Pentaplumbotrinitrat, $Pb_5N_3H_5O_{15}$, bildet, welches sich beim Erkalten als prismatische Krystalle abscheidet. (Quantitative Bestimmung des Glycerins siehe unter Analytische Chemie.) Mylius.

Ueber die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die Nitrile von P. Spica (*Gazz. chim.* X, 515—516). Aus einer über obigen Gegenstand im Gange befindlichen Arbeit wird vorläufig mitgetheilt, dass die Reduktion von Benzonitril durch Zink und Salzsäure kein so einfacher Process ist, wie man bisher angenommen hat, dass dabei vielmehr unter Ammoniakabspaltung Mono-, Di- und Tribenzylamin entstehen. Mylius.

Ueber die beiden isomeren Metasantonine von S. Cannizzaro und G. Carnelutti (*Gazz. chim.* X, 461—465). Bisher konnten die beiden Metasantonine (siehe *diese Berichte* XI, 2031) nur in kleiner Menge aus Santonsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhalten werden. Jetzt ist es gelungen dieselben in beliebiger Menge aus dem Parasantonid (s. *diese Berichte* XI, 2031) zu gewinnen. Zu diesem Zwecke werden 10 g Parasantonid, 70 g Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und 10 g rother Phosphor 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, durch Wasserdampf von einem öligen flüchtigen Nebenprodukt befreit, auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Durch langsames Verdunsten des Aetherauszuges werden die Krystalle der beiden Metasantonine erhalten, welche wie früher durch Auslesen von einander getrennt werden müssen. Die Schmelzpunkte sind wie früher bei 136 und 160.5° gefunden worden. Beide liefern ausser den Monobromderivaten Bibromderivate, $C_{15}H_{16}Br_2O_3$, von welchen das, dem Metasantonin von 160,5° Schmelzpunkt entsprechende bei 184°, dasjenige des Metasantonins von 136° Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 186° schmilzt. Mylius.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Santonsäure von S. Cannizzaro und G. Carnelutti (*Gazz. chim.* X, 459—460). Santonsäure in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler erwärmt giebt einen nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibenden Syrup, aus welchem sich beim Durchleiten von feuchter Luft krystallinische Krusten ausscheiden. Dieselben lösen sich in Chloroform. Aus dieser Lösung wird der Körper durch Aether in Gestalt feiner Nadeln vom Schmelzpunkt 198° und der Zusammensetzung $PO(C_{15}H_{18}O_3Cl)_3$ wieder abgeschieden. Durch Erwärmen mit Wasser auf 120° zerfällt er in Santonsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. Mylius.

Untersuchungen über das Atropin von L. Pesci (*Gazz. chim.* X, 425—430). Aus Belladonnablättern dargestelltes Atropin besass die analytischen Reaktionen, welche an demselben bekannt sind, doch

wurde anderen Angaben entgegen das Sulfat durch Tannin und Pikrinsäure gefällt. Während Selmi fand, dass Atropin beim Kochen mit verdünnter Weinsäure zersetzt wird, konnte im vorliegenden Falle das Atropin nach dem Erhitzen mit concentrirter Weinsäurelösung auf 100—104° wieder gewonnen und an seinen Eigenschaften wie an seiner elementaren Zusammensetzung erkannt werden. — Hinsichtlich der durch die Einwirkung rauchender Salpetersäure bei 50° entstehenden, schon von Berzelius beobachteten, nicht giftigen, in Sonderheit nicht mydriatischen Base konnte Neues von Wichtigkeit nicht entdeckt werden. Mylius.

Ueber das ätherische Oel des Hanf von L. Valente (*Gazz. chim.* X, 479—481). Durch Destillation des gemeinen Hanf mit Wasserdampf wurde ein ätherisches Oel vom Siedepunkt 256—258°, 0.9289 spec. Gewicht bei 0° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ erhalten. Mylius.

Ueber die angebliche Synthese der Glucose von Prof. S. Zinno von L. Valente (*Gazz. chim.* X, 540—543). Die Behauptung, dass durch Kaliumhypermanganat aus Glycerin Glucose (109 pCt.) gebildet werde, von S. Zinno in einer in Deutschland unbekannt gebliebenen Abhandlung aufgestellt, wird als Irrthum nachgewiesen. (Vergl. auch Liebermann, *diese Berichte* X, 2095.) Mylius.

Physiologische Chemie.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Bildungsstätten der Aetherschwefelsäuren im Organismus von W. Kochs (*Pflügers Arch.* 25, 161). Frühere Versuche des Verfassers[1]) hatten ergeben, dass Aetherschwefelsäuren der Phenole und der Dioxybenzole gebildet werden können, wenn diese Phenole und entsprechende Mengen von schwefelsaurem Natrium mit unmittelbar nach dem Tode zerkleinerten Organen von Hunden und Kälbern zusammengebracht werden, während die Synthese der Hippursäure aus Benzoësäure und Glycocoll nur mittels des zerkleinerten Nierengewebs gelang. Auch die unmittelbar nach dem Tode zerkleinerte Muskelsubstanz bewirkt bei der Digestion von Blut, dem kleine Mengen von Phenol und von Natriumsulfat zugesetzt waren die Bildung von Phenolschwefelsäure. Unter den gleichen Umständen erfolgte auch die Bildung der Brenzcatechinschwefelsäure, wenn Brenzcatechin mit dem Muskelbrei digerirt wurde. Wurden zu den zerkleinerten Organen zu grosse Quantitäten der Phenole

[1]) Diese Berichte XII, 2167.

zugesetzt, so unterblieb die Bildung der Aetherschwefelsäure ganz. Als 150g Leber und 200ccm Blut mit 0.1 g Phenol und 0.1 g schwefelsaurem Natrium, in 50 ccm Wasser gelöst, in stündlichen Zusätzen von 10 ccm 6 Stunden bei Luftzutritt und einer Temperatur von 16—20° digerirt wurden, hatte sich eine Quantität Phenolschwefelsäure gebildet, welche bei der Zersetzung 0.012 g schwefelsauren Baryt lieferte. Bei einem sonst ganz gleichen Versuche, bei welchem auf einmal 1 g Phenol dem Leberbrei zugesetzt wurde, entsand keine Spur der Aetherschwefelsäure. Frisch zerkleinerte Thymusdrüse vom Kalb scheint dagegen nicht die Fähigkeit zu besitzen, aus Phenol und schwefelsaurem Natrium Phenolschwefelsäure zu bilden. Baumann.

Der lebendige Organbrei und die Topographie des physiologischen Chemismus, eine Vertheidigung gegen Dr. Justus Andeer in Würzburg von E. Pflüger (*Pflügers Arch.* 23, 172). Verfasser entwickelt die Beweise, welche sich aus seinen und W. Kochs Versuchen für den Ort der physiologischen Synthese ergeben und berichtigt einige irrthümliche Angaben, welche Andeer[1]) über die Versuche von W. Kochs gemacht hat. Baumann.

Ueber die Respiration in der Inanition von Dittmar Finkler (*Pflügers Arch.* 23, 175). Die Körpertemperatur hungernder Meerschweinchen schwankt während 4 mal 24stündiger Hungerzeit nur um wenige Zehntelgrade, Differenzen, welche auch bei wohl ernährten Thieren zu verschiedener Zeit beobachtet werden. Die Abnahme des Körpergewichts betrug im Mittel in den ersten 8 Hungerstunden 0.54 Procent für eine Stunde und sank allmählich auf 0.25 Procent in einer Stunde, am 4. Hungertage. Die Bestimmung des Gaswechsels wurde an dem kleinen Pflüger'schen Respirationsapparat gemacht. Der Sauerstoffverbrauch erfährt während der Hungerzeit nur eine geringe Abnahme, die dem Körpergewichtsverlust nicht vollständig proportional ist. Die Kohlensäureabgabe verhält sich bei hungernden Thieren anders als der Sauerstoffverbrauch. Mit dem Fortschreiten der Hungerzeit und der Körpergewichtsabnahme sinkt die Kohlensäureabgabe weit schneller als es dem geringen Abfall des Sauerstoffverbrauchs entspricht; es wird somit in Uebereinstimmung mit den Befunden von Regnault und Reiset, der respiratorische Quotient (Kohlensäureabgabe: Sauerstoffverbrauch) während des Hungers kleiner. Da die hungernden Thiere einen fast gleichen Sauerstoffverbrauch besitzen, als Thiere bei guter Ernährung, so folgt hieraus, dass die Energie der Oxydation durch die Inanition kaum verändert wird. Dem entsprechend zeigt die Körpertemperatur hungernder Thiere die gleiche Höhe, welche der Erhaltung der normalen Oxydationsgrösse entspricht. Baumann.

[1]) Einleitende Studien über das Resorcin, Würzburg.

Ueber die postmortale Zuckerbildung in der Leber von R. Boehm und F. A. Hoffmann (*Pflügers Arch.* 28, 205). Seegen und Kretschmar[1]) haben aus einer Reihe von Versuchen geschlossen, dass der Leberzucker nicht, wie man seit Bernard und Hensen meint, ausschliesslich aus Glykogen entstehe, sondern dass er unzweifelhaft auch aus anderem Material gebildet werde. Die Kritik dieser Versuche, bei welchen der Zuckergehalt von Leberdecocten vor und nach dem 24stündigen Erhitzen mit Salzsäure durch Titrirung festgestellt worden war, richtet sich in erster Linie gegen diese von Seegen und Kretschmar befolgte Untersuchungsmethode und betont, dass die Titrirung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung in braunen und Eiweiss, bezw. Pepton enthaltenden Lösungen an sich ungenau ist und durch die unbekannten Produkte der 24stündigen Einwirkung von Salzsäure auf Eiweisskörper noch weiter complicirt werden kann.

Die Versuche der Verfasser, bei welchen Glykogen und eventuel Dextrin nicht indirekt, sondern direkt im Leberdecoct quantitativ bestimmt wurde, ergaben, dass die Bildung des Zuckers, beim Liegen der Leber nach dem Tode, vollständig aus dem gleichzeitig verschwundenen Glykogen erklärt werden kann. Unter 6 Bestimmungen wurde einmal das Auftreten nicht unerheblicher Mengen von Achroodextrin in einer Leber, welche 24 Stunden gelegen hatte, beobachtet. Auch der Angabe von Seegen und Kretschmar, dass der Glykogengehalt der Leber im Allgemeinen erst 48 Stunden nach dem Tode eine wesentliche Abnahme erfahre, stehen die Beobachtungen der Verfasser direkt gegenüber. Baumann.

Ueber das Verhalten des Glykogens und der Milchsäure im Muskelfleisch mit besonderer Berücksichtigung der Todtenstarre von Rudolf Boehm (*Pflügers Arch.* 23, 44). O. Nasse, welcher das Glykogen als einen normalen Bestandtheil der quergestreiften Muskeln erkannt hat, vertritt die gegenwärtig herrschende Ansicht, dass der wechselnde Glykogengehalt verschieder Muskeln theils auf den verschiedenen funktionellen Leistungen der einzelnen Muskelgruppen, theils auf Ernährungsverhältnissen beruht, dass nach dem Tode bei dem Processe der Todtenstarre eine theilweise oder vollständige Umwandlung des Glykogens in Zucker resp. Milchsäure erfolge. Bezüglich der letztgenannten Punkte haben die Untersuchungen des Verfassers zu wesentlich anderen Resultaten geführt. Die irrthümliche Auffassung von der Rolle, welche das Glykogen bei der Todtenstarre und im Muskel überhaupt spielt, ist durch die bisher übliche Methode der Glykogenbestimmung entstanden, bei welchen ca. 20 Procent von der Gesammtmenge des Glykogens in den durch kochendes Wasser extrahirten Geweben zurückbleiben. Dieser Fehler

[1]) Diese Berichte XIII, 2090.

wird annähernd vermieden, wenn man die 3 mal mit siedendem Wasser ausgezogenen Muskeln noch weitere 12 Stungen lang in einem verschlossenen mit Sicherheitsventil versehenen Kessel mit einer genügenden Menge Wasser kocht. Die vereinigten Auszüge werden eingedampft und in bekannter Weise verarbeitet. — Der mittlere Glykogengehalt der Muskeln (0 bis 1 Procent der feuchten Muskulatur) ist kaum weniger schwankend als der der Leber. Die grössten Mengen werden stets bei den in der Verdauung begriffenen Thieren (Katzen) 2—3 Stunden nach einer reichlichen Fleischfütterung erhalten. Wie in der Leber, findet auch in den Muskeln während der Verdauung eine vorübergehende Aufspeicherung grosser Glykogenmengen statt, so dass der Gesammtvorrath der Muskelkohlehydrate annähernd dem der Leberkohlehydrate gleichkommt. — Entgegen den Angaben von Takais[1]) und Nasse ergaben mehrere Versuchsreihen, dass die nach dem Tode eintretende Starre allein keine Abnahme des Muskelglykogens zur Folge hat. Eine Abnahme des Glykogens trat nur dann ein, wenn die Processe der Starre und der Fäulniss zusammenwirkten, aber auch in diesen Fällen verschwand das Glykogen nie vollständig. Beispielsweise sank der Glykogengehalt in den Muskeln eines Thieres, das ausgeweidet und ausgebalgt 24 Stunden im warmen Zimmer liegen blieb von 0.9 auf 0.68 Procent, in einem 2. Falle von 0.27 auf 0.17 Procent, während eine Abnahme des Glykogens nach 18—24 Stunden nicht nachweisbar war, wenn das Thier nach dem Tode in einem kalten Raume aufbewahrt wurde. — Der Gehalt der Muskeln an Milchsäure kann bei Eintritt der Starre auf mehr als das Doppelte steigen, während der Glykogengehalt unverändert bleibt; es ist einleuchtend, dass in diesen Fällen die Milchsäure des starren Muskels nicht aus dem Glykogen entstanden sein kann. Baumann.

Notizen über Schlangenblut von E. Tiegel in Tokio (*Pflügers Arch.* **23**, 278). Das Hohlvenenblut von Elaphis- und Tropidonotus-Arten gerinnt in längstens einer Viertelstunde, während beim Aortenblut derselben Thiere die Gerinnung niemals vor 3½ Stunden, häufig auch nach 24 Stunden noch nicht eintritt. Wie beim Pferdeblut, so setzen sich auch beim Aortenblute der Schlangen die rothen Blutkörperchen bald zu Boden. Das Plasma des Schlangenblutes unterscheidet sich von dem anderer Thiere besonders dadurch, dass es im Hungerzustande der Schlange kein Serumalbumin, sondern nur Paraglobulin enthält, dagegen war Albumin stets im Plasma des Blutes, das von Schlangen während oder kurz nach der Verdauung entnommen wurde, nachweisbar. Mischt man Aortenblut mit dem gleichen Volum Wasser oder Kochsalzlösungen von 10, 5, 2 oder ½ Procent, so gerinnt nach ungefähr ½ Stunde die ganze Masse fadenziehend. Concentrirte Kochsalzlösung

[1]) Diese Berichte XII, 699.

verhindert die Gerinnung, ebenso schwefelsaures Natron von der concentrirten bis zur zweiprocentigen Lösung. Baumann.

Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes von G. Hüfner (*Journ. pr. Chemie* N. F. 22, 363). Frühere Versuche Hüfners hatten ergeben, dass 1 g Blutfarbstoff im Mittel 1.16 ccm Sauerstoff, reducirt auf 0° und 1 m Druck locker chemisch zu binden vermag, dabei war vorausgesetzt dass die Sauerstoffmenge, welche von einer Blutlösung nicht gebunden, sondern nur gelöst wird, ebenso gross sei als diejenige, welche unter sonst gleichen Bedingungen von einem gleichen Volum wenig verdünnten Blutserums gelöst wird. Erneute absorptiometrische Versuche über die Verbindungen von Kohlenoxyd und Sauerstoff mit Hämoglobin, bei welcher Fehler mit möglichster Sorgfalt ausgeschlossen wurden, ergaben, dass 1 g Blutfarbstoff 1.20 ccm Kohlenoxyd resp. 1.202 ccm Sauerstoff von 0° und 1 m Druck zu binden vermag. — Nimmt man an, dass wenn Sauerstoff mit Hämoglobin sich zu Oxyhämoglobin vereinigt, von jedem der beiden Stoffe je 1 Molekül mit dem anderen zusammentritt, so würde sich aus dem angeführten Werthe für das Molekulargewicht des Hämoglobins die Zahl 14133 und für das Oxyhämoglobin die Zahl 14165 berechnen. Aus den bei der Analyse des Hämoglobins gefundenen Werthen hatte Preyer das Molekulargewicht desselben zu 13332 abgeleitet. — Bezüglich der Untersuchungsmethoden und der dabei gebrauchten Apparate, von welchen Zeichnungen beigefügt sind, muss auf das Original verwiesen werden. Baumann.

Ueber die Entdeckung des Hämoglobins in dem wasserführenden System eines Echinoderma, der Ophiactis virens, von Al. Foettinger (*Bull. Acad. Belg.* [2] 49, 402—404). In der Flüssigkeit des wasserführenden Apparats der Ophiactis virens findet sich Hämoglobin, theils in wirklichen kernhaltigen Zellen, theils in kleinen kernlosen Protoplasmafragmenten. Mylius.

Zur Kenntniss des Zersetzungsprocesses im faulenden Hühnerei, von C. O. Cech (*Journ. pr. Chemie* N. F. 22, 338). Je nach der mehr oder weniger fortgeschrittenen Zersetzung und der Art und Weise der Entwicklung der Fäulniss im Ei werden 7 Zustände des Eies bei der Fäulniss unterschieden. Durch Aether wird den faulen Eiern ein dunkelrothes Oel entzogen, aus welchem nach einigen Wochen feste Fettsäuren auszukrystallisiren beginnen. Die Menge desselben beträgt ca. 10.5 pCt. vom Gewichte der Eier, nicht merklich weniger als der Fettgehalt der frischen Eier.

Baumann.

Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Harnstoffausscheidung von Hermann Oppenheim *(Separatabdruck aus Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol.* XXIII*)*. Die Menge des aus dem Körper ausgeschiedenen Harnstoffs wird beim gesunden Menschen — unter

sonst gleichen Bedingungen — vermehrt durch reichliche Wasserzufuhr (von 34.6 g pro die auf 39.96 g) durch grössere Gaben von Chinin (von 34.6 auf 38.59) durch Muskelarbeit, welche zu Dyspnoe führt (von 34.6 auf 39.71). Sie wird herabgesetzt durch Einführung von Kaffee (von 34.6 auf 31.97) und bleibt unverändert bei Muskelarbeit ohne Dyspnoe. Preusse.

Ueber die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus von E. Drechsel (*Journ. pr. Chemie* [2] 22, 476 — 488). Von der Annahme ausgehend, dass der Harnstoff im thierischen Körper sich dadurch bilde, dass die Eiweisskörper vollständig zu Kohlensäure und Ammoniak verbrannt werden, diese beiden sich zu carbaminsaurem Ammoniak vereinigen und endlich Entwässerung des letztern stattfinde, hat der Verfasser versucht, durch Wasserabspaltung aus carbaminsaurem Ammoniak in wässriger Lösung Harnstoff darzustellen, um dadurch ein Analogon zu schaffen, welches die obige Annahme rechtfertigt. Da die gewöhnlichen Methoden der Wasserentziehung nicht anwendbar waren, so wurden dieselben durch rasch miteinander wechselnde Oxydation (Abspaltung von Wasserstoff) und Reduktion (Abspaltung von Sauerstoff) ersetzt, indem eine Lösung von carbaminsaurem Ammoniak dem Einfluss eines elektrischen Stromes ausgesetzt wurde, dessen Richtung ein selbstthätiger Commutator in raschem Wechsel erhielt. Das Resultat war bei Anwendung von Graphitelektroden und Platinelektroden (letztere werden angegriffen), bei kalter und erwärmter Lösung das gleiche: Es bildeten sich hinreichende Mengen von Harnstoff, dass derselbe an allen ihm zukommenden Eigenschaften erkannt werden konnte. Da es nun bekannt ist, dass im Innern des thierischen Organismus sowohl Oxydationen als Reduktionen stattfinden, da ferner die Bildung des carbaminsauren Ammoniaks aus Kohlensäure und Ammoniak bekannt ist, so darf vorstehende Harnstoffsynthese als ein Analogon der Harnstoffbildung im Körper gelten. Mylius.

Chemische Untersuchung einer chylösen Ascitesflüssigkeit von Julius Stern (*Virchow's Archiv* 81, 384). Die quantitative Bestimmung ergab:

Wasser	89.88	pCt.
Trockenrückstand . .	10.12	-
Eiweiss	5.634	-
Fett	3.300	-
Zucker	0.032	-
Asche	0.310	-
Lecithin	0.0217	-

Preusse.

Untersuchungen über das Schicksal des Morphins im lebenden Organismus von E. Landsberg (*Pflüger's Archiv* 28, 413—423).

Ueber die Möglichkeit des Nachweises von Morphin in Vergiftungsfällen sind die Meinungen getheilt. Nachdem Verfasser sich überzeugt hat, dass Morphin dem Harn beigemengt, in Substanz wieder gewonnen werden kann, schreitet er zu Vergiftungen von Thieren. Das Morphium wurde zum Theil in den Magen, zum Theil unter die Haut gespritzt. Der Harn dieser Thiere wurde nach Ansäuern mit Essigsäure und Eindampfen mit starkem Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und wieder angesäuert. Diese Lösung wurde mit heissem Amylalkohol zur Entfernung von Farbstoffen etc. ausgeschüttelt, mit einer Portion Amylalkohol versetzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der Amylalkohol wurde von der wässrigen Lösung getrennt, verdunstet, und nun der Rückstand auf Morphium geprüft. Dies geschah mit dem Froede'schen Reagens (concentrirte Schwefelsäure, welche in jedem Kubikcentimeter 0.001—0.005 molybdänsaures Natron enthielt) mit der Husemann'schen Probe (Behandlung des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure 15—18 Stunden lang und Versetzen mit Salpetersäure) nebenher mit Jodsäure, welche durch Morphium reducirt wird, und mit Eisenchlorid. Die Organe, das Blut und der Koth wurden in analoger Weise geprüft. Der Nachweis des Morphiums im Harn, in den Organen und im Blut gelang nur nach Darreichung sehr grosser Dosen, in dem Koth, wenn nicht die gesammte eingegebene Menge resorbirt war. Vergl. *diese Berichte* XIII, 2095. C. Preusse.

Untersuchungen über die Ausscheidung des Kaliumferrocyanürs von L. Bruneau (*Mon. scient.* 1880, 1323). Erst 10 bis 12 Stunden nach dem Genuss von 10 g Kaliumferrocyanür in Dosen von 4—5 g wurde das Salz im Urin nachgewiesen, in welchen überhaupt nur 0.2 g, also $\frac{1}{50}$ der Gesammtmenge übergegangen war. In dem durch Pilocarpineinspritzung hervorgerufenen Schweiss und Speichel war es nicht nachzuweisen. Dagegen fand es sich in beträchtlicher Menge in den Fäces. Mylius.

Ueber die Anwesenheit der Phosphorsäure im Kuhharn von L. Chevron (*Bull. Acad. Belg.* (2) 50, 98—106). Während der Regel nach die Phosphorsäure im Harn der Herbivoren fehlt, kommt sie ausnahmsweise bei phosphorsäurehaltiger Kost vor. Aus einem solchen phosphorsäurehaltigen Rinderharn setzte sich bald nach der Entleerung ein schwer lösliches Salz in zarten kleinen Krystallen ab, welches der Formel $6(MgKPO_4 + 6H_2O).5(MgHPO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O)$ entsprechend zusammengesetzt war. Mylius.

Ueber desinficirende Wirkungen der Chlorphenole von C. O. Cech (*Journ. pr. Chem.* N. F. 22, 363). Die desinficirenden

und heilkräftigen Eigenschaften des Phenols sollen durch jene der chlorirten Phenole in gewisser Richtung übertroffen werden; Versuche hierüber werden in Aussicht gestellt. Baumann.

Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung von Chrom in Eisen und Stahl, von J. Oliver Arnold (*Chem. News* 42, 285—286). Statt der gewöhnlichen auf Lösung des Eisens in Schwefelsäure, Ueberführung des gelösten Chroms durch Permanganat in Chromsäure und Titration dieser mit Eisensulfat beruhenden Methode wird vorgeschlagen, folgendermassen zu verfahren: 1—5 g des zu untersuchenden Stahls werden in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben und mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Salpeter und Soda geschmolzen. Die Schmelze wird in heissem Wasser vertheilt, durch 3 oder 4 Tropfen (nicht mehr) Alkohol das gebildete Manganat zersetzt, nach dem Absetzen filtrirt und aus dem Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure die Kohlensäure und Salpetrigsäure verjagt. Aus der jetzt grünen Lösung wird durch Ammoniak das Chromoxyd mit der Kieselsäure gefällt, abfiltrirt, gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrat das Chromoxyd gefällt. Mylius.

Chemisch-analytische Vergleichung kranker und gesunder Citronen, von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* X, 443—459). Die an Details hinsichtlich der Zusammensetzung der einzelnen Theile des Citronenbaumes im gesunden und im gummikranken Zustande sehr reiche Abhandlung hat ein wesentlich italienisch landwirthschaftliches Interesse und lässt sich im Auszug nicht wiedergeben. Mylius.

Ueber die Nachweisung und quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs, von J. Macagno (*Gazz. chim.* X, 485—489). Der Verfasser bedient sich zur Nachweisung des Schwefelkohlenstoffs der Xanthogenatbildung und Feststellung der letzteren durch die Kupfersulfatreaktion, wie dies auch von andrer Seite mehrfach geschehen ist. (Vergl. z. B. *diese Berichte* XIII, 1732). — Den durch Kupfersulfat in neutralisirter Xanthogenatlösung entstandenen gelben Niederschlag hat er untersucht, indem er die darin enthaltene auf eine gewogene Menge Schwefelkohlenstoff gefällte Kupferoxydmenge bestimmte, und gefunden, dass auf 2 Aequivalente Schwefelkohlenstoff 1 Aequivalent Kupfer gefällt wird. Auf diese Thatsache gründete er eine titrimetrische Methode der Schwefelkohlenstoffbestimmung, welche den Beleganalysen

zufolge vorzügliche Resultate liefert. Von einer $\frac{1}{10}$ normalen Kupfersulfatlösung (12.47 g auf 1 L) wird nämlich zu der mit Essigsäure neutralisirten Xanthogenatlösung so lange zugefügt, bis ein Tüpfelversuch mit gelbem Blutlaugensalz einen bemerkbaren Ueberschuss an Kupfersalz erkennen lässt. 1 ccm der Kupferlösung entspricht 0.0076 g Schwefelkohlenstoff.

Mylius.

Ueber die quantitative Bestimmung des Glycerins, von Th. Morawski (*Journ. pr. Chem.* (2) 22, 416). 12 in den Resultaten gut übereinstimmende Versuche haben ergeben, dass Glycerin mit einem Ueberschuss von Bleioxyd auf 120—150° erhitzt, nur die Verbindung $C_3H_6O_3Pb$ liefert. An der Hand dieser Thatsache lässt sich der Procentgehalt einer im übrigen reinen Mischung von Wasser und Glycerin ermitteln, wenn man 50—60 g bei 130—150° getrocknetes Bleioxyd im Tiegel abwägt, 2—3 g des zu untersuchenden Glycerins hinzuwägt, zunächst 6 Stunden im Exsiccator, hierauf 1 Stunde bei 100° stehen lässt und endlich 2 Stunden bei 120—130° erhält. Die Gewichtsdifferenz zwischen der Schale mit Bleioxyd und der Schale mit dem bei 120° getrockneten Gemenge, mit 1.3429 multiplicirt, entspricht dann dem vorhandenen Glycerin.

Mylius.

Untersuchung des Alkohols auf Fuselöl, von A. Jorissen (*Bull. Acad. Belg.* (2) 50, 108—110). Um im Alkohol Fuselöl nachzuweisen, sollen zu 10 ccm desselben 10 Tropfen farbloses Anilin und 4—5 Tropfen mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Salzsäure gesetzt werden. Nach dem Schütteln erscheint dann, wenn der Alkohol fuselhaltig ist, das Gemisch schön roth gefärbt. Auf diese Weise ist die Anwesenheit von 2 Tropfen Amylalkohol in 100 ccm Alkohol noch zu entdecken.

Mylius.

Untersuchung des Weines und des Essigs auf freie Schwefelsäure, von Ad. Casali (*Gazz. chim.* X, 475—478). Um die Fehler, an welchen die bekannten Methoden zur Aufsuchung freier Schwefelsäure im Wein mehr oder weniger leiden, zu vermeiden, soll man folgendermassen verfahren: Man verwandle Porcellan in ein unfühlbares Pulver, koche es mit Salzsäure aus und nachdem es wieder vollkommen ausgewaschen ist, trockne und glühe man dasselbe. Mit 80 Theilen von diesem Pulver knete man 10 Theile des zu untersuchenden Weines oder Essigs zusammen, arbeite die so erhaltene plastische Masse mit so viel Aether durch, dass derselbe abfiltrirt werden kann und wasche sie abermals mit Aether aus, um sie zuletzt durch Drücken von demselben möglichst zu befreien. Zu dieser Extraction sind 80 ccm Aether ausreichend. In Folge dieser Operationen wird das Wasser, der Farbstoff und die meisten Extractbestandtheile grösstentheils vom Porcellan absorbirt, die Sulfate bleiben als in Aether unlöslich ebenfalls darin zurück, während die Schwefelsäure vom Aether aufgenommen wird und diesem durch Schütteln mit Wasser und Ab-

dunsten entzogen werden kann. In der nach dem Abdunsten des Aethers zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit ist sie leicht nachweisbar und bestimmbar. Auf die angegebene Art sind nach 0.001—0.002 g freie Schwefelsäure in 10 ccm Wein zu entdecken. Mylius.

Chemische Toxicologie des Phosphors von Fr. Selmi (*Gazz. chim.* X, 437—442). Der Verfasser giebt aus seinen Erfahrungen abgeleitete nützliche Winke hinsichtlich der Aufsuchung des Phosphors für forensische Zwecke, theilt in kurzem Auszug die sich aus seinen anderweitigen Veröffentlichungen über Phosphorismus ergebenden Folgerungen mit (*siehe diese Berichte* XIII, 2094) und erwähnt über kürzlich von ihm in einem lethal verlaufenen Fall von Phosphorvergiftung gemachte Beobachtungen folgendes: Das dem frischen Leichnam entnommene Gehirn enthielt niedere Säuren des Phosphors, deren Barytsalze durch Alkohol gefällt werden konnten. In der alkoholischen Flüssigkeit blieb ein flüchtiger phosphorhaltiger Körper gelöst, welcher nach dem Ansäuern beim Abdestilliren des Alkohols mit diesem überging, sowie flüchtige phosphorhaltige Alkaloïde, deren eins Coniingeruch besass und giftig wirkte. — Aus der Leber konnten niedere Säuren des Phosphors nicht gewonnen werden, wohl aber waren die flüchtige nicht alkaloïdische phosphorhaltige Substanz und flüchtige phosphorhaltige Basen nachzuweisen, von welchen eine Coniingeruch besass.

Mylius.

Ueber die Untersuchung der Urine auf Zucker von L. Carnelutti u. L. Valente (*Gazz. chim.* X, 473—475). Durch Versuche konnte bestätigt werden, dass die bei Aufsuchung von Harnzucker öfters bemerkte Löslichkeit von Kupferoxydul in der gekochten Flüssigkeit durch das Kreatinin veranlasst wird, entsprechend der in Neubauer und Vogel ausgesprochenen Vermuthung. Man kann diese, für den Nachweis und die Bestimmung des Harnzuckers gleich lästige Erscheinung folgendermassen beseitigen: 100—200 ccm mit Beinschwarz entfärbter Harn werden zum Syrup verdampft und mit 1 ccm einer Lösung von 25 pCt. Zinkchlorid, 25 pCt. Salzsäure und 50 pCt. Wasser gemischt. Zu dem Syrup wird das doppelte Volum an Alkohol gegeben, nach einigen Stunden filtrirt, das Filter mit Alkohol gewaschen, der Alkohol verdampft und der Rückstand auf das ursprüngliche Harnvolum gebracht. Mit dieser Flüssigkeit kann die Fehling'sche Methode ausgeführt werden, ohne dass Kupferoxydul in Lösung bleibt. Zuckerverlust findet durch die genannten Operationen nicht statt. Mylius.

Ueber die Bestimmung der Eiweisskörper des Blutserums durch Circularpolarisation von L. Fredericq (*Bull. Acad. Belg.* (2) 50, 25—27). Wenn man zunächst durch den Polarisationsapparat die Summe der durch das Albumin und das Paraglobulin bewirkten Ablenkung bestimmt, hierauf das Paraglobulin durch Magnesiumsulfat

fällt und die durch das gelöst gebliebene Albumin stattfindende Ablenkung festetellt, so lässt sich mit Hilfe der beiden gefundenen Grössen der Gehalt des Serums an Albumin und Paraglobulin berechnen. Unter Zugrundelegung der specifischen Drehung 47.8° für Paraglobulin und 57.3° für Serumalbumin werden durch diese Untersuchungsmethode Zahlen erhalten, welche mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen gut übereinstimmen. Mylius.

Neue Methode der quantitativen Analyse der Chloride im Harne, nebst Beiträgen zur Chemie des Quecksilbers von Louis Habel und Joh. Fernholz (*Pflügers Arch.* 23, 85). Rautenberg[1]) hat zur genauen Bestimmung des Harnstoffs im Harn ein Verfahren empfohlen, welches einerseits die Complication, welche der Gehalt des Harns an Chloriden bei der Liebig'schen Harnstofftitrirung bedingt, vermeiden sollte, andererseits zugleich den Gehalt des Harns an Chloriden ergab. Diese Methode gründet sich auf die Liebig'sche Chlorbestimmung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, und lautet: „Es werden von der harnstoffhaltigen (von Phosphorsäure befreiten) Flüssigkeit 2 Proben à 15 ccm abgemessen. Die eine davon säuert man mit einem Tropfen Salpetersäure schwach an und fügt dann so lange von der Normalquecksilberlösung hinzu, bis sich eine bleibende Trübung einstellt. Die Anzahl der hierbei verbrauchten Kubikcentimeter Quecksilberlösung bildet die Correction für Kochsalz. Die zweite Probe dient zum Ausfällen des Harnstoffs". Eine erste Reihe von Versuchen, bei welchen reine Lösungen von bekanntem Gehalte an Harnstoff + Chlornatrium mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nach dem Rautenberg'schen Verfahren titrirt wurden, ergab viel zu grosse Werthe für Chlornatrium und zu niedrige für Harnstoff. Der Fehler ist dadurch bedingt, dass die in der Quecksilbernitratlösung enthaltene freie Salpetersäure den Harnstoffquecksilberniederschlag, sobald er zu entstehen beginnt, wieder löst. In einer zweiten Versuchsreihe wurden nach demselben Verfahren mit Harn, dessen Gehalt an Harnstoff und Chlornatrium bekannt war, Bestimmungen unter verschiedenen Verhältnissen ausgeführt, die gleichfalls sowohl für Harnstoff als auch für Chlornatrium falsche Werthe ergaben. Auf Grund eigener Versuche empfehlen die Verfasser zur Bestimmung der Chloride des Harns, die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit Silbernitrat in der Weise zu titriren, dass man, wenn keine deutliche Zunahme des Niederschlags in der Flüssigkeit mehr zu erkennen ist, in abfiltrirten Proben den Eintritt der Endreaktion ermittelt. Baumann.

Kritische und experimentelle Beiträge zur Titration des Harnstoffs (eine Antwort an Dr. Max Gruber und Prof. Carl

[1]) Ann. Chem. 188, 55.

Voit in München) von E. Pflüger[1]). Verfasser zeigt, dass die von Liebig für die Titrirung des Harnstoffs mit Quecksilbernitrat angegebenen Cautelen bisher in sehr verschiedener Weise beobachtet worden sind; nach der von Gruber und Voit ausgeübten Anwendung dieser Methode wird die Menge des Harnstoffs im Harn erheblich zu hoch gefunden. Baumann.

Ueber die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure im Harn von E. Salkowsky (*Virchow's Archiv* **79**, 551—554). Die Gesammtmenge der im Harn vorhandenen Schwefelsäure gelangt bekanntlich zum Theil in Form von Sulfaten, zum Theil in Form von ätherschwefelsauren Salzen zur Ausscheidung. Sollen beide gesondert quantitativ bestimmt werden, so fällt man nach Baumann's Angaben aus essigsaurer Lösung die Säure der Sulfate mit Baryumchlorid, und in dem Filtrat die Säure der Aetherschwefelsäuren nach Erwärmen mit Salzsäure. Die Summe beider giebt die gesammte Schwefelsäure des Harns. Um die manchmal zeitraubende Filtration des mit Essigsäure behandelten Harns zu umgehen, schlägt Salkowsky vor, die Menge der Schwefelsäure aus Sulfaten indirekt durch Rechnung zu bestimmen. Salkowsky stellt zuerst in einem gemessenen Volumen Harn nach Erhitzen mit Salzsäure das Quantum der gesammten Schwefelsäure fest, nimmt darauf eine zweite gemessene Portion Harn (50—100 ccm), versetzt dieselbe zur Fällung der Schwefelsäure aus Sulfaten mit dem gleichen oder vielfachen Volumen einer Mischung aus 2 Theilen einer gesättigten Lösung von Baryumhydrat und 1 Theil einer gesättigten Lösung von Baryumchlorid, filtrirt, und bestimmt in einer gemessenen Menge des Filtrats nach Erwärmen mit Salzsäure die darin enthaltene Schwefelsäure, welche von den Aetherschwefelsäuren herrührt. Die Differenz aus der Gesammtmenge der Schwefelsäure und aus der den Aethersäuren entstammenden Schwefelsäure ergiebt — auf gleiches Volum bezogen — die Menge der Säure, welche in Form von Sulfaten im Harn enthalten war. C. Preusse.

Kürzere Mittheilungen physiologisch-chemischen Inhalts von Worm Müller und J. Hagen (*Pflüger's Arch.* **23**, 220). 1) Vorsichtsmassregeln bei der Zuckertitrirung mittelst Knapp'scher Lösung. Nach den Erfahrungen der Verfasser ist es nothwendig, die Knapp'sche Lösung zu verdünnen und die Zuckerlösung successive zuzusetzen. Spuren des ausgeschiedenen Quecksilbers lösen sich nach einigen Stunden in der Flüssigkeit, in welcher der Zucker bestimmt wurde, wieder auf; die Titrirung soll daher nicht länger als eine Stunde dauern. — 2) Die Reduktion des Kupferoxydhydrats mittelst des Traubenzuckers in neutraler Mischung.

---

[1]) Vergl. „Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs" von E. Pflüger (diese Berichte XIII, 780).

Bei 8—15stündigem Erhitzen von Zuckerlösungen mit Kupferhydroxyd in neutraler Flüssigkeit entstehen lösliche Kupferverbindungen, die unter Bildung von Säuren mehr oder weniger reducirt werden.

Baumann.

Ueber in Japan verwendete tanninhaltige Stoffe von J. Johikawa (*Chem. News* 42, 274). Der Tanningehalt wurde in den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Substanzen nach der Methode von Löwenthal bestimmt. Man oxydirt den wässrigen Auszug vor und nach dem Ausfällen mit Leimlösung durch Kaliumpermanganat und berechnet aus der Differenz der in beiden Fällen nöthigen Mengen des Oxydationsmittels den Tanningehalt.

Es wurde gefunden: in

	Procentgehalt an Tannin
1) Kibushi (Galläpfel)	
Chinesische	77.38
Awa (1 Jahr alt)	64.85
Minabe in Kii (2 Jahre alt)	58.82
Kii (1 Jahr alt)	60.9
Kii (8 Jahre alt)	65.26
Taugo	60.44
Luruga	65.3
Musashi	67.7
2) Yasha-bushi (Früchte von Alnus firma)	
Idru Yashi	27.53
Totomi	25.32
3) Shibuki (Rinde von Myrica rubra)	
Haibara in Totomi	11.66
Tosa	10.55
Loochoo	25.32
4) Zakuro (Rinde von Punica granatum)	
Kii	20.36
Binroji (Betelnuss)	18.03
5) Kashiwa Kawa (Rinde von Quercus dentata)	
Innere Rinde	7.4
Aeussere Rinde	2.64.

WIII.

Eine neue Filterpumpe von Thom. Bayley (*Chem. News* 42, 286). Die neue Pumpe ist da anzuwenden, wo sowohl die für die Bunsen-Pumpe nothwendige Fallhöhe als der für die verschiedenen Wasserstrahlpumpen nothwendige Druck mangelt. Sie besteht in einem Gefäss, welches sich durch ein unten angebrachtes Bunsen'sches Ventil nach aussen öffnet. Ein oben seitwärts angebrachtes Rohr mit einwärts sich öffnendem Ventil ist zum Luftsaugen, ein in gleicher Höhe befindliches Rohr zum Einleiten von Dampf und ein von obenher in das Gefäss hineinragendes Rohr zum Einlassen von Wasser be-

stimmt. Die Pumpe arbeitet in der Weise, dass einlaufendes kaltes Wasser und eintretender Dampf abwechselnd einen luftverdünnten Raum und Ueberdruck erzeugen. Bei ersterem wird Luft eingesogen, bei letzterem das eingelaufene Wasser und die gesogene Luft weggeschafft. Während sie arbeitet, tritt der Dampf ununterbrochen ein, das sehr langsam fliessende Wasser aber intermittirend, indem es eine kurze Zeit durch den Dampfdruck in der Zuleitungsröhre festgehalten und angehäuft wird, um dann plötzlich hinabzufallen und durch Abkühlung des Dampfes im Innern des Gefässes ein Vacuum zu erzeugen.

Mylius.

---

563. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Charles Wigg in Liverpool. Fabrikation von Kalium- und Natriumsulfat. (E. P. 5105 v. 13. December 1879.) Bei der Darstellung von Sulfat wird überhitzter Dampf in den Ofen geleitet. Die entwickelte Salzsäure, frei von Luft, kann besonders rasch condensirt werden.

Henry Brunner in Widnes. Sodafabrikation. (Engl. P. 5228 v. 22. December 1879. Um Verunreinigungen, namentlich kieselsaure Thonerde und Eisen aus den Laugen zu entfernen, setzt der Erfinder Natriumnitrat zu oder Oxyde oder Carbonate von Zink, Blei, Eisen, Mangan, welche die Sulfide in den Laugen oxydiren oder zersetzen sollen. Nach Abscheidung der Sulfide wird die Flüssigkeit der Wärme und erhöhtem Druck ausgesetzt. Dann wird die gereinigte Lösung wie gewöhnlich behandelt.

Georg Borsche in Leopoldshall. Neuerungen in der Verarbeitung des Kainits auf Kalimagnesia und Carnallit (D. P. 11028 v. 4. December 1879. Zusatz zu D. P. 10642 v. 4. November 1879.) Das Kaliummagnesiumsulfat braucht nicht, wie auf S. 2098 (Pat. 10642) erwähnt, durch Magnesiumsulfat gefällt zu werden, sondern dies kann durch Zusatz von Natriumsulfat geschehen. Die Verarbeitung der Laugen bleibt übrigens dieselbe, da sich in der Siedhitze Natriumsulfat und Chlormagnesium zu Magnesiumsulfat und Chlornatrium umsetzen.

Nach folgendem Verfahren kann man die Fällung der Kalimagnesia ganz vermeiden.

Zu der heiss gesättigten Kainitlösung setzt man Chlormagnesiumlauge. Der grösste Theil des Chlornatriums scheidet sich aus. Die abgezogene Flüssigkeit wird bis auf 36° B (1.33 Vol. Gew.) eingedampft. Es fällt dann Kaliummagnesiumsulfat aus, während früher,

wo in diesem Stadium bereits die Hälfte des Kalis als K_2SO_4, $MgSO_4$ ausgeschieden war, Magnesiumsulfat ausfiel. Beim Erkalten der abgezogenen Lauge scheidet sich Carnallit aus. Das ausgefällte Kaliummagnesiumsulfat wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlauge, welche wesentlich Chlornatrium und Kalimagnesia enthält, dient zur Fällung des Chlornatriums aus der Kainitlösung.

Man kann auch so verfahren, dass man nach der Fällung des Chlornatriums nicht eindampft, sondern die abgezogene Lauge mit Chlormagnesium versetzt. Es scheiden sich dann Carnallit und krystallinisches Magnesiumsulfat aus, die beim Behandeln mit wenig kaltem Wasser Kaliummagnesiumsulfat ergeben. Die Mutterlauge davon liefert nach dem Eindampfen Carnallit.

Rich. Powell in Liverpool. Fabrikation von schwefligsaurem Kalk. (E. P. 5409 v. 13. December 1879.) Das Calciumsulfit wird auf trocknem Wege dargestellt. Die schweflige Säure wird in einer Reihe von Bleikammern mit gepulvertem Aetzkalk, Kalkhydrat oder auch Calciumcarbonat in Berührung gebracht.

Gebrüder Ramdohr in Wansleben. Verfahren zur Darstellung von kaustischer Magnesia aus Chlormagnesium durch Glühen in oxydirender Flamme unter Ueberleitung von Wasserdampf. (D. P. 11580 v. 9. October 1879.) Chlormagnesiumlauge wird bis nahe zur Trockne eingedampft. Die noch etwas feuchte Mischung wird bei Rothglut gebrannt. Bei Anwendung von Rostfeuerung ist in den Verbrennungsproducten ein hinreichender Ueberschuss von Sauerstoff. Der nöthige Wasserdampf wird durch Verwendung feuchten Brennmaterials gewonnen oder als überhitzter Dampf in den Ofen geleitet.

Nach einem Zusatzpatent (D. P. 11746 v. 7. März 1880) soll Chlormagnesiumlösung in Pfannen oder gemauerten Oefen ohne weiteres unter der directen Einwirkung einer oxydirenden Flamme eingedampft und unter Zuleitung überhitzter Wasserdämpfe so stark erhitzt werden, dass ein grosser Theil Salzsäure entwickelt wird. Der Rückstand, eine Mischung von Magnesia und Chlormagnesia, wird dann, wie früher, mit Thon oder Eisenstein gemischt, zu Ziegeln geformt und bei hoher Temperatur und Gegenwart von stark überhitztem Wasserdampf gebrannt.

Hermann Uelsmann in Königshütte, O.-S. Anwendung von Siliciumeisen in galvanischen Batterien. (D. P. 11284 v. 11. Mai 1880.) In einer Zinkeisenkette wird das Eisen durch ein Roheisen ersetzt, dessen Gehalt an Silicium bis auf 12 pCt. gesteigert ist.

James Mactear in Glasgow. Darstellung von krystallisirtem Kohlenstoff. (Engl. P. 5143 v. 16. December 1879.) Der Erfinder will diamantartigen Kohlenstoff darstellen, indem er eine

Kohlenstoffverbindung einem sehr hohen Druck und hoher Temperatur aussetzt, zweckmässig in Gegenwart eines Stoffes, welcher sich mit den aus der Verbindung mit Kohlenstoff abgeschiedenen Elementen zu vereinigen vermag. Letzteres ist aber nicht unerlässlich. Benzol wird z. B. mit so viel Kaliumchlorat, dass dessen Sauerstoff sich mit dem Benzolwasserstoff verbinden kann, gemischt in einem Stahlgefäss einer Temperatur von 300—400° C. ausgesetzt. Nach 70stündigem Erhitzen und langsamer Abkühlung ist der Kohlenstoff, wie der Erfinder „glaubt", in Form von Diamant abgeschieden.

James Mactear. Darstellung krystallisirten Kohlenstoffs. (Engl. P. 45 v. 6. Januar 1880.) Das obige Verfahren ist folgendermaassen abgeändert. Der Erfinder wendet sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen an, die unter hohem Druck und hoher Temperatur zersetzt werden. Es wird z. B. Kohlensäure, deren Quelle Natriumbicarbonat ist, mit fein vertheiltem Eisen zusammengebracht. Auch Oxalsäure wird durch ein oxydirbares Metall bis zur Kohlenstoffabscheidung zerlegt. Die Substanzen werden 70 Stunden lang in Stahlgefässen einer Temperatur von 300 bis 400° ausgesetzt. Der erhaltene feine krystallisirte Kohlenstoff soll wesentlich ein Ersatzmittel für Schmirgel sein. Der Erfinder hält es für möglich, nach diesem Verfahren beliebig Graphit oder diamantartigen Kohlenstoff zu gewinnen.

Actien-Gesellschaft Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren der Oxydation von Leukobasen und deren Sulfosäuren mit Hülfe von gechlorten Chinonen. (D. P. 11412 v. 11. November 1879.) Unter Leukobasen werden nicht nur dem Leukanilin entsprechende Basen verstanden, sondern auch die durch Vereinigung von Aldehyden oder Säurechloriden mit primären, secundären und tertiären aromatischen Monaminen entstandenen Basen.

I. Grüne Farbstoffe werden hauptsächlich durch Oxydation der methylirten, äthylirten, phenylirten und benzylirten Abkömmlinge des Diamidotriphenylmethans und seiner Homologen gebildet, während das Diamidotriphenylmethan bei der Oxydation mit Chloranil einen rothblauen, unansehnlichen Farbstoff liefert. Jene Derivate können auch aus den secundären und tertiären aromatischen Monaminen durch Vereinigung mit Benzaldehyd, Toluylaldehyd, Salicylaldehyd u. s. w. erhalten werden. Man erwärmt z. B. 2 Theile Dimethylanilin und 1 Theil Benzaldehyd (oder Benzalchlorid oder Benzoylchlorid) mit 1 Theil festem Chlorzink, extrahirt letzteres nach Vollendung der Reaktion mit Wasser und erwärmt die so erhaltene Base längere Zeit mit dem gleichen Gewicht Chloranil auf 50 bis 60°. Aus dem Farbstoff wird die Base in Freiheit gesetzt, in Salzsäure gelöst und in die Form des Chlorzinkdoppelsalzes gebracht. Dasselbe ist vermuthlich

identisch mit Malachitgrün. — Wird das Dimethylanilin durch Monomethylanilin ersetzt, so erhält man ein mehr in's Blaue ziehendes Grün. Auch die höheren Homologen (Diäthylanilin, Dimethyltoluidin u. s. w.) lassen sich verwenden. — Durch Anwendung von Toluyl- oder Salicylaldehyd an Stelle von Benzaldehyd erhält man gelbgrüne Farbstoffe. Die phenylirten und benzylirten Diamidotriphenylmethanderivate geben nur spritlösliche Farbstoffe, deren Sulfosäuren wasserlöslich sind.

II. Darstellung rother Farbstoffe. Die Leukobasen der Rosanilinschmelze lassen sich durch Oxydation mit Chloranil auch in Farbstoffe umwandeln. 1 Theil Leukanilin z. B. wird mit dem halben oder gleichen Gewicht Chloranil schwach erwärmt; dann wird mit Natronlauge ausgekocht. Die Rosanilinbase wird in Salzsäure gelöst, mit Kochsalz ausgefällt und in bekannte Handelsform gebracht.

Auch die Leukanilinsulfosäure lässt sich auf diese Weise leicht in Rosanilinsulfosäure umwandeln.

Actien-Gesellschaft Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Neuerungen in der Herstellung von Farbstoffen mit Hülfe von gechlorten Chinonen. (D. P. 11811 v. 12. Nov. 1879.) (Zusatz zu P. 8251 v. 24. Juni 1879.) Aus der durch Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin erhaltenen Masse (vergl. d. Ber. S. 212) wird die Base mit Natronlauge gefällt; dieselbe wird in Salzsäure gelöst, das Salz wird ausgesalzen und bildet somit einen wasserlöslichen Körper.

Ad. Baeyer in München. Darstellung von Derivaten der Orthonitrozimmtsäure, den Homologen und Substitutionsproducten dieser Derivate und Umwandlung derselben in Indigoblau und verwandte Farbstoffe. (D. P. 11857 v. 19. März 1880.) Die Erfindung strebt darnach, die dem Indigblau eigenthümliche Atomgruppirung zu erzeugen, die darin besteht, dass eine C_2-Gruppe und eine Nhaltige Gruppe im Benzolkern in dem Ortho-Verhältniss zu einander stehen. Dies findet statt in gewissen Derivaten der Orthonitrozimmtsäure, vornehmlich der Orthonitrophenylpropiolsäure und der Orthonitrophenyloxacrylsäure. Diese liefert schon beim einfachen Erhitzen, jene unter dem Einfluss alkalischer Reductionsmittel Indigblau.

Die in Betracht zu ziehenden Derivate der Orthonitrozimmtsäure sind die folgenden:

1) Orthonitrozimmtsäuredibromid $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ C_2H_2Br_2 . CO_2H \end{cases}$.

2) Orthonitromonobromzimmtsäure $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ C_2HBr . CO_2H \end{cases}$.

3) Orthonitrophenylpropiolsäure $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ C_2 . CO_2H \end{cases}$.

4) Orthonitrophenylbrommilchsäure $C_6H_4<^{NO_2}_{(C_2H_3OBr).CO_2H}$.

5) Orthonitrophenyloxacrylsäure $C_6H_4<^{NO_2}_{(C_3H_2O).CO_2H}$.

Wenn statt reinen Toluols das im Handel vorkommende zur Synthese der Orthonnitrozimmtsäure benutzt wird, so erhält man die Homologen dieser Säuren, welche ebenso wie auch Substitutionsproducte Anwendung finden können. Bei letzterer kann zumal Chlor und Brom oder die Nitrogruppe in den Benzolrest eintreten.

1. Darstellung von Orthonitrozimmtsäuredibromid.

Orthonitrozimmtsäure wird mit gasförmigem Brom behandelt.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{(C_2H_2)CO_2H} + 2Br = C_6H_4<^{NO_2}_{(C_2H_2Br_2)CO_2H}.$$

Durch Umkrystallisiren aus Benzol wird das Dibromid gereinigt.

2. Darstellung von Orthonitromonobromzimmtsäure.

Das unter 1) dargestellte Dibromid wird in alkoholischer Lösung mit 2 Moleculen alkoholischem Kali behandelt, bis keine Bromkaliumausscheidung mehr erfolgt. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird dann die Säure ausgefällt.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{(C_2H_2Br_2)CO_2H} + 2KHO = C_6H_4<^{NO_2}_{(C_2HBr)CO_2K} + BrK + H_2O.$$

3. Darstellung der Orthonitrophenylpropiolsäure.

Das Orthonitrozimmtsäuredibromid wird mit 3 Mol. alkoholischem Kali behandelt.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{(C_2H_2Br_2)CO_2H} + 3KHO = C_6H_4<^{NO_2}_{C_2.CO_2K} + 2KBr + H_2O.$$

4. Darstellung der Orthonitrophenylchlormilchsäure.

Eine Lösung von orthonitrozimmtsaurem Natrium wird mit Chlorgas gesättigt. Es lagert sich unterchlorige Säure an. Die Orthonitrophenylchlormilchsäure wird nach dem Ansäuern der Lösung mittelst Aethers extrahirt.

5. Darstellung der Orthonitrophenyloxacrylsäure.

Die alkoholische Lösung der Orthonitrophenylchlormilchsäure wird mit alkoholischem Kali behandelt.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{(C_2H_3OCl).CO_2H} + 2KHO = C_6H_4<^{NO_2}_{(C_2H_2O).CO_2K} + KCl + H_2O.$$

Aus diesen und den analogen Stoffen ist Indigblau nun nach folgendem Verfahren zu erhalten.

1) Orthonitrophenyloxacrylsäure wird trocken oder bei Gegenwart eines Lösungsmittels wie Eisessig, Phenol, langsam auf 110° erhitzt. Unter Gasentwickelung scheidet sich Indigblau in krystallisirter Form ab.

2) Orthonitrozimmtsäuredibromid wird in wässeriger Lösung mit Natriumcarbonat gekocht. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet nach längerem Kochen Indigblau ab. Zusatz eines Reductionsmittels wie Trauben- oder Milchzucker beschleunigt die Farbstoffbildung.

3) Orthonitrophenylpropiolsäure wird in wässeriger Lösung bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit schwachen Reductionsmitteln wie Trauben- oder Milchzucker erwärmt. Die Lösung scheidet alsbald Indigblau in Krystallen ab. An Stelle der reinen Säure kann man Mischungen benutzen, in welchen dieselbe sich bilden muss. So wird Indigblau direct und ohne Trennung der Zwischenproducte gebildet, indem man Orthonitrozimmtsäure zuerst mit Brom, dann mit alkoholischem Kali und schliesslich mit Traubenzucker oder einer ähnlich wirkenden Substanz behandelt.

Adolf Baeyer in München. Neuerungen im Verfahren zur Darstellung der Materialien für die Fabrikation des Indigos und Verfahren der Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser. (D. P. 11858 v. 19. März 1880.) (Zusatz zu D. P. 11857 v. 19. März 1880.) Nach diesem Verfahren soll die Orthonitrozimmtsäure aus Orthonitrobittermandelöl dargestellt werden in derselben Weise, wie aus Bittermandelöl Zimmtsäure zu erhalten ist. — Ferner soll der künstliche Indigo direkt auf der Faser mittelst Orthonitrophenylpropiolsäure oder Orthonitrophenyloxacrylsäure dargestellt werden. Jene Säure wird mit Soda und Trauben- oder Milchzucker gemischt, und nach Zusatz von Verdickungsmitteln wird die Faser mit der Lösung getränkt und erhitzt. Oder die Faser wird mit Orthonitrophenyloxacrylsäure getränkt und ohne weiteres erhitzt.

Hermann Günther in Berlin. Neuerungen in dem Verfahren zur Herstellung schwarzer Buchdruckfarben. (Zusatz zu No. 9566 v. 28. October 1879. D. P. 11930 v. 8. Mai 1880.) Das bei der Anthracendarstellung bleibende schwere Theeröl wird mit etwa 10 pCt. Kupferchlorid gekocht. Das Oel nimmt eine schwarzbraune Farbe an und bedarf dann einer geringeren Menge von fettsaurem Anilinviolet als vordem, nur etwa 2 pCt. (vgl. S. 942).

A. Engeler in Winterthur. Verfahren zum Bleichen von Baumwolle auf trocknem Wege unter Anwendung chlorhaltiger Chloroformdämpfe. (D. P. 12127 v. 26. Juni 1880.) Der Erfinder stellt das Bleichgas her durch Einwirkung von Schwefel-

säure auf 1 Th. ungelöschtem Kalk, 1 Th. Chlorkalk und 1 Th. Weingeist.

Orazio Lugo in Flushing und Will. T. Lees in Brooklyn. Neuerungen in der Reinigung von Gas. (D. P. 11247 v. 19. December 1879.) Das ungereinigte Gas wird zwischen Condensator und Scrubber mit 1 bis 2 pCt. Luft gemischt, und dies Gemisch wird auf 250° erwärmt, indem es durch eine mittelst überhitzten Dampf geheizte Kammer geleitet wird. Bei der Abkühlung setzt sich eine beträchtliche Menge freien Schwefels ab. Bei der Behandlung mit Wasser im Scrubber werden andere löslich gewordene Verunreinigungen, entfernt. Auch das Naphtalin soll vollständig zersetzt werden.

A. Nobel in Paris. Anwendung von comprimirtem Pulver in Verbindung mit Zündpatronen aus Dynamit oder aus einem Gemenge von Schwarzpulver und Dynamit, Sprengelatine, Schiesswolle, zweifach pikrinsaurem Baryt, -Bleioxyd oder -Kali für Sprengzwecke. (D. P. 11030 v. 6. Januar 1880.) Die Erfindung bezweckt, comprimirte nicht gekörnte Pulvermasse für Sprengzwecke verwendbar zu machen. Die Stücke aus comprimirtem Pulver sind in der Mitte ausgehöhlt, so dass die aus den im Titel genannten Stoffen bestehende Zündpatrone eingelegt werden kann. Die obere Hälfte des Pulverstücks enthällt eine Oeffnung für die Zündschnur. Das nicht gekörnte Pulver wird in feuchtem Zustande sehr stark comprimirt und in die Form cylindrischer Stäbe gebracht.

K. und Th. Möller in Kupferhammer bei Brackwede. Verfahren der Reinigung von Fabrikabgangwässern, welche Arsen enthalten. (D. P. 10642 v. 25. Februar 1879.) Abgangswässer, welche Schwefelverbindungen von Arsen und Calcium zugleich enthalten (aus Gerbereien stammend) werden entweder durch Einleiten von kohlensäurehaltigen Verbrennungsgasen gereinigt, wobei Schwefelarsen und Calciumcarbonat niederfallen, oder es wird Salzsäure zugesetzt, wobei Schwefelarsen sich ausscheidet. Dann wird das Wasser zur Abstumpfung der Säure mit Kalkhydrat versetzt. Ein Ueberschuss von diesem wird durch Einleiten von kohlensäurehaltiger Luft entfernt, wobei neben dem Calciumcarbonat auch organische Stoffe und Arsen sich ausscheiden. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Kalkmilch geleitet. Die Lösung von Calciumsulfhydrat, mit dem erhaltenen Schwefelarsen vermischt, dient wieder zum Enthaaren der Häute in den Gerbereien. Wässer, welche arsenige und Arsensäure enthalten, werden mit Calciumsulfhydrat oder Lauge von Sodarückständen versetzt, und mit Salzsäure u. s. w. wie vorhin behandelt. Das ausfallende Schwefelarsen wird durch Rösten wieder in arsenige Säure verwandelt. — Wässer, welche Aetzkalk und Calciumsulfide enthalten,

werden durch Einleiten von Verbrennungsgasen gereinigt. — Abgangswässer, welche Chlor, Chlorkalk oder unterchlorigsaure Alkalien enthalten, werden mit heissen Verbrennungsgasen behandelt. Das freiwerdende Chlor wird wieder verwendet.

Karl Möller in Kupferhammer bei Brackweder. Neuerungen an Apparaten zur Filtration von Gasen und Dämpfen. (Zusatzpatent zu No. 8806 v. 17. Juni 1879 (vgl. S. 784), D. P. 10651 v. 22. Januar 1880.) Die Apparate bestehen aus waagerechten oder senkrechten oder geneigten Kammern, deren jede einzeln absperrbar ist. Die Filter können aus Geweben, Filz, Asbest, Schlacknewolle und dergl. hergestellt sein und befinden sich zwischen gelochten Platten. Unter denselben befinden sich Behälter zur Aufnahme der abtropfenden Flüssigkeit oder des abgeklopften und abgekratzten Russes und Flugstaubes. In die Kammern wird Flüssigkeit zum Befeuchten und Reinigen der Filter geleitet. Die Kammern sind von einem Mantel zur Regulirung der Temperatur umgeben. Bei den Filtern, von denen verschiedene Formen in der Patentschrift beschrieben werden, sind stets besondere Abkratzvorrichtungen angebracht.

Volkmar Häning in Dresden und Otto Reinhard in Loschwitz. Extractionsapparat mit Rückflusskühlung. (D. P. 10771 v. 10. Februar 1880. Zusatz zu 6737 v. 11. August 1878.) Der Apparat besteht aus zwei Abtheilungen. Die obere nimmt die zu extrahirenden Stoffe auf, die untere die extrahirende Flüssigkeit. In dieser liegt auch die Dampfkochschlange. Der Deckel bildet den Rückflusskühler. Derselbe ist als ein Wasserbehälter gestaltet. Ausserdem liegt unterhalb desselben und mit ihm verbunden eine Kühlschlange. Neu ist nun ferner, dass directer Dampf durch ein Zweigrohr in den obern Behälter geleitet werden kann. Das hier gebildete Wasser fliesst als Extract in den untern Raum. Dann wird der Dampfzufluss abgestellt, und man lässt den Dampf in den untern Raum, wo aus dem Extract die in den obern Behälter steigenden Dämpfe erzeugt werden. Bei der früheren Construction war es nöthig, die untern Behälter mit Wasser zu füllen.

J. Ballatscheano, Const. Ballatscheano und Heinr. Trenk in Berlin. Verfahren zum Gerben von Häuten. (D. P. 11031 v. 10. Januar 1880.) Zum Gerben der gereinigten Blössen werden folgende drei Bäder verwendet: 1) eine Lösung von chromsaurer Thonerde in Holzessig; 2) eine concentrirte Lösung von Weinstein und Nickelammoniumchlorid; 3) eine Lösung von 1 bis 2 Theilen Tannin in 1000 Theilen Wasser und 20 bis 25 Theilen Holzessig. Die dritte Lösung dient event. zur Nachgerbung.

General-Versammlung vom 22. December 1880.

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

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit der Mittheilung, dass sich die Mitgliederzahl der Gesellschaft auch in diesem Jahre in erfreulicher Weise vermehrt habe. Diese Vermehrung erhelle aus folgenden Zahlen:

	19. Dec. 1879	22. Dec. 1880
Ehrenmitglieder	14	14
Ordentliche Mitglieder	1802	1944
Ausserordentliche Mitglieder	270	307
	2086	2265

Hiernach habe die Gesellschaft im Laufe des Jahres 1880 einen Zuwachs von 179 Mitgliedern erhalten.

Als im Jahre 1880 gestorben seien beim Secretariat gemeldet: 2 Ehrenmitglieder, nämlich die Herren: N. Zinin in St. Petersburg und Sir B. C. Brodie Bart, F. R. S. in Brokham Warren, Reigate; und 5 Mitglieder, nämlich die Herren:

Dr. P. Mendelsohn Bartholdy in Berlin,
R. Otto in Gunzenbach,
Dr. F. v. Schwarze in Dresden,
Dr. G. Spiess in Halle a/S.,
H. Voorhees in Baltimore.

Der Vorsitzende erwähnt, dass eine Lebensskizze Zinin's aus der Feder des Hrn. Butlerow demnächst in den Berichten der Gesellschaft erscheinen werde, begleitet von einem vortrefflichen Lichtdruck-Porträt, welches, — die Versammlung werde dies mit dankbarer Genugthuung vernehmen, — in liberalster Weise von der russischen Schwestergesellschaft in hinreichender Zahl von Exemplaren für die Auflage der Berichte zur Verfügung gestellt worden sei.

Der Vorstand rechne mit Zuversicht darauf, den Mitgliedern der Gesellschaft auch ein Lebensbild Sir Benjamin Brodie's geben zu können.

Der von unserem gegenwärtigen Hrn. Präsidenten in Gemeinschaft mit Hrn. Professor Bohn in Aschaffenburg in Aussicht gestellte Nekrolog des schon vor mehr als Jahresfrist verstorbenen Ehrenmitgliedes, Heinrich Buff, werde der Gesellschaft schon in aller Kürze zugehen.

Was den Inhalt der Berichte anlange, so stelle sich derselbe wie folgt:

	1877	1878	1879	1880
Mittheilungen	568	602	604	563
Seitenzahl	2299	2310	2416	2473.

Wenn in der Zahl der Mittheilungen eine kleine Verminderung eingetreten sei, so rühre dies lediglich davon her, dass die an Stelle der früher abgedruckten, ebenfalls numerirten Correspondenzen getretenen Referate mit Nummern nicht versehen seien. Auf das neu inaugurirte System der Berichterstattung werde er nochmals zurückzukommen haben; der Vorstand gebe sich der Hoffnung hin, dass eine gedeihliche Weiterentwickelung desselben die Nützlichkeit der Berichte wesentlich erhöhen werde. Bis jetzt sei diese Berichterstattung wie jedes neue Unternehmen noch mit mancherlei Mängeln behaftet, gleichwohl sei die Anzahl der in dem letzten Jahrgange veröffentlichten Referate bereits eine sehr erhebliche, nämlich 644, welche sich über die verschiedenen Gebiete der Chemie in folgender Weise vertheilen:

Anorganische Chemie . . .	143
Organische Chemie	209
Physiologische Chemie . . .	104
Analytische Chemie	188
	644.

Ehe er zu den geschäftlichen Aufgaben des Abends übergehe, bemerkt der Vorsitzende, möge es ihm gestattet sein, noch einige Mittheilungen zu machen, von denen er annehme, dass sie die Versammlung interessiren würden.

Zunächst wolle er darauf aufmerksam machen, dass das lang ersehnte Register über die zehn ersten Jahrgänge der Berichte in den nächsten Tagen zur Ausgabe gelange. Die Versammlung wolle sich erinnern, dass die Abfassung dieses Registerbandes Gegenstand einer öffentlichen Concurrenz gewesen sei, aus welcher Hr. Dr. C. Bischoff unter nicht weniger als dreissig Bewerbern als Sieger hervorgegangen sei. Hr. Bischoff habe nunmehr die recht schwierige Arbeit zu einem glücklichen Abschlusse gebracht; einige fertig gestellte Exemplare des stattlichen Bandes seien in der heutigen Versammlung bereits ausgelegt. Er glaube, dass die Mitglieder der Gesellschaft Hrn. Bischoff für die Sorgfalt, welche er auf dieses wichtige Hülfsmittel der chemischen Forschung verwendet habe, zu bestem Danke verpflichtet seien. Er für seinen Theil wolle erwähnen, dass ihm ein noch nicht ganz fertiges, aus Aushängebogen zusammengesetztes Exemplar schon seit einigen Wochen zur Verfügung gestanden habe, und er müsse gestehen, das Register liefere in Wahrheit erst den Schlüssel zu den Schätzen, welche unsere Berichte bergen.

Der Vorsitzende giebt ferner einige Andeutungen über das Liebig-Denkmal [1]). Seit Jahren sei er gewohnt, über den Stand dieser Angelegenheit, welcher die chemische Gesellschaft so lebhafte Sympathien entgegengebracht habe, in den General-Versammlungen zu berichten. Im vorigen Jahre habe dies leider unterbleiben müssen, da nichts zu berichten gewesen sei; um so glücklicher schätze er sich heute, der Versammlung einen grossen Fortschritt melden zu können. Nach längeren schriftlichen Verhandlungen, welche zumal die für das Piedestal in Aussicht genommenen Reliefs betrafen, sei endlich in diesem Frühjahr bei einer Zusammenkunft in München ein Vertrag mit dem Bildhauer Hrn. Prof. M. Wagmüller zu Stande gekommen, dem sich sämmtliche Mitglieder der Executiv-Commission angeschlossen hätten, und welchen er heute der Versammlung vorlege.

München, den 9. Mai 1880.

Vertrag

zwischen Herrn Professor Wagmüller und der Executiv-Commission für das Liebig-Denkmal in München.

1.

Herr Wagmüller übernimmt die Fertigstellung des Liebig-Denkmals, Fundament, Piedestal, Statue, unter den weiter unten folgenden Bestimmungen bis zum ersten Juli 1885.

2.

Die Executiv-Commission verpflichtet sich Herrn Wagmüller für diese Leistungen die Summe von ein und neunzig tausend Mark (91,000 *M*) nach den ebenfalls weiter unten festgesetzten Bestimmungen zu zahlen.

Und zwar soll diese Summe annähernd wie folgt zur Verwendung kommen:

Fundament	3,000 *M*
Piedestal von Granit	12,000 -
Marmor für die Figur	10,000 -
Ausführung der Figur	16,000 -
Marmor für Reliefs	3,000 -
Ausführung der Reliefs	4,000 -
Schrift, Kränze und Guirlanden von Bronce	3,000 -
Künstlerische Thätigkeit	40,000 -
	91,000 *M*.

[1]) Diese erst am Schlusse der Sitzung gemachte Mittheilung ist in dem Protocolle an dieser Stelle eingeschoben, um die reingeschäftlichen Verhandlungen besser zusammenzufassen.

Bestimmungen die Ausführung des Denkmals betreffend.

a) Die Statue wird nach dem bereits von der Jury genehmigten Modelle in der Grösse ausgeführt, dass die Figur stehend gedacht 10 Fuss (bayerisch) Höhe erhalten würde. Als Material ist die dauerhafteste Sorte carrarischen oder Laaser Marmors bestimmt. Die Entscheidung, welche Marmorsorte in Anwendung kommen soll, ist der freien Vereinbarung zwischen Herrn Wagmüller und der Executiv-Commission vorbehalten.

b) Das Piedestal wird, was den architektonischen Theil anlangt, genau nach dem zweiten Entwurfe, von welchem sich Zeichnungen in den Händen der Commission befinden, und nach den in diesen Zeichnungen gegebenen Maassen ausgeführt. Als Material kommt für den Sockel grauer Granit, für den Mittelbau und das Deck-Gesimse schwarz und weiss gefleckter Granit, für Inschrift, für die sie umrahmenden Kränze, sowie für den auf dem Sockel liegenden Widmungskranz vergoldete Bronce in Anwendung. Die beiden Seiten des Piedestals sollen mit Reliefs geschmückt werden, von denen das eine Liebig's Wirksamkeit als Lehrer, das andere seine Thätigkeit als Reformator des Ackerbaues illustriren soll.

Die Skizzen zu diesen Reliefs sollen einer aus den Münchener Mitgliedern der Jury bestehenden Prüfungs-Commission unterbreitet und nach ihrer Genehmigung in Marmor ausgeführt werden.

c) Der Executiv-Commission bleibt das Recht gewahrt, die Modelle der Statue, des Sockels, der Reliefs, sowie der übrigen Ornamente für die Aufstellung eines Denkmals in Giessen zu verwerthen. Herr Wagmüller verpflichtet sich zu dem Ende der Executiv-Commission die für Herstellung der nöthigen Gussformen erforderlichen Modelle zur Verfügung zu stellen.

Bestimmungen die Zahlung Seitens der Commission betreffend.

a) Die Zahlungen werden Seitens der Executiv-Commission halbjährlich geleistet und zwar in Beträgen, deren Höhe in jedem Falle von dem Herrn Oberbürgermeister Dr. Erhardt in München nach Einsichtnahme von dem Stande der Arbeiten festgesetzt werden wird. Die erste Zahlung kann am 1. Juli 1880 stattfinden. Die letzte Zahlung wird nach der Vollendung des Denkmals und auf eine Bescheinigung des Herrn Oberbürgermeisters Dr. Erhardt, der zu dem Ende den Rath von Sachverständigen einholen kann, dass sämmtliche Arbeiten in sachgemässer Weise ausgeführt sind, von der Commission geleistet.

Auf Grund dieses Vertrages ist Herr Professor Wagmüller unterm heutigen beauftragt worden, mit der Ausführung des Werkes sofort zu beginnen.

Dr. Erhardt.
Bürgermeister.

H. v. Fehling. Aug. Kekulé.

C. Scheibler. J. Volhard. H. Will.

A. W. Hofmann
Vorsitzender.

Michael Wagmüller.

Dieser Vertrag bedürfe keines Commentares. Noch wolle er aber bemerken, dass ihm ein Brief des Hrn. Bürgermeister Dr. Erhardt vom 13. December vorliege, in welchem die befriedigendste Auskunft über die seit Abschluss des Vertrags gemachten Fortschritte gegeben werde.

„Wagmüller", schreibt Hr. Erhardt, „modellirt die Figur nicht zu ebener Erde, sondern auf einem Postamente von der Höhe des künftigen Sockels; — es lässt sich daher schon jetzt die Wirkung bemessen, welche die Figur in der richtigen Höhe üben wird, und diese Wirkung ist eine glückliche. Das Modell zum Sockel, aus Holz in natürlicher Grösse ausgeführt, ist ebenfalls vollendet.

Sobald die Figur in Gyps abgegossen sein wird, soll sie auf diesem hölzernen Postamente in Wagmüller's Garten aufgestellt werden, damit die Wirkung des Ganzen auch in der freien Natur geprüft werde.

Etwa nöthig werdende Abänderungen der Architektur des Sockels werden sich hiernach am besten beurtheilen lassen.

Der Marmorblock ist gewonnen, seine Ablieferung wird in Bälde erhofft.

Meine Ueberzeugung ist, dafs das Werk vor der vertragsmässigen Frist vollendet werden wird."

Nach der mündlichen Versicherung des Künstlers sei alle Aussicht vorhanden, dass das Denkmal noch weit früher als zu dem vereinbarten Zeitpunkte vollendet sein werde. Die Möglichkeit sei nicht ausgeschlossen, dass es schon im Jahre 1883, also 10 Jahre nach Liebig's Tode, zur Aufstellung gelangen könne. Es würde dies in der That ein Ergebniss sein, wie es nur in höchst seltenen Fällen erzielt werde. Er wolle daran erinnern, wie glücklich man gewesen sei, nach zehnjährigen Anstrengungen die Schiller-Statue zur Ausführung zu bringen. Die Vorbereitungen für das jüngst enthüllte Göthe-Denkmal hätten nicht weniger als zwanzig Jahre in Anspruch ge-

nommen; und um noch einen näherliegenden Fall anzuführen, so wolle er bemerken, dass die Statue Alexander von Humboldt's nicht vor Mitte 1882 zur Aufstellung gelangen werde, obwohl das Denkmal-Comité schon bei Gelegenheit der 100jährigen Jubelfeier von Humboldt's Geburtstage im Jahre 1869 zusammengetreten sei.

Zu den geschäftlichen Aufgaben des Abends übergehend, bedauert der Vorsitzende der Gesellschaft anzeigen zu müssen, dass ihr bisheriger Schatzmeister Hr. E. Schering erklärt habe, eine Wiederwahl aus Gesundheitsrücksichten ablehnen zu müssen. Wie schwer der Vorstand den Verlust einer so bewährten Kraft empfinde, erhelle am besten aus dem Schreiben, welches derselbe bei dieser Gelegenheit an Hrn. E. Schering gerichtet habe:

Berlin, 26. Decbr. 1880.

Hochgeehrter Herr!

Der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft hat von Ihrem Entschlusse, das Schatzmeisteramt niederzulegen, mit lebhaftem Bedauern Kenntniss genommen. Er beklagt zumal, dass es Gesundheitsrücksichten sind, welche diesen Entschluss veranlasst haben, giebt sich aber der zuversichtlichen Hoffnung hin, dass die Entlastung von den sich mehr und mehr verzweigenden Geschäften der Gesellschaft genügen werde, Ihnen schon nach kurzer Frist Ihre volle Arbeitskraft zurückzugeben. Der Vorstand will daher Ihr Ausscheiden aus dem Amte, dessen sie mit solchem Erfolge gewaltet haben, nur als ein zeitweiliges betrachten, ergreift aber gleichwohl diese Gelegenheit, den Gefühlen der Hochachtung und Dankbarkeit Ausdruck zu leihen, von denen er, im Hinblick auf die während langer Jahre im Interesse der Gesellschaft geübte, aufopfernde Thätigkeit, für Sie erfüllt ist.

Schon gleich bei der Gründung des Vereines haben Sie das Schatzmeisteramt übernommen und Jahr um Jahr sind Sie mit Stimmeneinhelligkeit in diesem Amte bestätigt worden. Wenn sich im Laufe dieser Zeit unsere Gesellschaft von sehr bescheidenen Anfängen zu ihrer heutigen Blüthe entfaltet hat, so ist dieser erfreuliche Erfolg einer Vereinigung glücklicher Umstände zuzuschreiben, unter denen die sorgfältige und einsichtsvolle Verwaltung, welche Sie ihren Finanzen haben angedeihen lassen, nicht die letzte Stelle einnimmt.

Mit sparsamem Sinn das Eigenthum des Vereines zusammenhaltend, stets darauf bedacht, seine Einnahmen zu mehren und seine Ausgaben zu mindern, haben Sie unsere Hülfsquellen in einem mit den wachsenden Bedürfnissen stets gleichen Schritt haltenden Maasse entwickelt, so dass Sie andererseits, wenn es sich um die Erreichung wissenschaftlicher Ziele, um die Vergrösserung der Wirkungssphäre des Vereines handelte,

die Zügel bis zur äussersten Grenze schiessen lassen konnten. Auch ist es zum besten Theile Ihre Initiative gewesen, welcher wir den grossen Finanzreformplan verdanken, der sich in letzter Zeit vorbereitet hat, und dessen Schicksal sich schon in den nächsten Tagen — hoffentlich in dem von Ihnen angestrebten Sinne — entscheiden soll. Wäre dem so, so würde sich noch vor Abschluss Ihrer Amtsführung die Erhöhung der Einnahmen der Gesellschaft vollziehen, durch welche Sie bemüht gewesen sind, Ihrem Nachfolger die Wege zu ebnen.

Die Aufgabe, einen Nachfolger zu finden, von dem wir mit Zuversicht erwarten dürfen, dass er das von Ihnen begonnene Werk mit gleicher Hingebung und gleichem Erfolge weiter führen werde, müsste den Vorstand mit Sorge erfüllen, wenn Sie nicht selber in dankenswerthester Hülfsbereitschaft bereits an die Lösung derselben gedacht hätten. Ihr Vorschlag, das Schatzmeisteramt der chemischen Gesellschaft Ihrem Freunde und Geschäftsgenossen, Hrn. J. F. Holtz, zu übertragen — von dem Sie uns mittheilen, dass er im Fall die Stimmen sich auf ihn vereinigen, bereit sei, dasselbe anzunehmen, — hat die allseitigste Befriedigung gewährt; auch wird es Sie freuen zu hören, dass der Vorstand alsbald mit Stimmeneinhelligkeit beschlossen hat, dem Wahlcollegium Hrn. Holtz als seinen Candidaten zu empfehlen.

Gestatten Sie uns schliesslich, hochgeehrter Herr, den Wunsch und die Hoffnung auszusprechen, dass es Ihnen recht bald vergönnt sein möge, in wiedergewonnener Frische an den Arbeiten der Gesellschaft Theil zu nehmen.

Der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft.

An Herrn Commerzienrath E. Schering.

Der Vorsitzende erinnert die Versammlung daran, dass noch ein Antrag auf Statuten-Veränderung vorliege, welcher erledigt werden müsse, ehe man zum Wahlgeschäft schreite. Es handle sich um die Erhöhung der Beiträge, welche schon in der General-Versammlung des vorigen Jahres besprochen worden sei. Der frühere Antrag, welcher eine einseitige Erhöhung der Beiträge der auswärtigen Mitglieder bezweckte, sei damals zurückgezogen worden; dafür liege heute ein Antrag auf gleichmässige Erhöhung der Beiträge sowohl der einheimischen, als auch der auswärtigen Mitglieder Seitens des Vorstandes vor. Die Gründe, welche den Vorstand zu dem Antrage veranlasst hätten, seien wesentlich dieselben, deren er bereits in der vorigen Jahresversammlung gedacht habe. Die Gesellschaft besitze kein Betriebscapital und die umfassenden Verbesserungen und Erweiterungen der Berichte, welche der Vorstand in Aussicht genommen habe, hätten zum grossen Theile unausgeführt bleiben müssen. Zwar habe man,

wie bereits angedeutet worden sei, begonnen, über die Arbeiten, welche der Gesellschaft nicht direct zugehen, Bericht zu erstatten, allein, obwohl er dem Hrn. Ordner dieser Berichterstattung, sowie den Herren Berichterstattern volle Gerechtigkeit widerfahren lasse, so werde man doch zugeben müssen, dass bis jetzt erst nur der bescheidene Anfang einer systematischen Darlegung der contemporären Forschung, wie sie dem Vorstande vorschwebe, habe geboten werden können. Zur Erreichung des vorgesteckten Zieles seien grössere Mittel erforderlich. Die Finanzen der Gesellschaft hätten sich allerdings, wie dies der Finanzbericht ausweise, durch die vortreffliche Verwaltung des Hrn. Schatzmeisters, sowie durch Verringerung der Publicationskosten, etwas gebessert, allein diese Aufbesserung sei doch nicht derart, um umfassende Erweiterungen zu gestatten. Der Vorstand sei auch heute noch der Ansicht, dass er eine Erhöhung der Beiträge beantragen müsse. Er glaube, sich nicht zu täuschen, wenn er annehme, dass die Mehrzahl der Mitglieder eine solche Erhöhung gern bewilligen würde. Es werde die Versammlung interessiren zu hören, dass in Folge des in der letztjährigen General-Versammlung eingebrachten Antrages mehr als 200 auswärtige Mitglieder den erhöhten Beitrag alsbald eingesendet hätten, so dass der Hr. Schatzmeister zu seinem Leidwesen eine sehr erhebliche Summe habe zurückschicken müssen.

Der auf diese Angelegenheit bezügliche Passus in dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. Januar 1880 wird nunmehr von Hrn. Tiemann verlesen. Er lautet wie folgt:

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.

Hr. Martius bittet die Versammlung, den von dem Vorstande eingebrachten Antrag anzunehmen. Er glaubt, dass die Mitglieder der Gesellschaft mit Rücksicht auf das, was ihnen in den Berichten geboten sei, die Erhöhung der Beiträge gern gewähren werden. Die financiellen Verhältnisse des Vereins, obwohl keineswegs ungünstig, seien doch derart, dass sie eine freie Bewegung des Vorstandes in vielen Fällen in un-

liebsamer Weise hemmten. Er wolle nur ein Beispiel anführen: Der Vorsitzende habe soeben erwähnt, dass das Register über die zehn ersten Jahrgänge der Gesellschaft in den nächsten Tagen ausgegeben werden solle. Als man die Vorbereitung für die Zusammenstellung des Registerbandes getroffen habe, sei es der Wunsch des Vorstandes gewesen, dieses Werk den Mitgliedern der Gesellschaft zum Geschenk zu machen. Die Erfüllung dieses Wunsches sei einfach an der Finanzlage der Gesellschaft gescheitert. Er sei überzeugt, die Gewähr einer Erhöhung der Beiträge werde den Vorstand in den Stand setzen, den nächsten Registerband zu veröffentlichen, ohne den Mitgliedern eine besondere Steuer aufzuerlegen.

Hr. Schwalbe glaubt, dass die Erhöhung der Beiträge vermieden werden könne, wenn dem Vorstande empfohlen würde, die Referate über die der Gesellschaft nicht direct zugehenden Arbeiten von den Berichten gesondert zu veröffentlichen, und es den Mitgliedern freizustellen, ob sie gegen Entrichtung von 5 ℳ diesen Jahresbericht beziehen wollen oder nicht.

Der Vorsitzende bemerkt, dass nach § 24 der Statuten die General-Versammlung über einen *rite* eingebrachten Antrag auf Statuten-Veränderung nur mit ja oder nein abstimmen könne. Der von Hrn. Schwalbe gemachte Vorschlag könne daher nur als Motiv für Ablehnung des Antrages angesehen werden.

Hr. Krämer ist der Ansicht, der heutige Antrag des Vorstandes zerfalle in zwei Theile, der erste Theil sei derselbe Antrag, welcher bereits im vorigen Jahre eingebracht aber zurückgezogen worden sei, nämlich der Antrag auf Erhöhung des Beitrags der auswärtigen Mitglieder; zu diesem komme noch ein zweiter, seit der vorigen General-Versammlung von dem Vorstande eingebrachter Antrag, auch die Beiträge der einheimischen Mitglieder zu erhöhen. Seiner Ansicht nach lägen hier zwei wesentlich verschiedene Anträge vor; über jeden derselben müsse besonders abgestimmt werden.

Hr. Schwalbe schliesst sich diesen Ausführungen an.

Hr. Martius ist gleichfalls der Ansicht, dass eine gesonderte Abstimmung zulässig sei, empfiehlt aber dringend, für die Erhöhung der Beiträge sowohl der einheimischen als auch der auswärtigen Mitglieder, zu stimmen.

Der Vorsitzende erklärt sich auf das Entschiedenste gegen diese Interpretation, welche weder mit dem Geiste noch mit dem Buchstaben des Antrages vereinbar sei. Der heute vorliegende Antrag sei seinem ganzen Wesen nach ein einheitlicher, eine Ergänzung des früheren, veranlasst durch den mehrfach geäusserten Wunsch der auswärtigen Mitglieder, dass eine solche Ergänzung stattfinde. Aus diesem Grunde könne auch nur über den einheitlichen Antrag, wie er uns vorliege, nämlich über den ergänzten, abgestimmt werden. Wolle

man denselben aber im Sinne der Auffassung des Hrn. Krämer in zwei Theile zerlegen, so werde man, indem man den ersten Theil für sich zur Abstimmung bringe, der Versammlung einfach zumuthen, eine Abstimmung vorzunehmen, welche sie im vorigen Jahre abgelehnt habe. Niemand könne aber doch wohl ernstlich daran denken, den zweiten Theil in Betracht zu ziehen, ehe der erste genehmigt sei, da man ja den zweiten Theil nur eingebracht habe, um die Annahme des ersteren zu sichern.

Aber auch der Wortlaut des in der vorigen General-Versammlung von Hrn. Liebermann eingebrachten Antrages sei unzweideutig. Er laute (diese Berichte XII, 2407):

Die Abstimmung über den Antrag auf Erhöhung der Beiträge der auswärtigen Mitglieder zu vertagen, um dem Vorstande die statutenmässige Möglichkeit zu geben, einen Ergänzungsantrag auf Erhöhung der Beiträge auch der Berliner Mitglieder zu stellen und *gleichzeitig* mit dem ersteren zur Abstimmung zu bringen.

Ebenso wenig könne die Fassung des in der Vorstandsitzung vom 11. Januar (diese Berichte XIII, 8), also noch frisch unter dem Eindruck der Verhandlungen in der General-Versammlung formulirten Antrages Veranlassung zu irgend welchem Zweifel geben.

Der hier in Betracht kommende Passus, von Hrn. Tiemann bereits verlesen, sei dieser:

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 von 5 *M*." statt 15 *M*. 20 *M* zu setzen.

Diesen Antrag könne die heutige Versammlung annehmen oder ablehnen; sie könne denselben aber nicht ändern, geschweige denn die actual wie formal mit einander in engstem Zusammenhange stehenden Bestimmungen des Antrages von einander trennen.

In demselben Sinne sprechen sich die HHrn. Liebermann, Tiemann und Wichelhaus aus.

Hr. Schwalbe hält es für nützlich, der Versammlung durch Abstimmung Gelegenheit zu geben, sich darüber zu äussern, ob sie sich dem von Hrn. Krämer geltend gemachten Bedenken anschliesse oder nicht, eine Ansicht, der auch Hr. Krämer beipflichtet.

Der Vorsitzende nimmt Anstand, eine derartige formale Erklärung zu veranlassen, da jeder einem etwaigen Zweifel, den er hege, bei der Abstimmung über den Antrag selber Ausdruck geben könne, erklärt sich aber gern bereit, der von den HHrn. Krämer und Schwalbe kundgegebenen Ansicht in dem Protocoll der Sitzung Rechnung zu tragen.

Die Versammlung, deren Präsenzliste die Anwesenheit von 57 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft aufweist, schreitet nunmehr zur Abstimmung über den bereits verlesenen Antrag des Vorstandes auf Statuten-Veränderung, welche, den durch § 24 der Statuten getroffenen Bestimmungen gemäss, beschlossen wird.

Zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister erstatteten, im Nachstehenden abgedruckten, financiellen Jahresberichts, welchen Hr. Tiemann im Namen des durch Krankheit am persönlichen Erscheinen verhinderten Hrn. E. Schering vorgelegt hat, sind inzwischen die HHrn. B. Genz, C. Keferstein und R. Müncke ernannt worden. Nach vorgenommener Prüfung der Bücher, des Vermögensbestandes u. s. f. verkündet Hr. C. Keferstein Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe dem Schatzmeister Decharge ertheilt habe.

Zu Scrutatoren bei der nunmehr in sechs Gängen vorgenommenen Wahl des Vorstandes für 1881 werden die HHrn. F. v. Dechend, M. Grodzki, F. Meilly, C. Preusse, L. Schäffer und W. Will ernannt.

Die Wahl liefert das folgende Ergebniss:

Präsident:

A. Baeyer.

Vice-Präsidenten:

A. W. Hofmann. F. Hoppe-Seyler.
L. v. Barth. H. Landolt.

Schriftführer:

F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

E. Baumann. Eug. Sell.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
C. Scheibler.	E. Schunk.
C. A. Martius.	W. Körner.
A. Bannow.	Hugo Müller.
G. Krämer.	W. Conrad.
H. Wichelhaus.	C. Glaser.
A. Geyger.	C. Graebe.
C. Liebermann.	P. Griess.
E. Salkowski.	E. Nölting.

Das Wahlgeschäft ist gegen 12 Uhr beendigt, worauf der Vorsitzende die Versammlung schliesst.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

			ℳ	₰	ℳ	₰
Cassabestand am 19. December 1879			.	.	42	30
Einnahmen.						
Lebenslängliche Beiträge:						
No. 64 — 74 von 11 Mitgliedern à 200 ℳ		ℳ 2,200.00				
Jährliche Beiträge pro 1880						
Januar	ℳ 15,135					
Februar	- 7,100					
März	- 2,145					
April	- 1,665					
Mai	- 710					
Juni	- 1,160					
Juli	- 620					
August	- 850					
September	- 290					
October	- 825					
November	- 895					
December	- 455					
Ferner im Laufe des Jahres 1880 pro 1879	- 385					
		ℳ 32,235.00	34,435	00		
Verkaufte Berichte durch die Buchhandlung			5,237	10		
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen pro 1879			924	00		
Diverse:						
Ertrag einer Sammlung für Photographien von Dr. Mendelsohn		ℳ 72.00				
Rückvergütung von Uebersetzungskosten		- 161.00				
Verkaufte einzelne Hefte des XII. und XIII. Jahrganges		- 56.00				
Coursgewinn bei vom Ausland eingegangenen Beiträgen		- 18.00				
Coursgewinn bei Umtausch von 5% Staatspapieren in 4½%		- 7.50	314	50		
Gesammt-Einnahme			.	.	40,910	60
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:						
ℳ 3,000 4% deutsche Reichsanleihe		à 99.90	3,011	25		
- 1,000 4% - -		à 100.10	6,085	75		
- 5,000 4% preuss. cons. Staatsanleihe						
- 3,000 4% Pr.Centr.-Bodencreditpfandbr.		à 98.80	2,970	70		
- 3,000 4% - - -		à 98.50	2,973	00	15,040	70
		Summa	.	.	55,993	60

Vermögens-Bestand am 22. December 1880.

			ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss			.	.	1,138	40
Staats-Papiere (Börsencours vom 21. Decbr. 1880):						
ℳ 3,000 4½% Berliner Pfandbriefe		à 103	3,090	00		
- 3,000 4½% - Stadtobligationen		à 103.70	3,111	00		
- 6,600 3½% Prioritäten der Bergisch-Märkischen Eisenbahn		à 90.75	5,989	50		
- 2,400 4% Deutsche Reichsanleihe		à 100.10	2,402	40		
- 3,000 4½% Prioritäten der Oberschles. Eisenbahn		à 103.25	3,097	50	17,690	40
		Summa	.	.	18,828	80

NB. In dieser Summe figuriren als eiserner Bestand ℳ 14,800 für von 74 Mitgliedern gezahlte, lebenslängliche Beiträge.

Berlin, den 22. December 1880.

Der Schatzmeister:
E. Schering.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft" pro 1880.

		ℳ	₰	ℳ	₰
Ausgaben.					
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte	ℳ 16,758.00				
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 5,057.05	21,815	05		
Redactionshonorar pro 1880 . . .	- 2,250.00				
Correspondenzen	- 690.00				
Referate	- 3,008.05				
Auslagen für die Bibliothek . . .	- 481.20				
Kosten des Registers pro 1879 . .	- 900.00				
Zahlung à conto des Registers pro 1880	- 800.00	8,129	25		
Auslagen für das General-Register, Druck etc.		4,129	25		
Auslagen für Photographien von Gorup-Besanez		200	00		
Diverse:					
Porti der Redaction, des Secretariats und des Schatzmeisters	ℳ 427.10				
Drucksachen, Circulaire, Schreibegebühren und kleine Auslagen .	- 2,940.65	3,367	75		
Gesammt-Ausgabe				37,641	30
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:					
ℳ 6,000 4% deutsche Reichsanleihe . .	à 98	5,975	30		
- 400 4% - - . .	à 99.75	400	30		
- 5,000 4% preuss. cons. Staatsanleihe .	à 99.50	5,029	00		
- 6,000 4% Pr.Centr.-Bodencreditpfandbr.	à 98	5,809	30	17,213	90
Kassenbestand am 22. December 1880				1,138	40
	Summa . .			55,993	60

Für die Richtigkeit:

Berlin, den 22. December 1880.

Rob. Muencke. **Karl Keferstein.** **Dr. B. Genz.**

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1880 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Andreae, Dr. Hans Carl, Assist. a. chem. Laborat. d. Polytechnicums Hannover.
Andrews, L. W. Ph. B., Clemens-August-Str. 11, Poppelsdorf bei Bonn.
Angell, Alexander, München, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule.
Antweiler, Peter J., Bonn, Heerstr. 106.
Arkum, H. von, Apotheker, Groningen.
Aronstein, Dr. L., Lehrer der Chemie a. d. kgl. Militair-Academie zu Breda.
Baetcke, Dr. C., Berlin SO., Prinzenstr. 88.
Bamberger, Eug., Berlin NW., Dorotheenstr. 78/79.
Becker, P., Stud. chem., Aachen, Lochner-Str. 7.
Bender, Joh. Georg, Kaiserstr. 35, Offenbach a. M.
Bendix, D., Prince Regent's Wharf, Victoria Docks, London E.
Béran, Alfr., München, Arcisstr. 16a II.
Bernhard, Carl, Cand. chem., Station z. Untersuchung d. Nahrungsmittel, Kiel, Friedrich-Str. 20.
Besthorn, Emil, München, Rottmann-Str. 7.
Beutnagel, Dr., Schlesischestr. 13/14, SO. Berlin.
Bielefeldt, Dr. Max, Pollitz, Rittergut i. d. Altmark.
Bihn, G. F., Director of the Greenwich Chemical Works, Philadelphia, 140 South Delaware Avenue.
Blake, Dr. James, Calistoga, California, U. S. A.
Bock, R., Freiburg i. Br., Chem. Univers.-Laborat.
Böhringer, Carl, Bönnigheim, Württemberg.
Bourcart, R., p. Adr. Hrn. Moll, Avenue de la Paix, Nouv. Quartier Mülhausen i. E.
Bredt, Julius, Strassburg i. E., Schiffleutgasse 18 I.
Brieger, Dr. Ludwig, Berlin NW., Charité.
Bruinsma, Dr. Vitus, Lehrer, Leeuwarden.
Brunnemann, Dr. C., Assistent, Chem. Univ.-Laborat., Greifswald.
Bundy, Fredrik, Chemiker, Zuckerfabrik Arlöf bei Malmö.
Burney, Dr. Wm., Baltimore, John Hopk. Univ. Md., U. S. A.
Byk, Dr. Siegmund, Pappel-Allée 11, Berlin N.
Calm, Arthur, Zähringer-Str. 10 IV., Zürich.
Carnelutti, Dr. G., Vice-Director am Istituto Chimico Panisperna, Rom.
Cassel, Albert, Stjernsund, Askersund, Schweden.
Clark, F. W., Assist. am Royal Indian College in Coopers Hill, Staines near London.

Cohn, Lassar, Königsberg i. Pr, Neue Dammgasse 23.
Conrad, Dr. William, Elberfeld, Obergrünewalder-Str. 19.
Constam, E. J., Strassburg i. E., Meisengasse 15.
Cosack, Joseph, Chem. Institut, Kiel.
Craatz, H., Freiburg i. Br., Chem. Institut.
Czermak, Franz, Secretair d. Naturforscher-Vereins, Brünn, Stadthof.
Dannenbaum, Dr. H., Tacony chemical Works, Bridesbury, Philadelphia Pa., U. S. A.
Demarcay, E., 150 Boulevard Haussmann, Paris.
Diaz, E. S, Compenhia Lisbonense de Illuminaçao à Gaz in Lisboã, Rua de Boã Vista.
Dieckhoff, Dr. Emil, bei Frau Bode, Bürgerstr., Göttingen.
Düesberg, Victor, Bochum, pr. Adr.: Hrn. Justizrath Düesberg.
Dumreicher, Oscar, Frhr. von, Wien I., Rothenthurmstr. 15.
Dunstan, Wyndham Rowland, 37 Thorpedale Road, Hornsey Rise, London N.
Ebert, Gustav, Strassburg i. E., Chem. Institut.
Eisenberg, James, Berlin NW., Georgenstr. 35.
Embden, Dr. F. C. E. van, Apotheker, Utrecht.
Emmerich, Dr. Rud., Assistent, Hospitalstr 9 II, Leipzig.
Erdmann, Ernst, Strassburg i. E., Chem. Univ.-Laborat.
Etard, A., 49 Boulevard Voltaire, Paris.
Felmayer, Victor, Kettenhofer Druckfabrik, Schwechat b. Wien.
Feuerlein, Carl, Halle a. S., Chem. Instit.
Fikentscher, Frdr., Tübingen, Uhlandstr. 10 III.
Firle, M., Karlsruhe in Baden, Chem.-technol. Loborat.
Flawitzky, F., Kasan, Docent d. Chemie a. d. Univ.
Fletcher, Jos., Dublin, Landimount-Castle.
Fontaines, O. de, Paris, 34 Rue de la Montagne St. Geneviève.
Forster, Dr. J., Prof. d. Hygiene a. d. Univers., Amsterdam, Nicolaus Witsenkade No. 8.
Frank, E., Elberfeld, p. Adr.: Bayer & Co.
Fresenius, Dr. Wilh., Chem. Laborat., Wiesbaden.
Freytag, Dr. Bruno, Berlin SO., Schlesische Str. 13/14.
Friedländer, Louis, Berlin SW., Linden-Str. 66 II.
Fuchs, Aug., Fabrikbesitzer, Crefeld.
Fuss, C., Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Labor.
Garton, R. C., Bavarian Brewery; Stepton Mallet near Southampton.
Geldermann, H. J. H., Delft, Chem. Labor. d. polytechn. Schule.
Geoghegan, Edward G., Gloucester, County Asylum, Engld.
Gerr, Julius, Mattersdorf, Oedenburger Comitat, Ungarn.
Giacoso, Dr. med. Pietro, Chem. Labor., Bern, Stadtbach 176.
Glasner, Dr. R., Troppau, Oesterreich. Schlesien.
Gleichmann, L., Erlangen, Puckenhofer Str. 11.

Goldschmidt, Victor, Hütten-Ingenieur, Heidelberg, Haupt-Str. 88.
Gooch, F. A., Dr. phil., Newport R. I., U. S. A.
Greenish, J. Edward, 20 New Street, Dorset Square, London.
Grenfell, John Granville, Clifton College Bristol.
Grossmann, Fräulein Malvina, St. Petersburg, Chem. Univ.-Laborat.
Gutknecht, Dr. H., recap. Sig. Lepetit, Susa presso Torino, Italia.
Hake, Dr. H. Witson, Queenwood College, Hampshire England.
Haller, Alb., Chef des trav. pratiques, Nancy, École sup. de pharm.
Hanhart, Ulrich, p. Adr.: Bindschädler & Busch, Basel.
Hantzsch, Dr. Arthr. Rud., Leipzig, Universitäts-Str. 16.
Harmser, W., Rostock, Chem. Univ.-Labor.
Haussner, Georg, Erlangen, Pharmaceut. Institut.
Hebner, Alb., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Henius, Max, Marburg, Wettergasse, p. Adr.: Springer.
Henriques, Robert, Züricher Str. 5, Strassburg i. E.
Herzog, Dr. Ewald, Barmen, Wupperfeld.
Heuser, Ludw., Lindwurmstr. 39 III, München.
Hidegh, Prof. Dr. K., Lyceum, Arad, Ungarn.
Hodges, J. Fred. W., Qurens College, Belfast.
Hof, A., stud. chem., Marburg.
Hofmann, K. B., Prof., Graz.
Holmann, George M., Fitchbury, Mass., U. S. A.
Horbaczewski, Joh., Lab. f. med. Chemie, Allgem. Krankenhaus, Wien.
Jackson, Oscar R., Labor. d. Acad., München.
Jahns, E., Apotheker, Göttingen.
Jawein, Ludw., St. Petersburg, Chem. Lab. d. technol. Inst.
Jeftànowitsch, Dr. W., Newskische chem. Fabrik v. E. A. Warguin, St. Petersburg, Schlüsselburger Chaussée.
Jenny, Ad., Chemiker, Ennenda, Glarus, Schweiz.
Jeserich, Dr. Paul, Berlin C., Klosterstr. 49.
Jürgensen, Dr. Rolof, Frankfurt a. Main, Untermainquai 22.
Karioff, Karl, Chemiker d. Hüttenwerkes Zöptau (Mähren).
Karvovsky, Adam, Chem. Laborat., Volitza-Volkymen, Cudnow (Russland).
Koller, Eduard, Zürichbergstr. 14, Fluntern, Zürich.
Kellermann, Dr. Chr., Lehrer d. Chemie a. d. Realschule zu Wunsiedel (Fichtelgeb.).
Kienlen, Paul, Paris, No. 6 Rue St. Gilles.
Klein, Ludw., Weinheim in Baden.
Knapp, H. von, Strassburg i. E., Chem. Univ.-Laborat.
Knecht, W., chez Msr. Monnet et Cie., La Plaine près Genève.
Koch, Dr. Richard, Assist. am techn. Laborat. des Polytechnicums, Dresden.

Kögler, Emil, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, Prag.
Köhler, Heinrich, Chem. Fabrik, Oranienburg bei Berlin.
Kolár, Wenzel, Assist. a. Polytechnicum, Prag.
Konowalow, Demetrius, Bergingenieur, Chem. Univers.-Laborator., St. Petersburg.
Koppeschaar, Dr. W. F., Director der höheren Bürgerschule in Haag.
Kraft, O., Fabrikdirector, WassiliOstrow, Koschewennaya-Linie No. 35, Cattunfabrik Jacob Luetschg, St. Petersburg.
Krause, Ernst, Lehrer a. d. Kgl. Gewerbeschule, St. Arnual b. Saarbrücken.
Kromberg, Otto, Barmen, Albertstr. 19.
Kruis, Karl, Assistent a. böhm. Polytechnic., Prag.
Lacoste, Dr. W., Assistent a. chem. Lab. d. Polytechnicum, Aachen.
Lade, A., Apotheker, Wiesbaden.
Lafleur, Ludwig, Apotheker, Kaskemét (Ungarn).
Landmann, B., Karlsruhe, Schützenstr. 60.
Landsberg, Max, Königsberg i. Pr., Univ.-Labor.
Lassberg, Max, Freiburg i. Br., Univ.-Laborat.
Lauterbach, Paul, Ecole de chimie, Genève.
Lehmann, Ludw., Chem. Laborat. d. Acad. d. Wissensch., München.
Leonhardt, G., Präparator, München, Arcisstr. 1.
Lermontoff, Frl. Julia, Dr. phil., Chem. Univ.-Laborat., Moscau.
Leuckart, Dr. Rudolf, Chem. Laborat., München, Arcis-Str. 1.
Levy, Moritz, Berlin C., Behrenstr. 33.
Liepmann, Dr. Henry, 66 Gloucester Street, London SW.
Lindbom, Dr. Carl, Lector, Malmö.
Lindemann, Ludw., p. Adr.: Hrn. Dr. Lindemann, Drontheim, Norwegen.
Lindenborn, Special-Director im Verein chem. Fabriken zu Mannheim.
Lissenko, Konon, Prof. a. Berginstitut, St. Petersburg.
Long, Edouard, p. Adr.: Guirodon & Co., San Vittorio Olona, presso Legnano, Lombardia.
Lorenz, Carl, Laborat. d. Vereins d. Spiritusfabrikanten, Berlin N., Invalidenstr. 42.
Lorenz-Liburnau, Norbert von, Wien III, Beatrixgasse 32.
Lösekann, Gerhard, Chem. Laboratorium des Polytechn., Hannover.
Löw, Dr. Oscar, Assistent a. phytolog. Institut, München.
Löwenhardt, Emil, Halle a. S., Mühlpforte 2.
Lucich, Géza, Prof. a. d. Kgl. Oberrealschule zu Pressburg (Ungarn).
Lütkemeyer, Dr. Otto, Langensalza.
Mabery, C. F., Assistent, Chem. Lab. Harvard Univers. Cambridge Mass., U. S. A.
Mac Farlane, James, Minas de Riotinto, Prov. de Huelva, Spanien.

Magnaghi, Pietro, Corso san Celso 6, Milano.
Mahn, Emanuel, Karlsruhe, Bismarckstr. 67.
Maisch, M., Professor, Philad. College of Pharm., Philadelphia, 145 North 10th Str.
Mallebrein, Dr. Friedr., Freiburg i. Baden, Wall Str. 14.
Mann, Dr. Friedr., Offenbach bei K. Oehler.
Marshall, John K., Dr. med., Assistent, Chem. Labor. d. Univerity of Pensylvania, Philadelphia.
Martin, Dr. Ernst, Leipzig, Alexander-Str. 28.
Marx, Julius, Ebrenstein b. Ulm a. d. Donau.
Maxwell, Thom., 1 Glasgow Street, Maxwelltown, Dumfries, Scotland.
Meilly, Dr. Fr., Bergmann-Str. 30, SW. Berlin.
Meyer, Carl, Dr., B. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a.Rh.
Meyer, Dr., Berlin NW., Artillerie-Str. 29
Morton, Prof. Henry, President of the Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Yersey.
Müller, Albert, Universität Strassburg i. E.
Müller, Dr. Friedr., B. Anilin u. Sodafabrik, Ludwigshafen.
Müller, H., Drahtzug-Str. 59, Basel.
Mylius, Franz, Apotheker, Soldin b. Frankfurt a. Oder.
Neubert, Oscar, Assistent a. d. landwirthschaftl. Versuchs-Station, Möckern b. Leipzig.
Neufoille, Baron Malapert, de, Darmstadt, techn. Hochschule.
Oberconz, H., Fabrik Döllnitz, Ammendorf, Halle a. S.
Oglioloro, Agostino, Prof. d. Chemie, Univ. Messina.
Page, F. J. M., B. Sc., University College, London.
Panek, Cl., Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Aachen
Paneth, Dr. Jos., Wien, Allgem. Krankenhaus.
Papilsky, Dr. S., Göttingen.
Pastrovich, Peter, Graz, Graben-Str. 34.
Pawlewski, Bronistaw, Assistent, Univers., Warschau.
Plöchl, Josef, München, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule.
Plugge, Dr. P. C., Prof. d. Chemie u. Toxicologie a. d. Universität Gröningen.
Pomey, Etienne, Paris, Boulevard St. Marcel 58.
Portheim, Emil, Ritter von, Smiechow b. Prag.
Radenhausen, Dr. Paul, Genf.
Ramann, E., Eberswalde, Forstakademie.
Rautenberg, Paul, Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Laborat.
Reichel, Dr. Cyrill, Prof. a. d. Staatsoberrealschule, Prag, Nikolandergasse.
Reinitzer, Benj., Assistent, Techn. Hochschule, Prag.
Rhoussopoulos, Dr. Otto, Lykabetos-Str. 17, Athen.

Richter, Richard, Leipzig, Univ.-Laborat.
Riedel, Carl, Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch., München.
Risler, J., Paris, Rue de Dunkerque 24.
Risselada, Dr. O. J., Lehrer in Almelo, Holland.
Roessler, Dr. Carl, Darmstadt, Frankfurterstr. 44.
Rosenfeld, Prof. Dr. Max, Teschen (Oesterr. Schlesien).
Roser, Dr. Ludw., Assistent, Marburg a. L.
Rowland, William L., Assistent, Univers. of Pensylvan., Philadelphia.
Rübel, F., Elberfeld, p. Adr.: Fr. Bayer & Co.
Rüggeberg, C. A., Fabrikbesitzer, Neheim a. Ruhr.
Rühlmann, Moritz, Strassburg i. E., Chem. Institut.
Saarbach, Dr. Ludwig, Assistent, Rostock, Neues medicin. Inst.
Salis, Jakob von, Fabrica del Tunal, Durango (Mexico).
Schaffer, Dr. Frdr., Assistent am med.-chem. Laboratorium, Bern, Inselstr.
Scharffenberg, Dr. Aug., Dresden, Berg-Str. 59.
Scheibe, Anton, München, Reichenbach-Str. 5 I.
Scheidel, Dr. Aug., Anilinfabrik am Waldhof b. Mannheim.
Schenk, Emil, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Schillinger, A., München, Arcisstr. 1.
Schlagenhaufer, Carl, Wien IV., Heumühlgasse 4.
Schmalzigaug, Herm., Mailand, Fabricca Lombarda di Prodotti Chimici.
Schmelzkopf, Dr. med., Carlsruhe.
Schöllkopf, Chemiker, Aimé, Thann i. Elsass.
Schreib, Hans, Kiel, Friedrich-Str. 20.
Schröder, Dr. H., Director, Carlsruhe, Belfortstr.
Schubert, Stanislaus, Assistent, Brünn, Techn. Hochschule.
Schulze, L., Braunschweig, Polytechnicum.
Schuncke, Dr. Julius, B. Anilin & Sodafabrik, Ludwigshafen a.R.
Seidler, Dr. P., Berlin SW., Bergmannstr. 29. 30.
Serzedello, Carlos, Lissabon, Travessa do Cotovello No. 37.
Shenstone, Will. Ashwell, Clifton College, Bristol.
Siegert, Dr. O., Darmstadt, Niederrainstädterstr. 26.
Siepermann, Otto, Tübingen, Neues chem. Lab.
Spruck, L., Freiburg i. Br., Neue Nussmann-Str. 20.
Staats, Dr. Georg, Berlin, Karlstr. 24.
Steffens, H., Zuckerfabrik Bernburg a. Saale.
Stellwaag, August, München, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule.
Stüsser, Dr. Th., Stau-Str. 26, Oldenburg.
Svoboda, Alois, K. K. Polytechnic., Prag.
Szymansky, Dr., München, Amalien-Str. 78 III.
Taylor, Dr. Arthur J., Assist., University of Pensylvania Philadelphia.

Thomsen, John J., c. o. Thomsen & Much, Baltimore, German Street 14 & 16, Maryland U. S. A.
Uhlemann, Dr. E., Stockum b. Düsseldorf — Derendorf.
Ulich, Alexander, Mineralölfabrik v. Ropes & Co., Insel Petrowsky, St. Petersburg.
Valentiner, Dr. Frdr., Barmen, Alléestr. 145.
Violette, Charles, Prof. de Chimie et doyen à la Faculté des Sciences. Lille (Dep. du Nord).
Voeltzkow, M., Berlin S., Sebastianstr. 76 I.
Vollrath, F., Emmendingen b. Constanz.
Wagner, Frdr., München, Dachauer Str. 10 III lks.
Wahl, Rob., Universität Marburg.
Waldstein, Dr. M. E., New-York, Broadway 545.
Walter, Johann, Genf, Rue Montblanc 21.
Weger, Felix, Königsberg i. Pr., Steindamm 61ª.
Weiss, G., Berlin SW., Grossbeerenstr. 12.
Weiss, Dr. Rudolf, Fabrikdirector, Bauerwitz (Schlesien).
Weltner, Albert, Leipzig, Chem. Univ.-Laborat., Liebig-Str. 29.
Wenzliczke, Aug., Techn. Hochschule, Brünn.
Wild, Eg., Fluntern, Zürichbergstr. 14, Zürich.
Winkelmann, Paul, Leipzig, Turner-Str. 12.
Woge, W., Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. Br.
Wohlwill, Dr. Emil, Hamburg, Rotherbaum 74ᵇ.
Yaumann, Th. C., p. Adr.: Dr. Buchner, Giessen.
Zarnikow, H., München, Baeyer's Laborat.
Ziegler, Jos., Offenbach a. Main, Mittelse-Str. 7 II.
Zimmermann, Dr. Clemens, München, Gabelsbergerstr. 3.
Zimmermann, Robert, Fisibach, Aargau, Schweiz.
Züblin, Heinr., Zürich, Thalgasse 41.

Ferd. Tiemann
z. Z. Schriftführer.

Berichtigungen.

Jahrgang XIII, No. 9, S. 1033, Z. 19 v. o. lies: „377“ statt „1—11“.
- - - 14, - 1577, Z. 11 v. u. lies: „62.94“ statt „72.94“.
- - - - - 1599, Z. 10 v. o. lies: „a : b : c = 1.5986 : 1 : ?“ statt „a : b : c = 1.5986 : 1 : 2“.
- - - 15, - 1871, Z. 7 v. u. lies: „somit“ statt „sonst“.
- - - - - - Z. 6 v. u. lies: „Orthonitroäthylbenzol“ statt „Orthoäthylbenzol“.
- - - - - 1872, Z. 1 v. u. fällt das Wort „sich“ weg.
- - - 17, - 2050, Z. 6 v. o. lies: „Oxyuvitinsäuren“ statt „Oxyuvitinsäure“.
- - - - - 2051, Z. 22 v. o. lies: „wollig“ statt „völlig“.
- - - - - 2052, Z. 14 v. o. lies: „als dass seine“ statt „als seine“.
- - - 18, - 2126, im Titel lies: „Bromorthoamidoparabenzolsulfosäure“ statt „Bromorthonitro-“.
- - - - - 2129, Z. 20 v. u. lies: „0.975 Th. Salz“ statt „975 Th. Salz“.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Januar 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Autorenregister.

A.

Adam, P., s. Grimaux, E.
Ador, E., Ueber Isophtalophenon 320. 1023.
Alldred, C. H., Billige Aufschl. von Phosphaten 2006.
Allen, A. H., Stickstoffbest. in Eisen u. Stahl 1247; Ueb. Petroleumäther u. verwandte Flüssigkeiten 2096.
—, C. L., Erglühen d. Kupferantimoniats b. starkem Erhitzen 2079.
Allihn, Ueb. d. Verzuckerungsprocess v. Stärke dch. Schwefels. 1761.
Amato, D., und Capparelli, A., Taxus baccata 1999.
Amthor, s. Fittig, R.
Andreae, H., Ueb. Nitro(*o*- u. *p*-)-azophenetole 819.
Andreasch, R., Synth. (neue) des Sulfhydantoïns 1421; Carbamidessigsulfos. 1423; s. a. Maly, R.
Andrée, A., Ueb. den Farbstoff der Wein- und Heidelbeeren und über künstl. Färbung der Rothweine 582.
Andreff, M., Automatische Apparate z. Waschen d. Niederschläge 2384.
Andreoni, G., Citronens. 1394.
Andrews, L. W., Ueb. Aethylenjodopikrat 244; Brom-*o*-nitro-*p*-benzolsulfos. 2126; Brom-*o*-nitrobenzolsulfosäuren 2127.
von Anrep, B, s. Weyl, T.
Anschütz, s. a. Kekulé, A.
Anschütz, R., und Pictet, A., Weins.- u. Traubens.äther, Darst. 1175.
—, u. v. Siemienski, J., Phenanthrenderivate 1179.
—, Drehungsvermögen d. Rechtsweins.-äther 1538; Itacons.anhydrid 1539; Zersetzung d. Citronens. dch. Dest. 1541.
Antweiler, P. J., s. Claisen, L.
Armstrong, H. E., u. Tilden, W. A., Bemerkungen z. Abh. d. Hrn. Kelbe Ueber neues Cymol im leichten Harzöl 1548.
Arnold, J. O., Best. des Chrom in Eisen u. Stahl 2438.
Aronstein, L., u. Kramps, J. M. A., Einw. v. *Aethyljodid auf Jodessigsäureäthyläther* 489.
Arsen, qual. u. quant. Best. kleinster Mengen dch. Arsenwasserstoff 1887.
Arx, J. v., Ueb. *α*- u. *β*-Naphtylenphenylenoxyd 1726.
Astaschawsky, Säurebild. u. Milchs.-gehalt d. Muskeln 2237.
Atkinson, R. W., Ueb. Silberperthiocyanat 1022.
Atterberg, A., Vork. v. Furfuran u. einem Homolog desselben unter den Dest.-Prod. d. Fichtenholzes 879.

B.

Babo, L. v., Explosionsofen 1219.
Bätke, s. Claus, A.

Baeyer, A., u. Jackson, O. R., Synth. der Homologen des Hydrocarbostyrils u. Chinolins 115; Synth. des Methylketols, eines Isomeren d. Skatols 187.
—, Verb. d. Phtalsäure mit Phenolen 1025. 1137; Beziehungen d. Zimmts. zu der Indigogruppe 2254; Darst. v. Skatol aus Indigo 2339.
Baker, A. L., Krystallwassergehalt d. Strontiumnitrats 2079.
—, H., Isomorphismus 1130; Fluorverb. des Vanadins 1135; ein Diamantkrystall 1975; s. a. Suguirá, S.
Balbiano, L., Amide u. Anilide der β-Oxybuttersäure 312; Deriv. der β-Chlorbutters. 1865.
—, und Testa, A., Dibutyllactins. und ein Polymeres des Methacryls 1984.
Balentine, W., Diazoverb. d. Hydrazobenzolsulfos. 1359.
Balsohn, M., s. Friedel, C.
Baltus, E., s. Béchamp, J.
Bamberger, E., Ueber Guanylsulfoharnstoff u. Guanylguanidine 1580.
Bandrowsky, E., Ueb. Kaliumpropargylat 2340.
Bannow, A., Isomeres Kaliumcyanat 2201.
Barbaglia, G. A., u. Gucci, P., Einw. v. Chlor auf Di-*i*-propylketon 1570; Ueb. trockne Dest. d. *i*-butters. Calcium 1572; Einw. d. Wärme auf Natriumdisulfite 2325.
—, Ueb. Sulfovaleraldehyd 1574.
Barbier, P., Einw. von Essigsäureanhydrid auf einige Phenolaldehyde 435. 1023.
Barth, L., u. Kretschy, M., Pikrotoxin 1243.
—, M., Verb. v. Thonerde mit Kohlens. u. Ammoniak 1354.
Battandier, Best. v. Glucose 1884.
Baudrimont, E., Einw. v. Kaliumpermanganat auf Kaliumcyanid 927.
Bauer, A., u. Gröger, M., neue Säure d. Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$ 2421.
Baumann, E., Aromat. Prod. des Thierkörpers 279; Die aromat. Substanzen d. Thierkörpers 1881.
—, u. Tiemann, F., Indigweiss u. indoxylschwefelsaures Kalium 408.
—, u. Preusse, C., Gesch. d. Oxydationen im Thierkörper 2239.
Bayley, Th., Best. des Kupfers mit „Reflektionscuprimeter" 1486; eine neue Filterpumpe 2443.
Béchamp, A., Eiweissstoffe d. Krystalllinse 1482; Bild. v. Chloroform aus Alkohol u. Chlorkalk 2421.
—, J., u. Baltus, E., Verh. lösl. Fermente im Organismus 823.
—, Anwes. d. Alkohols in thierischen Geweben während des Lebens und nach dem Tode 935.
Becke, van der, Verseifung d. Fette 1759.
Becker, P., s. Michaelis, A.
Bedson, P. P., Deriv. d. α-Toluyls. 574.
Beilstein, F., Dinitro-*p*-toluidin 242.
—, s. Kurbatow, A., Dinitronaphtalin 353; Ueb. Dinitrobenzoës. 355.
—, u. Jawein, L., Werthbest. von Zink u. Zinkstaub 947.
—, u. Kurbatow, A., Const. einiger Naphtalinderivate 1136; Natur des kaukas. Petroleums 1818; Kohlenwasserstoffe d. amerik. Petroleums 2028.
Bekelharing, Pepton 2089.
Beketoff, N., Natriumoxyd., Zers. dch. Wasserstoff und Verbind. mit Kohlens. 2391; Dynamische Seite der chemischen Reaktionen 2404; Möglichkeit d. gegenseitigen Bindg. univalenter Elemente 2405.
le Bel, J. A., Ueber aktives Methylpropylcarbinol u. Verbrennung verursachende Pilze 1029.
Beletzky, Zers. d. Phosphorits dch. Torf in Gegenwart versch. Salze 2404.
Bell, C. A., Einw. v. Zink auf Succinimid 877.

Bell, Ch., u. Teed, F. L., Best. der Dampfdichte in der Barometerleere 2007.
Bellamy, F., Reaktionen zwischen Schwefelwasserstoff und Natriumhyposulfit 1975.
Belli, L., s. Wallach, O.
Bemmelen, J. M. van, Chemische Zus. einiger Oxydhydrate 1466.
Bender, G., Einw. d. Chlorkohlensäureäthyläthers auf Phenole 696.
Benedikt, R., Bromoxylderivate des Benzols 2083; Dibromhydrochinon 2085.
Berger, F., Guanidinartige Verb. 992.
Bergeron, G., u. L'Hote, L., Anwendung d. Amylalkohols bei Unters. v. Morphinvergiftung 2006.
Bergmann, F., s. Fresenius, H.
Bernhardt, W., Alkaloid in Aethusa Cynapium 578.
Bernheimer, O., Organische Nitroprusside 926; Röstprod. d. Kaffees 2082.
Bernthsen, A., Phenylacetamid 817.
—, u. Szymanský, F., Neue Bildungsweisen v. Diaminen 917.
—, u. Buch, C., Verh. des Succinimids gegen Phosphorpentachlorid u. Zinkstaub 1047.
—, Das hydroschwefligsaure Natrium u. seine Verw. z. quant. Best. des gelösten Sauerstoffs, d. Kupfers, Indigos 2277.
—, u. Drews, A., Titerstellung des Hydrosulfits mit Indigcarmin und quant. Best. d. Indigo mit Hydrosulfit 2283.
Berthelot, Bildungs-Wärme d. Ammoniaks 193; Saccharose 198; Nichtbestehen d. Kupferwasserstoffs 199; Direkte Vereinigung des Cyans mit Wasserstoff und mit Metallen 571; Ueberschwefelsäure 775. 925; Zers. des Wasserstoffhyperoxyds u. Deriv. des Baryumhyperoxyd 924; Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Silber u. Silberoxyd 1018; auf übermangansaures Kalium 1019; Silbertrioxyd 1020; Bild.-Wärme v. Halogenverb. 1131; Beständigkeit des Wasserstoffhyperoxyds 1132.
Berthelot, und Vieille, Explosive Eig. des Knallquecksilbers 1138.
—, Bildungswärme d. Stickstoffoxyde u. d. Ammoniaks 1477; Gegenseit. Austausch d. Halogene 1858; Kupferchlorür 1858; Alkoholische Gährung 1879; Löslichkeit des Chlors im Wasser 1971; Chlorbereitung 1972; Hydrate des Baryumdioxyds 2408; Freiwillige Oxydation des Quecksilbers u. d. Metalle 2409.
—, u. Ogier, Isomerie: Benzol und Dipropargyl 2416.
Bertoni, G., Hydroxylamin 206.
Bertrand, A., Best. des aktiven Sauerstoffs in Baryum- u. Wasserstoffhyperoxyd 579; Einw. d. Chloride d. Titans, Zinns u. Antimons auf Essigsäure und deren Anhydrid 926; Volum. Best. d. aktiven Sauerstoffs in Baryum- und Wasserstoffhyperoxyd 1039; Verb. aus Acetyl- u. Titanchlorid 1139; Verb. v. Titantetrachlorid mit Phosphortrichlorid, von Titanchlorid mit Aethyläther 1478 u. 1479; Reduktion v. Aethylnitrat durch Alkohol 1480.
—, u. Finot, E., Enst. höher bromirter Prod. bei Darst. v. Bromäthyl 1863; Antimonpentachlorid geg. Schwefelkohlenstoff 1975.
Bevan, E. J., und Cross, C. F., Bastfasern 1998.
Beyer, Br., Deriv. d. Isophtalsäure 2236.
Biedermann, R., Patentbericht 210, 290, 443, 583, 781, 830, 940, 1041, 1148, 1249, 1371, 1488, 1762, 2008, 2097, 2245.
Bindschedler, R., Oxyd. von Diaminen 207.
Bing, J., Vork. v. Nitraten in veget. Rohstoffen u. Best. 2244.
Birnbaum, R., und Wittich, C.,

Verh. d. wasserfreien alkal. Erden gegen Schwefligsäureanhydrid 651.
Birnbaum, K., und Gaier, J., Jod gegen Silbersalze v. zweibas. Säuren der Fettsäurereihe 1270.
—, u. Lurie, G., Resorcin gegen Harnstoff 1618.
Bischof, A., s. Liebermann, C.
—, C. A., Synth. drei- und vierbas. Säuren d. Fettsäurereihe 2161; s. a. Conrad, M., Weyl, T.
Bizio, G., Diffusion und Vork. des Kupfers im Organismus d. Thiere, Geschichte 1881.
Bizzari, D., s. Campani, G., 1868.
Bleunard, A., Legumin 1245.
—, Zus. d. Hirschhornes 197.
—, M., Zers.prod. von Proteïnstoffen 1032.
Blyth, A. W., App. um Substanzen in offenen Gefässen mit flüchtigen Lösungsmitteln zu behandeln 826.
Boasson, J. B., s. Vignan, L.
Bock, R., s. Claus, A.
Bodewig, C., Kryst.unters. v. Tropidinplatinchlorid 252; Kryst.best. der Chloride $C_8H_4Cl_4O$ aus Phtalid 421; Kryst.best. v. Hyoscin- und Tropinplatinchlorid 607.
Böcking, E, Zwei neue Synth. d. Aethylmethyloxyessigs. 1983.
Boehm, R., Glykogen u. Milchs. im Muskelfleisch 2433.
—, u. Hoffmann, F. A., Postmortale Zuckerbild. in d. Leber 2433.
Bocke, T. D., Auffind. und Best. d. Arsens 1040.
Bötsch, K., Verhalten einiger Harze gegen Zinkstaub 2234; Saligeninderivate 2235.
Böttinger, C., Phlobaphen, Eichenroth u. Lohgerberei 1361; Ueber O. Fischer's Notiz über Diamidotriphenylmethan 958; Verh. d. Glyoxyls. gegen Kaliumhydroxyd 1931; Darst. d. α-Oxyuvitins. 1933; Bildungsweise d. Uvins. (Pyrotritars.) 1969; Const. d. Uvitonins. 2032; Synthetische Pyridintricarbonsäure 2048; Synth. des Chinolins 2165; α-Oxyuvitins.dimethyläther 2345.
Bogomolez, J., Zinkmethyl gegen Chlorderivate des Acetylchlorürs 2393.
Bolton, H. C., Einw. organ. Säuren auf Mineralien 726.
Bong, G., Rückstände b. Herst. v. Schieferölen 2000.
Boruträger, A., Entstehung d. Urochloralsäure u. Besch. d. Chloralharne 1482; Besch. d. Chininharne 2095; Uebergang d. Morphiums in d. Harn ders. 2095; Rechtsdrehende, zuckerfreie Harne 2096.
Bornträger, H., Nachw. von Aloë in Elixiren, Liqueuren u. Bier 1040.
Bouchardat, G., Ueberf. d. Amylens u. d. Valerylens in Cymol u. Benzolkohlenwasserstoffe 1746.
Bouchut, Verdauendes Ferment im Milchsaft d. Feigenbaumes 1880.
Bourcart, R., Ammoniak geg. Anthrachinonsulfosäure 932.
Bourgeois, s. Vernouil.
Bourgoin, E., Bromcitracons. 821; Elektrolyse der Malonsäure 1022, 1137; Darst. d. Malons. 1358; Löslichkeit d. Benzoës. u. Salicyls. 1888; Endreaktion von Brom auf Malonsäure; Bromoform 1985.
Boussingault, J., Schnelle weingeistige Gährung 1982.
—, M., Zers. des Baryumsuperoxyds bei dunkler Rothgluth im Vacuum 1738.
Boutrouse, L., Neue Gährung des Traubenzuckers 1880.
Braham, P., Ueb. saures schwefels. Quecksilberoxydul 1978.
Bredt, J., Const. der Lactone 748.
—, s. Fittig, R.
Bremer, G. J. W., Spaltung der inaktiven Aepfelsäure 351.
—, A., u. Zincke, T., Deriv. des Chinons aus dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$, Polymere des Chinons 631,

Verh. von Benzoyl- u. Acetylcarbinol bei der Oxyd. 635.
Brieger, L., Kynurens. 823; Flüchtige Phenole u. deren Aetherschwefelsäuren a. menschlichem Harn 1143; ein Fall von Chylurie 2237; zur Kenntniss d. Skatols 2238.
Brookman, K., u. Polstorff, K., Oxymorphin Schützenbergers 88; Uebermangans. Kalium geg. Morphin 91; Atmosph. Sauerstoff geg. Morphin in ammoniakalischer Lösung 92; Methylmorphinhydroxyd 96.
Brown, F. D., Werth verschied. Methoden der fraktion. Dest. 581.
—, H. T., u. Heron, J., Hydrolyt. Wirkungen des Pankreas und des Dünndarms 2090.
Brücknor, Oxydation stickstoffhalt. methylirt. Benzolabkömmlinge 2424.
Bruère, Umwandlg. d. Terpentinöls in Cymol 1750.
Brügelmann, G., Zur Charakteristik der alkal. Erden u. des Zinkoxyds 1741.
Brühl, J. W., Chem. Const. organ. Körper in Bezieh. zu deren Dichte und ihrem Vermögen d. Licht fortzupflanzen 427; Bezieh. zwischen den physik. Eig. der Körper und ihrer chem. Const. 1119. 1520.
Brunck, H., u. Gräbe, C., Aetznatron geg. Gusseisen 725.
Bruneau, L., Ausscheid. d. Kaliumferrocyanürs i. Harn 2437.
Brunnemann, C., Azoxybenzolsulfosäure 1360.
Brunner, Best. der assimilirbaren Phosphorsäure 1035.
—, C., s. Senhofer, C.
Buch, C., s. Bernthsen, A.
Buisine, A., s. Duvillier, E.
Burg, O., Neuer Kohlenwasserstoff aus Braunkohlentheer, Picen 1834.
Buri, E„ Anal. d. Mineralwassers v. Niederbronn im Elsass 2244.
Butlerow, A., Polyverbindungen in d. anorganischen Chemie 2402.

C.

Cahours, A., u. Demarçay, E., Ueb. die bei der Dest. der Fettsäuren m. überhitztem Wasserdampf entstehenden Säuren 428.
—, u. Etard, A., Neue Deriv. des Nicotins 777; Bromderivat des Nicotins 1744.
Calm, A., u. Herrmann K., Azobenzol. Substitutionsderiv. 1180 ff.
Campani, G., u. Bizzari, D., Hippurate d. *i*-Butyls u. *norm*-Butyls 1867.
Cannizzaro, S., Anal. v. 4 Turiner Wässern 826.
—, u. Valenti, L., Ein neues Isomeres des Santonins 575.
—, u. Carnelutti, G., Ueb. d. isomeren Metasantonine; Phosphorpentachlorid geg. Santons. 2430.
Canzoneri, F., Oxydation des Paraxylenolmethyläthers 2420; s. a. Paterno, E.
Capparelle, A., s. Amato, D.
Cappola, M., Bestandtheile v. Stereocaulum Vesuvianum 578.
Capranica, S., Neue Guanin-Reaktionen 1752.
Carleton-Williams, W., s. Carnelley, T.
Carnelley, T., und Carleton-Williams, W., Schmelz- u. Siedepunkte 817.
—, Die für die Existenz d. flüchtigen Aggregatzustandes nothwend. Bedingungen 2230; Abhängigkeit des flüssigen Aggregatzustand. v. Druck 2406; Wirk. hoher Temp. auf Gemisch d. Dämpfe v. Benzol u. Toluol; zwei neue Methylendiphenylene 2423.
Carnelutti, G., u. Nasini, R., Alkannin 1514.
—, Aethylnaphtalin 1671.
—, J., und Nasini, R., Optisches Drehungsvermögen d. Santoninderivate 2208.

Carnelutti, L., und Valente, L., Unters. d. Urine auf Zucker 2440.
Caro, H., s. Gräbe, C.
Casali, A., Unters. des Weines und Essigs auf freie Schwefels. 2439.
Casamajor, P., Knochenkohle geg. reine Zuckerlös. 583; Entdeckg. v. Stärkezucker neb. raffinirt. Zucker 1247.
Cazeneuve, Milchsäuregährung 1880.
—, P., u. Imbert, Verb. v. Chloralhydrat m. Campher 1982.
Cech, C. O., Heilvers. mit Salicyls. und Benzoës. bei d. Schlafsucht d. Seidenraupe 2002; Farbstoff von Rubus Chamaemorus 2236; Ueber Kaffeeöl 2236; Ueb. einige Hopfensorten d. südlichen Europas 2405; Zersetzungsproc. i. faulend. Hühnerei 2435; Desinficirende Wirkungen d. Chlorphenole 2437.
Certes, A., Glycogen bei den Infusorien 578.
Chappuis, J., s. Hautefeuille, P.
Chastaing, P., Verbdg. v. Uran m. pyro- und metaphosphors. Salzen 1880.
Chevron, L., Anwesenheit d. Phosphors. im Kuhharn 2437.
Ciamician, G. L., Z. Kenntniss des Aldehydharzes 1864; Ueb. Verb. d. Pyrrolreihe 2235; s. a. Weidel, H.
Claesson, P., Chlorsulfonsäureäther 820.
—, u. Berg, H., α-Toluoldisulfos. Const. 1170.
—, u. Lundvall, C. F., Ammoniak und Aminbasen gegen Methyl- und Aethylsulfat 1699.
Claisen, L., u. Antweiler, P. J., Derivate des Trichloracetylcyanids (Synth. d. *i*-Trichlorglycerins.) 1935; Cinnamylcyanid u. Cinnamylessigs. 2123.
—, u. Moritz, E., Propionylameisensäure 2121.
Clarke, F. W., u. Owens, M. E., Ueb. e. neue Art Tetrahydrit 1786.
Clarke, F. W., u. Stallo, H., Const. d. Tartrate 1787.
Claus, A., Nichtexistenz des vierten Nitrophenols 891; Ueb. Cymole 896; Cymolsulfosäuren 2044; Chinaalkaloïde 2184.
—, u. Bütke, C., Die vierte Nitrobenzoësäure 891; Phenyl-*l*-Cinchonidin 2194.
—, u. Bock, R., Methylderiv. d. l. Cinchonidins 2191.
—, u. Cratz, C., *p*-Cymol u. Schwefelsäure 901.
—, u. Daunenbaum, M., Aethylderivate d. Cinchonidins 2187.
—, u. Elbs, K., Amarin 1418.
—, u. Halberstadt, W., *m-p*-Dinitrobenzoësäure durch Nitriren von *p*-Nitrobenzoësäure 815.
—, u. Hansen, H., *o*-Cymol 897.
—, u. Himmelmann, P., Z. Kenntniss d. Chinolins 2045.
—, u. Kemperdick, Aethylderiv. d. Cinchonins 2286.
—, u. Lade, Brom geg. *o*-Nitrobenzoësäure 816.
—, u. Lindhorst, R., Brom gegen Dichlorhydrin 1209.
—, u. Müller, H., Methylderivate d. Cinchonins 2290.
—, u. Stüsser, T., *m*-Cymol 899.
—, u. Treupel, W., Benzylderivate d. Cinchonins 2294.
—, u. Wimmel, C., Oxyd. von Dibromcymol 902.
Clève, P. T., Erbium 1973; Thulium 1974.
Des Cloiseaux, Kryst.-Form und optische Eigenschaft des Saccharins 196.
Cobenzl, A., Nascir. Wasserstoff geg. Ellags. 2233.
Cochin, Alkohol. Gährung 1878.
Collier, P., Thoritähnliches Mineral, Analyse 1740; Entw. d. Zuckers in d. Zuckerhirsen 1882.
Colson, A., Zurückgeh. d. in citronensaurem Ammonium löslichen Phos-

phate 1036; Fabrik. v. Phosphors. 1487; Schwefel geg. Wasser 1859.
Conechy, E. G. M., Sublimationspunkt des Arsens 1021.
Conrad, M., und Bischoff, C. A., Synth. mittelst Malonsäureäther 595; Synth. m. Malons.esters 2079.
—, Synth. d. Zimmts. u. Phenylmilchs. aus Malons.ester 2159.
Contamine, s. Corenwinder.
Cooke, J. P., Atomgew. des Antimons 951, 1132.
Cooper, W. J., s. Wanklin, J. A., 1866.
Corenwinder u. Contamine, Anal. der Kalisalze des Handels 195.
Cosack, J., Deriv. der Toluidine 1088.
Cossa, A., u. Zechini, M., Neurales Ceriumwolframat 1861.
—, Verbreitung d. Ceritmetalle 2414.
—, s. a. Malenco, V.
La Coste, W., u. Michaelis, A., Aromat. Arsenverb. 926.
Councler, C., Kohlensaures Methyl, 1697.
Crafts, J. M., s. Friedel, C.; siehe Meier, F.; Dichtigkeit des Chlors bei hohen Temp. 423; Dichte von Gasen bei hoher Temperatur 776; Dampfdichte des Jods 1316.
—, u. Meier, F., Dampfd. des Jods 1018; Messung hoher Temp. 1033.
Cratz, C., s. Claus, A.
Cross, C. F., s. Bevan, E. J.
Crow, J. R., Butallylmethylcarbinol 430.
Custer, E., Trenn. der bei Einw. v. Chlorkohlensäureäther auf Resorcin entstand. Prod. 697.

D.

Dambergis, A. K., s. Gabriel, S.
Damm, G., s. Städel, W.
Damoiseau, A., Einw. d. Phosphors auf Jod- und Bromwasserstoffsäure 2410.
Danesi, L., s. Funaro, A.
Danilewsky, A., u. Radenhausen. Ueb. d. Eiweissstoffe d. Milch 2002.
—, Const. des Eiweiss 2002; Neues kryst. Spaltungsprodukt d. Eiweisskörper 2132; Eiweissstoffe 2402.
Dannenbaum, M., s. Claus A.
Davies, G., s. Smith, W.
Day, G., Vers. m. keimender Gerste 2092.
Debray, H., Säuren gegen d. Legirungen von Rhodium m. Pb u. Zn 1354.
Delachanal, B., s. Vincent C.
Delafontaine, M., Die neuen Metalle aus d. Gadolinit u. Samarskit 570.
Demant, B., Fäulnissprodukte im Fötus 2002; Serumalbumin in den Muskeln 2002; Harnstoffgehalt der Muskeln 2237.
Demarçay, E., Darst. von Acetonitril 1241; Tetrins., Oxytetrins. u. Homologe 1479; Tetrin- u. Oxytetrins. u. Homologe 1870; Schwefelstickstoff 2412; s. a. Cahours, A.
Demole, E., Sauerstoff gegen bromhaltige Molekūle 1980.
Dennstedt, M., Deriv. des *p*-Bromanilins 228; Krystallform des Orthothioameisensäurebenzyläthers 238.
Derosne, Trenn. der Phosphorsäure von Eisenoxyd u. Thonerde 197.
Destrem, A., Verb. d. Alkohole mit Baryt u. Kalk u. Zersetzungsprod. 1355.
Deutecom, B., Best. des Schwefelgehalts d. Schwefelkiese 1758.
Deutsch, A., s. Gabriel, S.
Deville, Trenn. v. Nickel u. Kobalt 195.
—, St. Claire, Dampfzustand von Chloralhydrat 200.
—, —, u. Troost, L., Best. hoher Temp. 1021, 1034.
Dewar, J., Kritischer Punkt gem. Dämpfe 1859; Veränderung d. Gefrierpunktes d. Wassers dch. Druck 1859.

Dianin, W., Chlorkalk geg. Phenol 2403.
Diehl, W., Best. d. Blei auf maassanalytischem Wege 1757.
Dienlafait, Norm. Vork. v. Kupfer in Pflanzen, welche auf Felsen der Urgebirgsformation wachsen 1033; Vork. d. Zinks 2414.
Disque, L., Hydrobilirubin (Entgegnung) 577.
Ditte, A., Kältemischungen aus Säure u. wasserhaltigem Salz; aus zwei krystallisirten wasserhaltigen Salzen 1353; Fluorverbindungen d. Urans 1977: Fluorverbindungen d. Urans m. d. Alkalimetallen 1978; Zers. v. Salzen durch Flüssigkeiten 2231; Chlors. u. Salzs. gegen Bleichlorid 2411.
Doassans, E., siehe Hanriot, M.; Thalictrin 1878.
Dobbin, L., Reaktionen des (tert.) Butyljodids 1240.
Döbner, O., Verb. des Benzotrichlorids mit Phenolen u. tert. aromat. Basen 610. 2222; Aromat. Amidoketone 1011.
Donath, E., Aufschliessung arsen- u. antimonhaltig. Verb. 441; Erk. u. Best. d. Jods neben Chlor u. Brom 442.
Dorp, W, A. van, s. Hoogewerff, S.
Dott, D. B., Ueb. Lösl. 1018.
Downess, A. Einfacher aktinometrischer Process 2004.
Drechsel, E., Entstehung von Hypoxanthin aus Eiweisskörpern 240; Cyanamid 570; Bildung des Harnstoffs im Organismus 2436.
Drews, A., s. Bernthsen A.
Drewsen, V., Werthbest. des Zinkstaubs 442.
Dufresne, Ptyalin u. Diastase 201.
Dumas, Gase im Aluminium und Magnesium 1369.
Dumreicher, O. von, Zinnchlorür gegen Stickstoffsauerstoffverbdgen. 2231; Quant. Best. d. Salpeters. 2241.
Dunnington, F. P., Aschenanalysen verschiedener Unkräuter 1889.
Dupré, A., Auffindung fremder Farbstoffe im Wein 2004.
Duviller, E., Neue Bild. der Dimethylacrylsäure 929.
Duvillier, E., α-Amidocapronsäuren 1029; Amidosäuren d. α-Oxybutters. 1865; Verbdg. zur Gruppe d. Kreatine und Kreatinine gehörig 1989.
—, u. Buisine, A., Bild. v. salpeters. Tetramethylammonium 1137; Brom- u. Jodmethyl geg. Methylamin 1744; Chloräthyl geg. Aethylamine 1988.

E.

Eder, J. M., Neues chem. Photometer mittelst Quecksilberoxalat zur Best. der Intensität der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes und über Photochemie d. Quecksilberchlorides 166; Chem. Zus. des Pyroxylins u. Formel der Cellulose 169; Quant. Best. v. Eisenoxydul bei Gegenwart von organ. Säuren sowie Rohrzucker 502; Redukt. Eig. des ferrooxalsauren Kaliums und durch dasselbe hervorgerufene Reaktionen 500.
Edison, T. A., Wirk. der Wärme auf Metalle im luftleeren Raume 569.
Eisenberg, J. L., Scheidung des Trimethylamins aus käufl. Chlorhydrat 1667; Ferrocyanwasserstoffs. in ihren Verb. m. Aminen 2120.
Ekstrand, G., s. Petterson O.
Ekunina, M., Ursache d. sauren Reakt. d. thier. Gewebe 1481.
Elander, S. M., Chloride v. Sulfosäuren geg. Harnstoff 1989.
Elbs, K., s. Claus, A.
Eltekoff, A., Atomumlagerung. 2404.
Emmerling, A., Bromkohlenoxyd 873; —, u. Wagner, R., Monobromaceton u. d. Alkohol d. Acetons 1984.
Endemann, H., u. Prochazka, G., Normale Natronlös.; Bromwasserstoff als Reag. auf Kupfer 1144; Const. d. Ultramarins 2230.

Engel, R., und Girard, Darst. v. Acetal 1022.
—, und Moitessier, Dissociation des Butylchloralhydrats 1355.
Engelhorn, F., Methacrylsäure 433; s. a. Stahl, K.
Eppinger, O., Aethyl- u. Diäthylamin geg. Aceton 1988.
Erdmann, E. O., Wasserfreier Milchzucker 2180.
Erdmann, H. u. Prochazka, G., Unters. von Bataten 1144.
Erlenmeyer, E., Phenylmilchsäuren 303; Phenylbrommilchsäure 305.
—, und Kinkelin, Oxypropionsäure 457.
—, und Kinkelin, F., Amidomilchsäuren verschied. Ursprungs 1077.
Etard, A., Synth. aromat. Aldehyde 929; s. Cahours, A.
—, und Moissan, H., Darst. von Selen- u. Jodwasserstoff 1862.
—, Stellung d. Bor unter d. Elementen 2231.
Evans, J. C., s. Frankland, E.
Everhart, E., s. Leeds, A.

F.

Falck s. Hensen.
Fassbender, G., Quant. Best. d. Eiweissstoffe mit Kupferoxydhydrat 1821.
Fauconnier, A., Best. von Harnstoff durch unterchlorig- u. unterbromigsaure Alkalien 1038.
Fernbach, A., Produkte d. Einw. v. Natrium auf Glycerin 1983.
Fernholz, J., s. Habel, H.
Field. A. W., s. Jackson, C. L.
Fileti, M., Neues Cumophenol 1873.
Finkler, D., Respiration in Inanition 2432.
Finot, E., s. Bertrand, A.
Fischer, Eug., Phenanthrendisulfosäure u. Deriv. 314; Farbstoffe 317; o-Hydrazinbenzoësäure 679.
—, und Troschke, H., Amarin und Lophin 706.
Fischer, Eug., Furfurol, Furoïn, Furil, Furiloktobromid, Furildibromid, Benzfuroin 1334; Scheidung u. Best. d. Arsens 1778.
—, u. O., zur Kenntniss d. Rosanilins 2204.
Fischer, O., Diamidotriphenylmethan 665; s. a. Fischer, E.
—, u. Greiff, P., Synth. des Leukanilins 669.
—, u. Ziegler, J., Pseudoleukanilin 671.
—, und Roser, L., Amidotriphenylmethan 674.
—, Condensationsprod. tert. aromat Basen 807.
—, u. Riedel, C., Einw. v. Benzaldehyd auf Dimethyltoluidin 807.
Fittica, F., Deriv. d. Nitrophenol 711; Neue Nitrophenole 1535.
Fittig, R., Ungesättigte Säuren 431.
—, u. Bredt, J., Brenzterebins. 433.
—, u. Liepmann, H., Fluoranthen, ein neuer Kohlenwasserstoff aus d. Steinkohlentheer 437.
—, u. Amthor, Lacton der Oenanthyls. 955.
—, u. Messerschmidt, das Lacton der norm. Valerians. 955.
—, Neue Lactone 955.
Fitz, A., Normal. Propylalkohol aus Glycerin 36; Spaltpilzgährung. 1309; Doppelsalze niederer Fettsäuren 1312.
Flawitzky, N., Ein f. Gase u. Dämpfe allgem. Gesetz d. Wärmecapacitätsänderung mit d. Temp. 2397.
Flockel, O., Gew. v. Potasche aus Schafsschweiss 2397.
Fleissner, F., Oxyd d. Tribenzylphosphins 1665; Best. d. Halogene in Chloraten, Bromaten u. Jodaten 2093.
Flückiger, Aetherisches Oel der Buccoblätter 2088.
Förster, M., Aethylirte o-Amidophenole u. -phenetole 818.
Foettinger, A., Hämoglobin in d. wasserführenden System eines

Echinoderma der Ophiactis virens 2435.
Forcrand, de, Hydrat des Jodmethyls 1744.
Fränkel, A., und Röhmann, F., Phosphorvergiftung bei Hühnern 2238.
Frankland, E., Oxydation organischer Substanz im Wasser 1890; s. a. Halcrow, L.
—, und Graham, C., Neue Darstellungsmethode von Dinitroäthylsäure 1985.
—, u. Tompkins, H., Zinkäthyl geg. Phenylacetonitril 1995
—, und Louis, A., Zinkäthyl gegen Azobenzol 1995.
—, u. Evans, J. C., Zinkäthyl geg. Benzonitril 1995.
Fraude, G., *o*-Kresolphtalein und Deriv. 1137.
Fredericq, L., Best. d. Eiweisskörper d. Blutserums durch Circularpolarisation 2440.
Fresenius, H., u. Bergmann, F., Zur elektrolytischen Best. d. Silbers 1755; zur elektrolytischen Best. des Nickels u. Kobalts 1755.
—, R., Best. des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese 441.
Friedel, C. u. Ladenburg, A., die Aethylreihe des Siliciums 925.
—, und Balsohn, M., Brom gegen Diphenylmethan 1241; Synth. (neue) d. Diphenylessigs., Diphenylbrommethan geg. Ammoniak 1479 und 1480.
—, und Crafts, J. M., Synth. des Hexamethylbenzols u. d. Mellithsäure 1990.
Friedländer, L., s. Tiemann, F.
Friedrich, A. R., Zersetzung der Brommethacryls. dch. Aetzkali 1745.
Fröhlich, s. Geuther u. Loos.
Funaro, A., Bild. d. Fettes u. Reifen d. Oliven 824.
—, u. Danesi, L., Ueber Succinin 820.

G.

Gabriel, S., und Deutsch, A., Schwefelhalt. Deriv. des Diphenyls 386.
—, u. Dambergis, A. K., Nitroderiv. d. Diphenylmono- u. -disulfosäure 1408.
—, u. Zimmermann, J., Dinitrohydrozimmts. u. Derivate 1680.
—, Base aus Phtalimid 1684.
Gähtgens, C., Ammoniakausscheidg. 438.
Gänge, C., Prüfung v. Rothweinen 2005.
Gaier, J., s. Birnbaum, K.
Gantter, F., und Hell, C., Oxydationskorks. u. -salze, Korksäureäthylester 1165 ff.
Gassend und Quantin, Stickstoffbest. mit Natronkalk 2241.
Gautier, A., Isomere des Phlorogluoins 1140.
Gayon, U., Inaktive Glucose oder neutraler Zucker 933.
Gerber, N., Zus. verschied. Kindernahrungsmittel 442.
Gerichten, E. von, Const. d. Phtalylchlorids 417; Apophyllens. und Cotarnin 1635.
Geuther, A., Chlortetracryls. beim Schmelzen 242; Kohlenoxyd gegen die Alkalihydrate bei höherer Temp. 323.
—, Fröhlich u. Loos, Neue Synth. v. Kohlenstoffsäuren 1356.
—, Affinitätsgrösse der Kohlenstoffs.: 1) Verw. der Chlorkohlensäure in Ameisens.; 2) Neue Kohlens.äther 2416; Gemischte Kohlensäureäther gegen Phosphorpentachlorid 2418; Aether d. vierbas. Kohlens. 2419.
Geyer, W., s. Morton, H.
Giacosa, P., Salireton 777; s. a. Nencki, M.
Girard, C., Darst. reiner Levulose 1030; s. a. Engel, R.
—, Ch., u. Pabst, J. A., Chloride geg. Anilin 1873.

Girard, J. de, Propyl- u. Isobutylacetat 2232.
Giraud, E, Darst. d. Indolins und seiner Verbindungen 1750.
Giunti, M., Vork. v. Kupfer im Organismus 204.
Gladstone, J. H., und Tribe, A., Jodaluminiumreaktion 1868.
Goĕs, B., Ueber Diphenyldiimidonaphtol 123.
Goessmann, Unters. von amerikanischen Getreidearten 1889.
Goldschmiedt, G., Idrialin 929; Idryl 1876.
—, H., s. a. Reinitzer, B. Akust. Dampfd.-Best. 768; Ueber Unterchlorsalpeters. 925.
Golubeff, P., Dinitroderiv. d. Desoxybenzoins 2403.
Gottwald, Filtration von Eiweisslösung dch. Membranen 2238.
Gottwalt, E., Quant. Anal. d. Eiweissstoffe d. Nierengewebes 2239.
Gräbe, C., s. Brunck, H.
—, u. Caro, H., Ueb. Acridin 99.
—, Alizarinblau 931.
—, u. Knecht, W., Phenylnaphtylcarbazol 1023.
—, Carbazol 1024.
—, und Mensching, C., Diphens. anhydrid 1302.
—, Reaktionsfähigkeit der Naphtole 1849.
Graham, C., s. Frankland, E.
Greene, Dioxyäthylmethylen u. die Darst. des Methylenchlorids 201.
—, W. H., Neue Synth. d. Saligenins 435; Darst. v. Brom- u. Jodderiv. d. Benzols 435; Darst. v. Methylenchlorid u. Dioxäthylmethylen 1139; Benzoĕessigsäureanhydrid 1139.
Greenisch, H. E., Nigella sativa 1998.
Greiff, P., Darst. von Anthranilsäure a. o-Nitrotoluil 288; s. a. Fischer, O.
Grete, E. A., Extraktbest. im Wein dch. Baryt 1171.
Griess, P., Neue Art v. Ammoniumverb. 246. 647; Kreatinartige Verb. a. d. aromat. Gruppe 977; β-Naphtoldisulfosäure u. Dioxynaphtalindisulfosäure 1956.
Grimaux, E., u. Adam, P., Brom geg. Epichlorhydrin 927; Synth. d. Citronens. 1358; Dichlormilchs. 1864.
Grodzky, M., s. Krämer, G.
Gröger, M., s. Bauer, A.
Grossmann, J., Alkalimetr. Best. von schwefels. Salzen 824.
Groth, Unters. des aus kryst. Gusseisen gebild. Eisenhydroxyds 725.
Groves, C. E., s. a. Stenhouse, J.
—, Stickstoffbest. in organischen Substanzen 1341 u. 1886.
Grupe, A., u. Tollens, B., Phosphate gegen citronens. Ammoniak 1267.
Guaresci, J., Podophyllin 579.
Gucci, P., s. Barbaglia, G. A.
Gustavson, G., In Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid verlaufende Reaktionen 157; Substit. v. Chlor dch. Brom in d. Chlorkohlenstoffen 2382.
Guthzeit, M., Oktylsubstituirte Acetessigäther u. Deriv. 1983.
Gutknecht, H., Ueb. α-Nitrosopropionsäure 1116.

H.

Haas, R., Vorl. vers. zur Veranschaulichung des kritischen Drucks 2203.
Habel, H., u. Fernholz, J., Quant. Best.methode d. Chloride im Harn; Zur Chemie des Quecksilbers 2441.
Habermann, J., Glycyrrhizin 1362; Elektrolyse org. Substanzen in wässriger Lösung 2081.
Hagen, E., s. Müller, W.
Halberstadt, W., s. Claus, A.
Halcrow, L., und Frankland, E., Wirkung d. Luft auf dch. Pflanzenreste verunreinigtes Wasser 1889.
Hamburger, E. W., Aufnahme und Ausscheidung des Eisens 1753.
Hammersten, O., Fibrinogen 2091.

Hammerl, Spec. Wärme concentrirter Lösungen 195.
Hampton, F., Existenz und Eig. d. Phosphorpentajodids 1976.
Hanhardt, Tolandichlorür 209.
Hannay, J. B., Darst. v. Diamanten 774.
—, und Hogarth, J., Lösl. fester Körper in Gasen 774.
Hanriot, Const. d. Epichlorhydrins 202.
—, M. u. Doassans, E., Bestandtheil aus Thalictrum macrocarpum 1878.
Hansen, H., s. Claus, A.
Hantzsch, A., Uebf. v. α-Naphtylamin in α-Naphtylmethyläther 1347; Käufl. Trimethylamin geg. β-Naphtol 2053; Paraoxyphenol u. einige v. Hydrochinon deriv. Aldehyde u. Alkohole 2419.
Hardtung, E., s. Post, J.
Harmsen, W., Nitro- m. xylolsulfos. 1558.
Harnack, E., Ditaïn 1648.
—, u. Meyer, H., Alkaloide d. Jaborandiblätter 1997.
Harrow, G. H. U., Carbopyro- und Pyrotritarsäure 928.
Hartley, W. N., Prüfung v. Terpenen auf Cymol m. dem ultravioletten Spektrum 2097.
Hartwich, C., Blaufärbung d. Brodes dch. Rhinanthin u. dessen Vork. in Pflanzen 2092.
van Hasselt, A., Direkte Best. des Sodagehaltes in Potaschen 1040.
Haushofer, K., Kryst.best. v. Glycidsäure, Serin 1077.
Hautefeuille, P., Neue Eigenthümlichkeit der Vanadate 1020.
—, und Chappuis, J., Ueber Ozon 1972; Verflüssigung d. Ozons und seine Farbe im Gaszustande 2230; Verflüssigung d. Ozons bei Gegenw. v. Kohlens. und seine Farbe 2408; Umw. d. Sauerstoffs in Ozon durch elektr. Strom in Gegenw. fremd. Gases 2408.
Héger, M. P., Fixationsvermögen gewisser Organe für Alkaloide 1482.
Heine, K., γ-Isophtalsulfosäure und die entsprechende oxyisophtalsäure 491.
Heintz, W., Existenz des Acetonins, Verh. des Triacetonamins zu Aethyljodid 430; Verb. des Harnstoffs mit Goldchlorid 1137; Diäthylidenlactamids. 1358; Schwefel enthaltende Acetonbasis 1745; Triacetondiamin 1745.
Hell, C. u. Mühlhäuser, O., Fein vertheiltes Silber geg. Brombuttersäureäthyläther 473; Aus Brombuttersäure entstehende Säuren $C_8H_{14}O_4$ 479.
—, und Urech, F., Substitutionsgeschwindigkeit des Broms in der Fettreihe 531.
—, s. Gantter, F., 1165.
—, Höhere Fettsäure im Buchenholztheerparaffin 1709.
—, und Hermanns, O., Lignocerinsäure 1713.
Hemilian, N., Diphenyl-*p*-xylylmethan u. Naphtyldiphenylmethan 2389; Aluminiumchlorid gegen Fluorenalkoholchlorür 2389.
—, V., Synth. des Naphtyldiphenylmethans 678.
Hempel, W., Abwehr gegen HH. Kolbe u. von Meyer 994.
Hensen u. Falck, Ident. v. künstl. u. natürl. Atropin 105.
Hepp, P., Oxydation d. Di- u. Trinitrobenzols 2346.
Hermann, F., Best. d. Anzahl der isomer. der Formel C_nH_{2n+2} 792.
Hermanns, O., s. Hell, C.
Heron, J., s. Brom, H. T.
Herter, E., Pankreassecret vom Menschen 822.
Herth, R., Synth. d. Biguanids 1358.
Herzfeld, A., Acetylirung v. Kohlenhydraten nach Liebermann's Verfahren 265.
Herzig, J., s. Weidel, H.

Herzig, J., Phenol-o-sulfos. u. ihr Verh. geg. Kaliumhydroxyd 2233.
Hesse, O., Chinasäure, Chinon und verwandte Substanzen 436; Chinarinden 575; Pereirorinde, Carobablätter, Morphinchlorhydrat 1032; Alkaloide d. Ditarinde 1750; Rinde von Alstonia spectabilis 1750; Calycin 1816; Beziehungen d. Echitamins zu Ditaïn 1841; Chinologische Bemerkung. 2079; Erwiderung 2093; Rinde v. Aspidosperma Quebracho 2308; Cinchonin 2426; Cinchonidin u. Homocinchonidin 2425.
Heumann, K., einige Ultramarinverb. 925; s. a. Calm, A.
—, Z. Kenntniss einiger Ultramarinverb. 1740; Nomenklatur von Azoverbindungen 2023.
Hill, H. B., Mucobromsäure 734; s. a. Maberg, C. F.
Hirsch, A., Chinonchlorimid u. ähnl. Subst. 1903.
Hjelt, E., Ammoniak geg. die Aethyläther der Camphoronsäure 796; Ueb. Caryophyllin 800; Wasser geg. Malons.ester 1949.
Hodgkinson, W. R., Natrium geg. Isobuttersäurebenzyläther 927; Natrium geg. Phenylessigs. Aether 1869; s. a. Perkin, W. H. jun.
Hoermann, J. von, Geschichte d. symmetr. β-Dichloracetons 1706.
Hoffmann, F. A., s. Boehm, R.
Hofman, A. W., Aromat. den Senfölen und Sulfocyanaten isomere Basen 8; Nekrolog auf P. Mendelsohn Bartholdy 297.
—, O., Zink- u. Jodallyl geg. Acetessigester und Diäthylacetessigester
—, A. W., Nekrolog auf N. Zinin 449; Amidophenylmercaptan od. Sulfhydranilin 1223; Umwdlgen. d. Schwefelcyanmethyls dch. erhöhte Temperatur 1349; Sechsfach methylirtes Benzol 1729; Erkennung u. Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoffe 1732.
Hofmeister, F., Zur Lehre vom Pepton 1753.
Hogarth, J., s. Hannay, J. B.
Hogg, T. W., Kohlenstoff im Stahl u. Wirkung d. Härtens 2232.
Hoglan, P., Zersetzbarkeit d. Calomel 1978.
Hoogewerff, S. u. v. Dorp, W. A., Carbonsäuren des Pyridins 61; Pyridintricarbonsäure aus den Chinaalkoloiden 152; Zur Kenntniss d. Lepidins 1639; Chinaalkaloide geg. übermangans. Kalium 1979.
Hoppe Seyler, F., Chlorophyll 1244.
Hornberger, R., s. Prehn, A.
Horsin-Déon, P., Neutraler Zucker u. Invertzucker 934.
Houzeau, A., Best. des Schwefels in den Pyriten 1145; Mineralwasser v. Rouen und Forges-les-Eaux 1145.
Howe, A. B., Aethylcrotonsäuren 431.
Hübner, H., und Lellmann, E., Dijodpropylalkohol und Jodallylalkohol 460.
—, und Stromeyer, A., Nitrirung der p-Nitrobenzoësäure zu einer Dinitrobenzoësäure 461.
Hüfner, G., zur Abwehr 823; Krystallinisch. Hämoglobin 2001; menschliche Haut geg. Lithiumchlorid 2003; Zur physikalischen Chemie des Blutes 2435.
Hulva, F., Anal. d. Kainzenbrunnens 2007.
Humpidge, T. S., Atomgew. d. Berylliums 2412.
Hutchinson, C. C., Trenn. u. Best. von Cadmium in Gegenwart von Zink u. Trenn. von Cadmium, Kupfer u. Zink 581.

I.

Imbert s. a. Cazeneuve, T.
Isambert, Verb. v. Ammoniak mit Palladiumchlorür u. -jodür 2409.
Issleib, M., Hopfenbitter u. Hopfenharz 1243.

J.

Jackson, O. R., s. Baeyer, A.

—, L. C., u. Field, A. W., Brom geg. Toluol u. Derivate 1215.

—, u. White, J. F., *p*-Chlorbenzylverbindungen 1218; *o*-Brombenzylverb. 1218.

Jacobsen, O., Ueb. Isophtalsulfosäure u. Oxyisophtals. 703; Anhydrosulfaminisophtals. 1554.

—, u. Lönnies, H., α-Sulfo-*i*-phtalsäure 1556.

—, Oxyuvitins. 2050.

Jahn, H., Phosphoniumjodid. geg. Schwefelkohlenstoff 127. 614; Zers. organischer Verbindungen mit Zinkstaub 983; Zers. d. Alkohole durch Zinkstaub 2082; Zersetz. einf. org. Verb. dch. Zinkstaub 2107. 2233.

—, E., Bestandth. d. äther. Oele von Origanum vulgare u. Thymus serpyllum 1141.

Janovsky, J. V., Niobit vom Isergebirge 139; Opt. Constanten 2272; Aenderung d. Molekulargewichts u. d. Molekularrefraktionsvermögen 2415.

Japp, F. R., α- u. β-Phenanthrencarbonsäure u. über die Const. des Phenanthrens. 573; Organozinkverb. geg. Chinone; Const. d. Phenanthrenchinons 761.

Japp, F., und Wilcock, E., Benzaldehyd gegen Phenanthrenchinon 2085.

Jawein, L., s. Beilstein, F.

Jay, Einfl. d. Zuckers auf die Harnstoffbest. 1039; Einfl. d. Glycose auf Harnstoffbest. 1885.

Jobst, J., Kryst. borsaures Chinoidin 750.

Johikawa, J., In Japan verwendete tanninhaltige Stoffe 2443.

Jones, H. C., Schwarze Substanz aus Schwefel 1364; Fünffachschwefelnatrium 1500.

—, Ch., Natriumpentasulfid 1859.

Jordan, O., Dibrom- u. Tetrabromhydrazobenzosulfos. 1360.

Jorissen, A., Unters. d. Alkohols auf Fuselöl 2439.

Jourdan, F., Synth. der normalen Nonylsäure und einer mit der Palmitinsäure isomeren Säure 434.

Jungfleisch, E., Darst. von Acetylen 777.

Justum, C. S., Kohlenstoffbest. in Eisen u. Stahl 441.

Jutz, Zus. d. Phenylbrommilchs. 309.

K.

Kachler, J., Von Hrn. Ballo aus dem Campher erhaltene vermeintliche Adipins. 487.

—, u. Spitzer, F. V., Camphen des Borneols und des Camphers 573; Hydrocamphen 615; Campherkohlens. 1412; Neuer Kohlenwasserstoff aus der Camphorgruppe 2236.

Kahlbaum, G. W. A., Polymere Acryls.-methylester 2348.

Kajander, N., Lösungsgeschwindigkeit d. Magnesiums in Säuren 2387.

Kamenski, J., s. Wallach, O.

Kariof, K., Derivate d. Dimethylhydrochinons 1673; Dipropylresorcin u. Derivate 1677.

Kohlstadt, A., Auftreten von freiem Schwefel bei trockner Dest. v. Steinkohlentheer 1345.

Kekulé, A., Synthese der Citronensäure 1686.

—, Anschütz, R., Tanatar's Bioxyfumars. 2150.

Kelbe, W., s. Ziegler, A.; Abiëtinsäure 888; Neues Cymol im leichten Harzöl. Darst. Umw. in cymolsulfosaure Baryumsalze, Cymolsulfamide, Isophtals. 1157; Erwiderung 1827.

Kemperdick, s. Claus, A.

Kerner, G., Prüf. v. schwefels. Chinin auf fremde Chinaalkaloïde 829; Chinidin u. Cinchonidin u. die Nomenklatur dieser Alkaloïde 1142.

Kessler, F., Angebl. Nichtexistenz der Pentathions. 424; Atomgew. d.

Antimons 570; Krystallisirtes Hydrat d. Kieselfluorwasserstoffs. 1353.
Kienlen, P., Werthbest. des Bitumens in Gesteinen 1248.
Kingzett, C. T., Organische Substanz im Wasser 1365.
Kinkelin, s. Erlenmeyer, E.; Wasser geg. Chlormilchs. 309.
Kiliani, H., Identität v. Arabinose u. Lactose 2304; Oxydation v. Lactose u. Lactons. durch Silberoxyd. Darst. d. Lactons. 2307; Darst. der Glycols. a. Zucker 2424; Inulin 2426.
Klein, D., Borowolframate 1239; Natriumborowolframate 1861; Wolframbors. 1977; Borodeciwolframs. u. Natriumsalz 2076; Boroduodeciwolframs. u. Kaliumsalz 2077.
—, O., Verb. organ. Basen mit den Quecksilberhaloïdsalzen 834.
Kleinschmidt, F., s. Städel, W.
Klimenko, E., Geschichte d. Milchsäuren 2405.
Knecht, W., s. Gräbe, C.; Dampfd.-Best. im Dampfe von Phosphorpentasulfid 1034.
—, u. Unzeitig, J., α- u. β-Dinaphtylenoxyd 1724.
Knietsch, R., s. Liebermann C.
Kochs, W., Bildungsstätten d. Aetherschwefelsäuren im Organismus 2431.
Köhler, H., Synth. des Phosphenylsulfochlorids 463; Antimonpentachlorid geg. Phosphoroxychlorid 875; Phosphorchlorür gegen Benzol im Phosphenylapparat 1623; Chloride gegen Phosphenylchlorid 1626.
Kölle, G., Naphtolderiv. 1953.
König, F., Nachweis d. Fuchsins im Wein 2263.
König, J., u. Krauch, C., Quant. Best. des i. Wasser gelösten Sauerstoffs 154.
—, u. Krauch, C., Best. des freien, in Wasser gelösten Sauerstoffs 1756.
Königs, W., Phosphorpentachlorid u. -oxychlorid gegen salzs. Cinchonin 285; Synth. des Chinolins 911.
Kolbe, H., u. v. Meyer, E., Abfertigung des Hrn. W. Hempel 939.
—, Zerstörende Wirkung d. Holzsubstanz auf Salicylsäure 1142, 1759: Di- u. Tricarbinole 1868.
Kolli, A., u. Wachowitsch, Syntheseversuche d. Saccharose 2389.
Koninck, L. L., de, Darst. v. Salzsäure; Brom als Reagens in Bromkaliumlösung 2240.
Konowaloff, D., Salpeters. gegen *i*-Dibutylen; Schwefels. geg. *i*-Butylalkohol 2395.
Kopp, A., Correspondenzen a. Paris 193, 198.
Kossel, A., Peptone u. ihr Verhältniss zu den Eiweisskörpern 577; Verh. v. Phenyläthern im Thierkörper 1879; Nuclein d. Hefe 1879.
Kostitschoff, Verbind. d. Phosphorsäure im Boden 2402.
Krämer, G., Quant. Best. d. Acetons im Methylalkohol 1000.
—, u. Grodzky, M., Einfluss d. im Holzgeist enthaltenen Nebenbestandtheile auf d. Methylirung des Anilins 1005.
Krafft, F., Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearinaldehyd 1413.
Krakau, A., Z. Kenntniss d. Chinolins u. a. Alkaloide 2310.
Kramps, J. M., Ureïde 788; s. a. Aronstein, L.
Kratschmer, F., s. Seegen, J.
Krauch, C., s. König, T.
Kraut, K., Belladonnin 165.
Kretschy, M., s. Barth L.
Krunch, C., s. König, J.
Kufferath, Abwesenheit der Gallensäuren im Blut n. d. Verschluss d. Gallen- u. d. Milchbrustganges 1033.
Kuhara, M., Neue Methode der volum. Best. des Wismuths 939.
Kurbatow, A., s. Beilstein, F.

L.

La Coste, W., Arsinobenzoës. 2176.
Lade, s. Claus, A

Ladenburg, A., s. Friedel, C.
Ladenburg, A., Künstliche Alkaloide 104; Tropidin 252; Hyoscyamin 254; Duboisin 257.
—, u. Rügheimer, L., Künstl. Bild. der Tropasäure 373.
—, u. Meyer, G., Daturin 380.
—, Beziehungen zwischen Hyoscyamin u. Atropin und Umw. d. einen Alkaloïds in das andere 607; die Alkaloïde a. Belladonna, Datura, Hyoscyamus u. Duboisia 909. 1137.
—, u. Meyer, G., Oxybenzoyltropeïn u. Benzoyltropeïn 1081. 1137
—, Tropeïne 1081. 1137.
—, u. Schulz, Cinnamyltropeïn 1085.
—, Homatropin 1340; Hyoscin 1549.
—, u. Rügheimer, L., Synth. der Tropasäure 2041.
Laiblin, R., Bromderivate d. Nicotins 1212. 1996.
Landmann, B., s. Michaelis, A.
Lange, R., s. Lippmann, E.
Landolph, F., Zusammenstellung v. Anetholderiv. 144.
Landolt, H., Umkehrung der Rotationsrichtung opt. akt. Substanzen 2329.
Landsberg, E., Schicksal des Morphins i. lebenden Organismus 2436.
Landsberg, L., s. Stahl, R.
Landshoff, L., s. Liebermann, C.
v. Lasaulx, Kryst.best. des bromwasserstoffsauren Oxytoluyltropeïns 1087.
Latschinoff, P., Cholecamphersäure u. Cholansäure 1052; Chols., welche feste Fettsäuren enthält 1911.
Laubenheimer, A., Cyanquecksilber geg. Diphenylsulfoharnstoff, Entst. von Hydrocyancarbodiphenylimid 2155.
Le Bon, G., u. Noël, G., Vork. v. Blaus. u. giftigem Alkaloïd i. Tabakrauch 1882.
Lechartier, E., Best. organ. Stoffe im Wasser 826.
Ledderhose, G., Glycosamin 321.
Leeds, A. R., Salpetrigs. Ammonium u. die bei Ozonisation d. Luft dch. feuchten Phosphor erhalten. Nebenprod. 568; Bild. von Wasserstoffhyperoxyd u. Ozon bei Einw. von feuchtem Phosphor auf Luft 1066; Wasserstoffhyperoxyd u. Ozon 1132. 1858.
—, u. Everhart, E., Wasser u. Silberoxyd geg. Benzolhexachlorid u. Naphtalintetrachlorid 1870.
—, Zers. von Jodiden durch Säuren 1974; Untersalpeters anhydrid geg. org. Verbindungen 1993; Licht u. Dunkelheit geg. titrirte Salmiak u. Tanninlösung 2006; Darst. v. Ozon dch. Erhitzen v. sauerstoffhaltigen Substanzen 2351.
Leffmann, H., Vorles.vers.: Verh. v. Wasser zu Magnesium 1978.
Lefort, J., Abwes. d. Hg in der Rocherquelle zu St. Hectaire (Puy de Dome) 1485.
Lehne, A., Condens. von Benzhydrol u. Naphtalin 358; Paraditolylnitrosamin 1544; *p*-Ditolylhydrazin 1546.
Lellmann, E., s. Hübner, H.
Lenz, W., Gehaltsbest. d. Glycerins 1758.
v. Lepel, F., Verh. von Fruchtsäften verschied. Alters gegen Reag. 442; der Alkannafarbstoff, e. neues Reag. auf Magnesiumsalze 762; Pflanzenfarbstoffe als Reagentien auf Magnesiumsalze 766.
Letts, E. A., Natrium geg. Terpentinhydrochlorat 793.
Leuckart, R., Aethylharnstoff und Deriv. 572.
Levallois, A., Vork. einer Substanz, in Glucose leicht überführbar, in Soja hispida 1484.
Levy, S., u. Schultz, G., Gechlorte Chinone 1427.
L'hote, L., s. Bergeron, G.
Lieben, A., Anal. von vier Turiner Wässern 826.

Lieben, A., u. Zeisel, Bemerk. betr. Synth. v. Glycerinen 2032.
Liebermann, C., u. Bischof, A., Die dritte Anthraconmonocarbons. 47.
—, u. Völtzkow, M., Phenylsenfölglycolid 276.
—, Const. d. Sulfurethane 682.
—, und Völtzkow, M., Darst. und Const. von *p*-Tolylsenfölglycolid 682.
—, u. Natanson, *p*-Tolylsulfurethan 689.
—, u. Landshoff, L., Verb. von Aether mit Phosphorpentachlorid 690.
—, u. Tauchert, Formel des Catechins 694.
—, Fluorescenz in d. Anthracenreihe 913.
—, u. Natanson, S., *p*- u. *o*-Tolylsulfurethan 1575.
—, u. Lindemann, L., Verbindungen d. Anthracens mit Stickstoffoxyden 1584.
—, u. Knietsch, R., Zus. d. Aeskulins u. Aeskuletins 1590.
—, Reduktionsvers. am Anthrachinon 1596.
Liebmann, Synth. v. Cumol 45; s. a. Wallach, O.
Liebschütz, s. Pellet, H.
Liepmann, H., s. Fittig, R.
Lindemann, L., s. Liebermann, C.
Lindhorst, R., s. Claus, A.
Lindo, D., Rothes Quecksilberoxyd in alten Graupulvermustern 1860.
Link, G., Phloroglucin- u. Diresorcinphtalein u. deren Phtaline 1652.
Lipp, A., Deriv. d. Isobutylaldehyds 905.
Lippmann, E. O. von, u. Lange, R., Oxycumins. 1660; Inversion d. Rohrzuckers durch Kohlens. und eine Eig. d. Invertzuckers 1822; Vork. v. Sacharin im Osmosezucker 1826; Oxycumins. 1876; Condens. tertiärer Basen mit Stickstoffoxyd 2136.
Lippmann, E. O. von, Vorkommen von Vanillin in Rohzuckern 657.
Lloyd, J. U., Anemosis californica 1999.
Lockyer, J. N., Neue Meth. d. Spektralbeobachtung 938.
Lönnies, H., γ-Sulfoisophtalsäure u. die Oxyisophtalsäure 703.
Löw, O., Synth. Beschaffung der Ameisens. 324; Lecithin u. Nuclein in d. Hefe 2089; s. a. v. Nägeli, C.
Long, J. H., Diffusion v. Salzen in wässerig. Lös. 1016.
Loos, s. Geuther u. Fröhlich.
Lorenz, C., Methylenkaffeesäure, Methylenhomokaffeesäure und durch Anlagerung von Wasserstoff entstehende Säuren 756.
Losanitch, S. M., Const. des Tetranitrodiphenylcarbamids 1297.
Lossen, F., Guanidin, ein Oxyd.prod. des Eiweiss 935.
—, W., Vertheilung der Atome im Molekül 2408.
Louis, A., s. Frankland, E.
Love, E. G., Essbare Erde aus Japan 1020.
Luckow, C., Anw. des elektrischen Stromes in d. analyt. Chemie 440.
Ludwig, E., App. z. Best. d. Stickstoffs 883.
Lüdecke, Kryst.unters. von Oktacetylmilchzucker u. -maltose 266.
Lundvall, C. F., s. Claesson, P.
Lunge, G., Ueb. Manganbest., Manganschlamm u. Salpetrigs. 208; Anal. u. Zus. d. Weldonschlammes 935.
—, und Steinkauler, Th., Neuer Kohlenwasserstoff aus Sequoia gigantea 1656.
—, Best. d. Schwefels in Kiesen 2242.
Lurie, G., s. Birnbaum, K.
Lux, F., Werthbest. der Bleimennige 1039; Einfacher Aspirator; Flavescin, neuer Indicator 2243.

M.

Maberg, C. F., u. Hill, H. B., Oxyd.-prod. der Dimethylharnsäure 739.

Macagno, H., Tannin im Sumachlaub 578.
—, J., Nachweis u. quantit. Best. des Schwefelkohlenstoffs 2438.
Mac Houl, D. A., Deriv. der Anthrachinonsulfosäure 692.
Mac Leod, H., Bild. von Ozon bei langsamer Oxyd. v. Phosphor 568.
Mactear, J., Best. d. Stickstoffverb. in d. verschied. Stadien der Schwefelsäuregew. 937.
Magatti, G., Oxyd. substit. Phenole 224.
Magnier de la Source, L., Colloïdales Eisenoxyd 1741.
Maissen, P., Darst. der Campersäure und ihres Anhydrids 1873; s. a. Schiff, R.
Malenco, V., u. Cossa, A., Grüner Granat 2413.
Mallet, J. W., Atomgew. u. Valenz des Aluminiums 1133; Einfluss des Wasserstoffs im Aluminium auf d. Atomgewicht 1859.
Maly, R., u. Andreasch, R., Zers. von Nitrososulfhydantoin dch. Baryt u. über die Nitrosothioglycolsäure 601.
—, Bild. freier Schwefelsäure u. einige andere chem. Verhältnisse d. Gastropoden, besonders von Dolium galea 1033; Wärmetönung bei d. künstl. Verdauung 2089.
Marcano, V., Neues Sulfocyanat des Platins 925.
Marcet, W., Apparat bei der Pettenkofer'schen Kohlens.best. in ausgeathmeter Luft 1890.
Marcheti, C., Bromnaphtoläther 204.
Marguerite, P., Anderthalb basisch. Aluminiumsulfat 1740.
Marignac, C., Die Erden des Samarskits 1134.
Markownikoff, W., Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe 1842; Itacons.anhydrid 1844.
Marsden, S., Neue Borkupferverb. 2077.
Masino, F., Verb. d. Myristinsäurereihe 820. 1136.
Masson, O., s. Ramsay, W.
Maumené, E. J., Ammoniumcarbonat 1134.
Mauro, F., Complexe, Bors. enthaltende Säuren 1478.
Mayencon, Gegenwart v. Cer in d. Steinkohlenterrain von St. Etienne 2414.
Mayer, A., Einfluss des Sauerstoffs und d. Gährung 1163.
—, L., Quantitative Best. der arsenigen Säure b. Anwesenheit von Arsensäure 1754.
Mazzara, G., *p*-Aethylmethylphenol 1871; Dibenzylentetrabrom-*p*-dimethylphenylamin 1995.
Medicus, L., Nachw. von Phosphor bei Vergiftungen 1040; Extraktionsapparat 1041.
—, u. Scherer, G., Butterprüfung 1041.
Méhn, C., Harnstoffbest. 1146.
v. Mehring, s. Musculus.
Meier, F., s. Crafts, J. M.
—, u. Crafts, J. M., Dampfd. des Jods 851.
Meissl, E., Specifisches Drehungsvermögen d. Laktose 1760.
Meldola, R., Nitroso-*β*-Naphtolsulfos. 1994.
Melikoff, P., Oxyacrylsäure 271; Const. der flüssig. Chlormilchsäure u. Oxyacrylsäure 956; *β*-Brommilchsäure 958; Amidomilchsäure 1265; Bild. der *α*- u. *β*-Chlormilchs. 2153.
Mendelejeff, D., Z. Geschichte des period. Gesetzes 1796; Widerstandsleistung d. Flüssigkeiten 2404.
Mengeot, A., Entstehung grüner beständiger Chromchloridkryst. 1977.
Menke, A. E., s. Wright, C. R. A.
Mensching, C., Nitrirung von Salicylanilid 462; s. a. Gräbe, C.
Menschutkin, N., Aetherificat. der ungesättigten einbas. Säuren 162; Struktur der Sorbinsäure u. Hydro-

sorbinsäure 163; Einfl. d. Isomerie d. Glycole auf die Bild. d. Essigs. äther 1812; Z. Kenntniss d. mehratom. Alkohole 1814; Aetherification d. ungesättigten einbas. Säuren 2387; Einfluss d. Isomerie d. Alkohole u. Säuren auf Bild. d. zusammeng. Aether 2414.
Merz, V., u. Tibiriçá, J., Synthet. Beschaffung der Ameisensäure 23.
—, u. Weith, Dithiodidimethylanilin, Tolandichlorür, gebromte Chinone, Kupfervitriol u. Wismuth- u. Antimontrichlorid beim Ueberhitzen mit Wasser 209.
—, Synth. der Ameisensäure 594.
—, u. Weith, W., Substitutionsweise Einführung von Phenolresten 1298; Vorlesungsvers. 718.
Messerschmidt, s. Fittig, R.
Meyer, A., s. Musculus, F.
—, C., s. Meyer, V.
—, C. F., Zurückgegangene Phosphorsäure 1037; Zurückgehen d. eisen- u. thonerdehaltigen Superphosphate (Berichtigung) 1758.
—, E. von, Erwiderung auf Hrn. W. Hempels Abwehr 1487; Kyanäthin u. daraus entstehende Basen 1985; s. a. Kolbe, H.
—, G., s. Ladenburg, A.
—, H., s. Harnack, E.
—, L., Zur Geschichte der period. Atomistik 220, 259; zu V. Meyers Dampfdichtebest. 991; Atomgew. d. Berylliums 1780; Verdampfung ohne Schmelzung 1831; Z. Gesch. der period. Atomistik 2043.
—, P., Darst. von Senfölen und Harnstoffen aus d. drei isomeren Chlornitrobenzolen 13.
—, V., Vers. über Dampfd. der Alkalimetalle 391; Verh. des Jods in hoher Temp. 394.
—, u. C., Best. d. Dampfd. von Jod u. Quecksilberchlorid im Salzsäuregas 408.
—, u. Züblin, H., Z. Kenntniss des Chlors 399; Platinbromid 404; Dichte d. Bromdampfes bei Gelbglut 405.
Meyer, V., Beobacht. über Dampfd. 401; calorimetr. Temp.best. 407.
—, u. Züblin, H., Flüchtige Metallchloride 811.
—, Jod 1010; Dampfd. d. Jods 1103, 1721; Best. des spec. Gew. permanenter Gase 2019.
Michael, A., Darst. d. Methylaldeh. 1864; Aethylsenfölbildung 1866; Monoäthylphtalat 1873.
Michaelis, A., s. La Coste, W.
—, u. Becker, P., Phenylborchlorid u. die Valenz des Bors 58.
—, u. Paneck, C., Ueb. Homologen des Phosphenylclorids u. Wirkungsweise des Aluminiumchlorids 653.
—, u. Landmann, B., Const. der Selenigsäure 656.
—, Aethylphosphorchlorür u. Homologe 2174.
Michler, W., Correspondenz aus Zürich 207.
Miller, W. v., Rouge Français 268; neue Farbstoffe 542; Hydroxyvaleriansäuren u. Angelicasäuren 572; neue Farbstoffe 803; Bibricher Scharlach 980.
Millot, A., Ulminkörper 934; Synth. von Ulminsubstanzen 1032; Eig. d. Dicalciumphosphats 1036; Zurückgehen der Phosphorsäure 1038.
Mills, E., Chemische Curven, Vorles. Vers. 1486.
Möller, H., Cyanamidverbindungen d. Bernsteins 1987.
Mohr, C., Best. der Phosphorsäure mit Uran in Gegenwart von Eisenoxyd 1035.
Moissan, H., Chromsulfür u. -selenür 1021; Chlor geg. Chromsesquioxyd 1740; s. a. Etard, A.
Moitessier, s. Engel, R.
Montgolfier, J. de, Deriv. des Terpentinöls u. Cymols 821.
Morawsky, T., Bleiglyceride u. die quant. Best. d. Glycerins 2429. 2439.

Morin, H., Gelose 1141.
Moritz, E., s. Claisen, L.
Morley, H. F., Methylirte Dioxäthylenamine 222, 1023; *i*-Propylenneurin 1805.
—, H. G., Ueb. Propylneurin 1990.
Morrell, T., Best. kleiner Mengen v. Kali m. Platinchlorid 1886; Zus. d. Gases in d. Höhlungen einer Bessemer Barre 1886; Best. v. Kupfer als Oxyd 1886.
—, T. T., Best. des Alkohols durch Rhodankobalt 2004.
Morris, G. H., α-Methyloxybernsteinsäure 427.
Morton, H., u. Geyer, W., Neue Sulfos. d. Phenanthrens 1870.
Mott, H. A., Werthbest. der Zucker des Handels, Absorpt. von Zucker durch Knochenkohle 1147; Thonerdesalze gegen d. Magenflüssigkeit beim Verdauungsprocesse 1754.
Mourrut, s. Richet.
Moutard-Martin, s. Richet, C.
Muck, F., Aschenbest. in Steinkohlen u. über das Einäschern überhaupt 1034; Beseitigung grosser Mengen von Natrium- u. Kaliumchlorid bei Mineralanal. 1035.
Mühlhäuser, O., *o*-Anisidin 919; s. a. Hell, C.
Müller, A., Werthschätzung d. Dachkupfers 1014.
Müller Erzbach, W., Volumenverhältnisse u. Verwandtschaft einiger Haloïdsalze 1658.
Müller, H., s. Claus, A.
—, W., u. Hagen, J., Traubenzucker gegen Kupferoxydhydrat; Trommer'sche Probe 2096.
—, u. Hagen, E., Zuckertitrirung m. Knapp'scher Lösung; Kupferoxydhydratreduktion m. Traubenzucker in neutr. Lösung 2442.
Müntz, s. Schlösing.
Muir, M. P., u. Slater, C., Einfluss von Verdünnung u. Temp. auf chem. Reakt. 774.
Muir, M. P., Chemisches Gleichgew. 1478; Aetherisches Oel der Salbei 2088.
Musculus u. von Mehring, Umw. d. Stärke in Glycogen durch diastatische Fermente 823.
—, u. Meyer, A., Erythrodextrin 2239.
Mylius, E., Referate 422. 568. 774. 817. 924. 1016. 1130. 1238. 1353. 1477. 1738. 1857. 1970. 2073. 2230. 2406.

N.

Nägeli, C. von, u. Löw, O., Fettbild. bei den niederen Pilzen 439.
—, Wärmetönung bei Fermentwirkungen 2089.
Nasini, R., s. Carnelutti, G.
Natanson, S., Fittica's viertes Nitrophenol 415.
—, s. Liebermann, C.
Naumann, A., Molekulargew. und Dichte in Gasform 468; Dissociation d. Joddampfes 1050.
Neale, A. T., Zwei Azosulfotoluolsäuren 1747.
Nencki, M., Vorstufen des Harnstoffs im Organismus 1143.
—, u. Giacosa, P., Arom. Kohlenwasserstoffe im Thierkörper 2001; Oxyd. d. Benzols durch Ozon und Oxydation in Organismen 2001.
—, Z. Kenntniss der Skatolbildung 2002.
Nevile, R. H. C., u. Winther, A., Const. der Prod. der Einw. von Brom und Salpetersäure auf aromat. Amidokörper und die sechs isomeren Bromtoluole 962; die sechs Tribromtoluole, die drei Tetrabromtuluole u. das Pentabromtoluol 974; Arom. Amidosulfosäuren 1940.
Nickles, B., Gebrauch d. Spektroskops zur Unterscheidung der An-

thracene 829; Entdeckung v. Baumwollsamenöl im Olivenöl 1889.
Nietzki, R., Xylolderiv. 470; Durch Einw. von Naphtol auf Diazoazobenzol entstehende Farbstoffe 800; Biebricher Scharlach 1838.
Nilson, L. F., Platojodonitrite 775; Atomgew. u. Salze d. Ytterbiums 1430; Atomgew. u. einige charakterist. Verb. des Scandiums 1439.
—, u. Pettersson, O., Atomgew. u. d. wesentl. Eig. d. Berylliums 1451, 2035; Molekularwärme u. -volumina d. seltenen Erden u. deren Sulfate 1459.
Noël, G., s. Le Bon, G.
Nölting, E., s. Reverdin, F.
Nolte, Chlorgehalt in versch. Samen u. Futterpflanzen 197.
Noorden, C. von, Quantit. Spektralanal., besonders d. Blutes 439.

O.

Oechsner de Coninck, Darst. von reinem Resorcindimethyläther 1991, Pyridinbasen 1996.
Offer, H., Guthries Kryohydrate 2076.
Offret, J., Dichte des verflüssigten Sauerstoffs 1131.
Ogier, Neuer Siliciumwasserstoff 200; s. a. Berthelot.
Oglialoro, A., *p*-Oxymethylphenylzimmtsäure 203.
Oppenheim, H., Physiologie u. Pathologie der Harnstoffausscheidung 2435.
Oppermann, J., s. Tiemann, F.
Ossikovszky, J., Zimmtaldehyd als Spalt.Prod. bei d. Fibrin-Pankreasverdauung 326; Const. d. Tyrosins u. Skatols 328.
Ossikowsky, J., Schwefelarsen als Gift 2240.
Ossipoff, Wasserstoff geg. Dibrombernsteins. in sauren Medien 2403.
Ostwald, W., Chem. Affinitätsbestimmungen 1970; Massenwirkung d. Wassers, volumchemische Studien 2230.
Otto, R., Const. der Sulfinsäuren, Synth. (neue) v. Sulfonen 1272; v. Thiosulfons.äthern 1282; Schwefelhaltige Benzylverbindungen 1283; Quecksilber- und Bleiäthylmercaptid bei höh. Temperatur 1289; Schwefelsäure gegen arom. Mercaptane 1290; Sog. Beckurt's Toluolmetasulfos. 1292.
Owens, M. E., s. Clarke, F. W.

P.

Pabst, J. A., Continuirliche Darst. v. Essigs.äthyläther 1240; Oxydation d. Mannits 2425; s. a. Girard, Ch.
Page, W. T., Löslichkeit d. Schwefelkohlenstoffs in Wasser 2079.
Panebianco, R., Krystallform des Nitrosothymols, d. Lapachosäure u. Cuminsäure 818.
Pannes, s. Wallach, O.
Papasogli, G., Reaktion auf Nickel 203.
Parker, J. S., Kohlenstoff im Stahl 2006.
Parrisius, A., s. Tiemann, F.
Parsons, H. B., Pflanzenanalyse 1370.
Passavant, S. C., Nitrile aus Blaus. und Aethylaldehydammoniak 428.
Pastrovich, Versuch z. Darst. von Methylfluoresceïn 549; siehe a. Schwarz, H.
Paterno, E., und Canzoneri, F., Deriv. d. natürl. u. synth. Thymols 1872.
—, Bestandtheile des Stereocaulon vesuvianum 1878.
Pavy, Volum. Zuckerbest. durch ammoniak. Fehling'sche Lösung 1884.
Pawlewski, B., Geschwindigkeit d. Reaktionen 334; Säure aus Viscum album 2406.
Peake, W. A., s. Warington, R.
Pechmann, H., Frhr. von, Verbindungen d. *o*-Benzoylbenzoësäure mit Phenolen 1608.

Peirce, G. K., s. Smith, E. F.
Peitzsch, B., Rohn, W., und Wagner, P., Phosphors.best. 2242.
Pellet, H., Ammoniak in Pflanzen 1245; Stätigkeit d. Zus. d. Pflanzen, Anal. d. chines. Fetterbse 1483 u. 1484; Wirkungsweise d. Knochenkohle in Zuckerfabrikation 1885.
—, u. Liebschütz, Anal. v. Zuckerrübensamen 1484.
Péligot, E., Kalklevulose 434; Eig. d. Dextrose 196; Sacharin 1364.
Pellieux, J., u. Allary, E., Gew. v. Jod aus Varecsäften dch. Dialyse 1979.
Perkin, A. G., Salpetersäure gegen Diparatolylguanidin 2423.
—, W. H., Anal. stickstoffhaltiger organ. Substanzen 581; Anal. stickstoffhaltiger Körper 1486.
—, W. H. jun., und Hodgkinson, W. R., Natrium gegen Essigs.phenyläther 1869.
—, Oxydationsprodukte d. *p*-Toluidins 1874; Dibromanthrachinone u. Farbstoffe 1993.
Pesci, L., Atropin 2430.
Petermann, A., Anwesenheit der Samen d. Korurade im Getreidemehl 829.
Pettersson, O., u. Ekstrand, G., Kritik d. Meyer'schen Dampfdichtebest. 1185 ff.; Gaszustand d. wasserfreien u. wasserhaltigen Ameisens. und Essigsäure bei Anwendung der Dumas'schen Methode 1191 ff.; Dampfdichtebest. (neue Methode) 1191.
—, Lothar Meyer und die neueste Entdeckung in der Physik 2141; s. Nilson, L. F.
Pflüger, E., Quant. Best. d. Harnstoffs 780; der lebendige Organbrei u. d. Topographie d. physiologischen Organismus 2432; kritische u. experimentelle Beiträge zur Titration d. Harnstoffs 2441.
Phipson, Characin 202.
Phipson, T. L., Aufbewahrung v. Palmellin 1142.
Picard, P., Erscheinungen, hervorgerufen durch Unterbindung der vena cava 577.
Piccard, J., Dampfdichtebest. 1079.
Pickering, S. U., Jod gegen unterschwefligsaures Natrium u. Werthbest. d. Braunsteins 825.
Pictet, A., Darst. d. *i*-Dibrombernsteins., ihr Anhydrid u. ihre Aether 1669.
Pitkin, L., Bild. v. Platinverb. u. ein neues Kaliumplatindoppelsalz 568; Chlorbromplatinate d. Kaliums 1860.
Plimpton, R. T., Amylamine d. inaktiven Amylalkohols 1989; Ammoniak und Amine gegen Naphtochinon 2084.
Plöchl, J., Doppelsalz v. ameisens.-essigs. Blei 1645; Phenylamidoessigsäure 2118.
Plohn, S., s. Suida, W.
Podwyszotzky, Emetin 1997.
Poehl, A., Pilocarpin 2401.
Polis, A., Kubischer Alaun und die Accommodation d. Chromalaune 360.
Polstorff, K., Kaliumferricyanid geg. Morphin 86; gegen Methylmorphinjodid 93; Benzoylchlorid geg. Morphin 98; s. a. Broockmann, K.
Porumbaru, Gelose 1362.
Posen, E., Phenyllactimid 435.
Post, J., u. Hardtung, E., Sulfurirungsprod. isomerer Nitramido- u. Diamidobenzole 38.
—, Zus. d. Weldonschlammes und ähnlicher Verbind. 50; freiwillige Oxyd. des Manganhydroxyduls im Hinblick auf die Braunsteinregenerationsverfahren 53; Schwefels. geg. Phosphate im Hinblick auf d. Superphosphatdarst. 57.
—, u. Holst, L., Benzoylirte Sulfoamidophenole u. Sulfoamidophenolanilide 617.
—, Schwefels. gegen subst. Nitro- u. Amidobenzole 2415.

Potilitzin, A., Wasserstoff gegen Haloidverb. d. Silbers und Princip d. Maximums d. Arbeit 2391.
Prätorius, G., Salze d. Chlorchromsäure 424.
— Seidler, G., Cyanamid 776.
Precht, H., Bild. d. Wasserstoffs in Stassfurter Kalisalzbergwerken 2326.
Prehn, A., und Hornberger, R., Will u. Varrentrapp'sche Stickstoffbest.-Methode 441.
Preis, K., u. Raymann, B., Dibromsaure Salze 340; s. a. Raymann, B.
Prescott, A. B., Aluminate von Kalium u. Natrium in Lösung, Zinkoxyd in alkal. Lösung, Silberammoniumoxyd in Lösung 1739 und 1740.
Preusse, C., Verh. d. Vanillins im Thierkörper 1143; Inhalt einer Lymphcyste 1754; s. Baumann, E.
Pringsheim, Chlorophyll 578.
Prochazka, G., Norwegium in amerikanischem Blei 1861; s. a. Erdmann, H.
Prunier, L., u. Varenne, E., In d. Petroleumcokes enthaltene Prod. 1141.
Püttbach, W., Molybdänacichloride 425.

Q.

Quantin, s. Gassend.
Quincke, physiolog. Eig. des Homatropins 1088.

R.

Radenhausen, s. Danilewsky, A.
Radziszewski, Br. von, Phosphorescenz d. organischen u. organisirten Körper 1742.
Rammelsberg, C., Vesbium und Norwegium 250; Molekulare Erscheinungen am Zinn u. Zink 1738.
Ramsay, W., Volumen von Natrium bei seinem Siedep. 2145.
—, u. Masson, O., Volumen v. Phosphor bei seinem Siedep. 2146.
Ramsay, W., Volumen von Brom bei seinem Siedep. 2146; Atomvolumina des Phosphor 2147.
Raoult, Gefrierpunkt alkoh. Flüssigkeiten 1882.
Raymann, B., und Preis, K., Jod geg. aromat. Verb. mit langen Seitenketten 344; s. Preis, K.
Raynaud, H., Best. d. Glycerins im Wein 940.
Rechenberg, C. von, Verbrennungswärme organischer Verbindungen 1738.
Reichardt, E., Unters. der Grossläderer Mineralquelle bei Salzschlirf 825; Best. kleinster Mengen As, Pb, Cu u. s. w. im Harn 2094.
Reiche, H. von, Zwei Azodisulfobenzolsäuren 1746.
Reimer, C. L., α-Toluylamid 741; Brom gegen Benzylcyanid u. α-Toluylsäure bei hoher Temp. 742.
Reinitzer, B., u. Goldschmidt, H., Einw. von Metallen u. Metalloiden auf Phosphoroxychlorid u. d. Existenz von Leverrier's Phosphoroxyd 845.
Reinsch, H., Z. Kenntniss d. Steinkohle 1862.
—, R., Antimonhaltiger Braunstein 1740.
Reiset, J., Mengenverhältnisse der Kohlens. in d. Luft 1366.
Reiss, J., Genauigkeit d. Zulkowsky'schen Stickstoffbest.meth. 1102.
Remont, A., Best. d. schweren Mineral- u. fetten Oele u. d. Harzes in käuflichen Oelen 1367.
Remsdijk, A. D. van, Einfluss der Ueberschmelzung auf Molekularzustand d. cupellirten Goldes 1365.
Remsen, J., Oxyd. d. Sulfamin-*m*-toluylsäure 347.
Renard, A., Elektrolyse d. Terpentinöls 932; d. Benzols 1991; Destillationsprod. d. Colophoniums 2000.
Rennie, E. H., Doppelsalze d. Mekonsäure 1876; s. a. Wright, A.

Renouf, E., Dimethylhydrazin 2169.
Reverdin, F., u. Nölting, E., α- und β-Stellung im Naphtalin 36. 1023.
Reymann, S., Königswasser gegen Orcin 809.
Reynaud, Best. des Glycerins im Wein 1370.
Reynolds, S. E., Atomgew. v. Glucinium oder Beryllium 2412.
Ricciardi, L., Tabaksanalyse 207; Aschenanalysen d. Pomeranze 1889; Vergleichsanalyse kranker und gesunder Citronen 2438.
Richard, Pyridinbasen 197.
Riche, A., Wasserunters. der Bourboule 1248.
Richet, C., u. Moutard-Martin, Harnabscheidung, Wirk. der Einspritzung von Zucker und Gummi in die Venen 576.
—, u. Mourrut, Magenverdauung d. Fische 1246.
Richter, M., Dinaphthylmethan 1728.
Riedel, C., Const. d. Nitrosodimethyl-*m*-toluidins 126; s. a. Fischer, O.
Riemsdyk, A. D. van, Strahlen d. Goldes u. d. Einfluss d. Metalle d. Platingruppe auf dasselbe 936.
Ritthausen, H., Eiweisskörper verschied. Samen 577.
Rocholl, H., Abscheidung d. Kieselsäure bei Analyse von Kalksteinen, Eisenerzen u. s. w. 1247.
Rocques, H., Zerstörung von Zinkbehältern und Angriff von Bleiröhren durch Wasser 1365.
Röhmannn, F., s. Fränkel, A.
Römer, H., s. Schunck, E.
Röse, B., Neue Kohlens.äther 2417.
Rössler, C., Best. v. Mangan und Kobalt 579.
Rogalski, Anal. des Chlorophylls 1141.
Rohn, W., s. Peitzsch, B.
Rosenbusch, Kryst.unters. v. salzsaurem Benzylidenphenyldiamin 918.
Rosenfeld, M., Nichtexistenz des Kaliumkupferchromat, zwei neue basische Kupferchromate 1469; Vorlesungsversuch, Temp.veränd. beim Auflösen v. Salzen, Absorption von NH_3 u. HCl durch H_2O, Lösl. d. Schwefels. u. Quecksilberjodids 1475.
Rosenstiehl, A., Const. d. Salze d. Rosanilins u. analoger Farbstoffe 1137; Constit. von Rosanilin 1241.
Roser, L., s. Fischer, O.
Rosicki, J., Isosuccinein d. Resorcins 208.
Ross, W. A., Nachw. v. Phosphors. 1144.
Roster, G., Methode zur Best. des Schmp. organ. Körper 580.
Rudolph, C., *o*-Nitrobenzaldehyd u. sein Verh. gegen nascirend. Wasserstoff 310.
Rücker, A., Methylcrotonsäure 431.
Rüdorff, F., Best. des atmosph. Wasserdampfes 149.
Rügheimer, L., s. Ladenburg, A.

S.

Saarbach, L., Phenole geg. halogensubstit. Fettsäuren 776.
Sagumeny, Entst. v. Tetraphenyläthan 2392.
Sakural, J., Organometalle m. zweiwerth. Kohlenwasserstoffradikalen 2088.
Salkowski, E. u. H., Fäulnissprod. des Eiweiss 189.
—, E., Harnstoffbest., Verh. von Glycocoll im Körper 778; Kreatinin. Rohrzucker geg. Silberoxyd 822; Demonstration von präformirt. Urobilin im Harn. Die red. Substanz des Benzoësäureharns 823.
—, und H., Skatolbildende Substanz 2217.
—, Quant. Best. d. Schwefels. im Harn 2442.
—, H., s. Salkowski, E.
Salomon, G., Hypoxanthin aus Eiweisskörpern 1160.
Sarauw, Gebromte Chinone 209.

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
C.R.S.A.Y

Sarrau u. Vieille, Zersetzung von Explosivstoffen im geschlossenen Gefässe 1369; Bildungswärme d. Schiessbaumwolle 1477.
Sauer, E., s. Städel, W.
Saytzeff, A., Const. des Red.-Prod. des Succinylchlorids 1061.
Scheibler, C., Vork. des Vanillins in Rübenrohzuckern 335; Saccharin u. Sacharins. 2212; Auffallende Beziehg. zw. Krystallform und opt. Drehungsvermögen e. Kohlenhydrate 2319.
Scherer, G., s. Medicus, L.
Scheurer-Kestner, Bei der Brodbereitung sich bildendes, verdauendes Ferment 823; Löslichkeit des Platins in Schwefels. 1975.
Schiapparelli, C., Schwefelwasserstoff geg. Gerbsäure 456.
Schiff, H., Correspondenz aus Florenz 203; Verunreinig. d. käufl. Kaliums 205; Gerbsäure 454; Farbbasen aus Furfurol 820; App. z. Best. des Stickstoffs 885; Farbbasen aus Furfurol 931; Acetylderiv. d. Aesculins u. Aesculetins 1950.
—, R., Bromnitro, Nitro- und Amidocampher 1402; Stellung des Broms im Bromcampher 1406; Chlorzink geg. Bromcampher 1407; Zinkchlorid geg. Bromcampher 1992; Constitut. d. Camphers 1993.
—, u. Maissen, P., Amidocampher u. Derivate 1993; Salpeters. gegen Bromcampher 1993; Stellung des Broms im Bromcampher 1993.
Schiffer, J., Vork. u. Entst. v. Methylamin u. Methylharnstoff im Harn 1753.
Schlösing u. Müntz, Nitrification 194, 201.
—, Constanz d. Kohlens.gehaltes d. Luft 1762.
Schmelk, L., Resultate d. norwegischen Nordmeerexpedition 1863.
Schmidt, E., Daturin 370.
Schmidt, H., Darst. des neutralen Essigsäureglycerinäthers 430.
—, J. G. Aldehyd geg. Turfurol 2842.
Schmidt-Mülheim, A., Physiologie des Peptons 934.
Schmoeger, M., Eigenschaft des Milchzuckers 1915; Nachtrag hierzu 2130; Spec. Drehungsvermögen d. Milchzuckers 1922.
Schnapp, H., Diäthyl-β-oxybuttersäure 431.
Schneider, G. H., Umkehrung der Rotationsrichtung der gewöhnlichen Aepfelsäure durch Concentration 620.
—, R., Atomgewicht des Antimons 1863.
Schober, J., Gebläselampe 1041.
Schöne, E., Katalyse des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Alkalien u. alkal. Erden 623; Wasserstoffhyperoxyd gegen Kaliumjodid 627; Zus. des Baryumdioxydhydrats 803; Beweise für d. Anwesenheit d. Ozons in d. Luft 1503. 2400; Beobachtungen in der atmosphärischen Luft m. Thalliumpapieren 1508; Beweise 2400.
Schoop, P., Dimethylanilin gegen Aethylenbromid und Acetylentetrabromid 2196.
Schrader, E., Anal. einiger Biere 1041.
Schreib, H., *o*-Chlorbenz-*p*-toluid u. Deriv. 465.
Schreiner, L., Chlorkohlensäureäther geg. Aminbasen 572; Zwei bemerkensw. Fälle v. Isomerie 2080.
Schröder, H., Neue Dichtigkeitsmessungen fester organ. Körper 1070; Volumconst. flüssiger Verbindungen 1560; Volumconst. der Sulfate, Chromate u. Selenate 2413.
Schrötter, H., Dest. d. Camphers dch. Zinkstaub 1621.
Schulerud, L., Salzs. gegen org. Amide 1987.
Schultz, G., Constitution d. Phenanthrens 1749; s. a. Levy S.

Schulz, s. Ladenburg, A.
—, H., Wirkungsweise d. Oxaläthylins 2353.
Schulze, E., s. Wallach, O.
—, H., Vorlesungsapparat zur Verflüssigung der Gase 44; Oxyd. der Haloidsalze 1238; Flüssiger Schwefelphosphor 1862.
Schunk, E., Modificirtes Chlorophyll im Laub von Eucalyptus globulus 1881; Purpur d. Alten 2087.
—, und Römer, H., Erkennung des Alizarins, Isopurpurins u. Flavopurpurins, wenn sie neben einander vorkommen und über die quant. Best. des Alizarins 41.
Schwarz, H., Neuer Farbstoff aus dem Orcin, das Homofluorescein u. Deriv. 543; Apparat zur volum. Stickstoffbest. 771.
—, u. Pastrovich, P., Elementaranal. von organischen Salzen d. Alkalien u. alkal. Erden 1641.
—, Darst. der Orcincarbons.; sog. Pseudoorsellins. 1643.
Seegen, J., u. Kratschmer, F., Natur d. Leberzuckers 2090; Zuckerbildung in d. Leber 2090.
Seelheim, F., Best.methoden der Durchlässigkeit d. Bodens 2242.
Selmi, F., Reinig. arsenhaltig. Schwefelsäure, Lösl. der Arsenigsäure, Einfluss von Sulfaten auf die Wasserstoffentwickelung, Alkaloide aus gefaultem Eiweiss 206; Darst. arsenfreier Schwefelsäure und Eig. der Arsenige. 579; Auffindung v. Phosphor im Harn 2094; Chem. Toxicologie d. Phosphors 2440.
Senator, H., Vork. von Prod. der Darmfäulniss bei Neugeborenen 438.
Senhofer, C., und Brunner, C., Direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromat. Säuren 930.
Sestini, F., Anal. d. thonigen Erden 826; Sacchulmins. 1877; Ulminsubstanzen aus Zucker durch Säuren 1877; Sacchulmige Säure 2000.
Sieber, N., Reifen des Roquefortkäses 779.
Siepermann, O., s. Städel, W.
Silber, P. G., Salzs. geg. Ultramarine d. kieselreichen Reihe 1854.
Simpson, M., Acetylchlorid gegen Valeraldehyd 1866.
Skraup, H., Cinchomerons. 1869.
—, Z. H., Const. des Cinchonins u. Cinchonidins 932, 933; Homocinchonidin; Chinin 933; Synth. des Chinolins 2086.
Slater, C., s. Murir, M. P.
Sloot, C. G., Jod geg. Phosphortrichlorid 2029.
Smith, E. F., Neue Base aus Anilin m. $C_{21}Cl_{26}$ 33.
—, und Peirce, G. K., Nitrirungsprod. aus *m*-Chlorsalicylsäure 34.
—, Neue elektrolyt. Resultate 751.
—, W., u. Davies, G., Ueb. Pyren 1480; Aschenalalysen d. Holzes von Eucalyptus rostrata u. Euc. globulus 1487; Verbesserter Digestionsofen 1890: Bleibad zu V. Meyer's Dampfdichtebest. u. e. Modifikationen der. Best. 1890; s. a. Takamatsu, T.
Sobaneef, A., Siedepunkte d. Aethan u. Aethylenhaloidderivate 2382.
Sommaruga, E. von, Phenantrenchinon gegen Ammoniak 1242; Ammoniak geg. Isatin 2235.
Sommerkorn, H., Neue Methode z. spec. Gewichtsbest. v. Flüssigkeiten 143.
Sotnitschewsky, Glycerinphosphorsäure im menschlichen Harn 1143; Zus. des Lungengewebes bei croupöser Pneumonie 1143; Analyse e. Dermoidcyste 2003.
Soxhlet, F., Die Zuckerarten gegen alkal. Kupfer- u. Quecksilberlös. 826.
Spica, P., Phenäthylamine 204; Prüf. auf Schwefel, Stickstoff u. Halogene 205; Sulfosäuren d. Cymols 1871;

Erfahrungen üb. Cumophenole 1872; Thymoglycolsäuren 1992; Nasc. Wasserstoff geg. Nitrile 2430.
Spiegel, A., Vulpinsäure 1629 u. 2219.
Spiller, J., Identitätsreaktionen der Theerfarbstoffe 2097.
Spitzer, F. V., Campherchloride 1046; s. a. Kachler, J.
Sprenger, M., Phosphorwolframs. 2413.
Spring, W., Existenz d. Pentathionsäure 924.
Staats, G., Deriv. des *o*- u. *p*-Toluidins 135.
Städel, W., u. Kleinschmidt, F., Isoindol 836.
—, u. Sauer, E., Dioxybenzophenon 836.
—, und Damm, G., Bromitro- und Bromamidoanisole 838.
—, Dampftensionen halogensubstituirter Aethane 839.
—, u. Siepermann, O., Neue Synth. sauerstoffhaltig. organ. Basen 841.
—, App. z. vol. Stickstoffbest. ohne Quecksilber 2243.
Stahl, K., Landsberg, L., und Engelhorn, F., Sorbin- u. Hydrosorbinsäure 432.
Stallo, H., s. Clarke, F. W.
Stebbins, J. H., Azobenzoltrinitrooxybenzol und Azobenzolpyrogallol 43; Neue Azofarbstoffe 574; Einige Azokörper 715; Benzotrichlorid geg. prim. Amine 1140.
—, J., Bromanil auf sec. und tert. Monamine 1870; Substituirte Tolylverbdgen. 1875.
—, J. H., Farbstoffe dch. Einw. v. Diazoverb. auf Phenole 1994; Salzs. Nitrosodimethylanilin gegen sulfur. Phenole, welche nicht Methylgruppe enth. 2178.
Steffens, H., Vork. von Jod im Curacao Guano 443.
Steinkauler, Th. s. Lunge, G.
Steinmann, Verh. d. Kupfervitriols beim Erhitzen 210.
Stenhouse, J., u. Groves, C. E., Gardenin 575.
—, W. A., Igasurin 1032.
—, J, u. Groves, C. E., Deriv. des Orcins 1305.
—, J., und C., u. Groves, E., Zur Geschichte d. Orcine: β-Orcinol u. Derivate 1748.
Stern, J., Quant. Best. e. chylösen Ascitesflüssigkeit 2436.
Stevenson, A. F., Harze d. Jalapa 1998.
Stillmann, J. M., Das äther. Oel von Onodaphne californica oder „California Bay-tree“ 629; Gummilack aus Arizona u. Californien 754.
Streiff, J., α- u. β-Naphtylphenylamin 1851.
Stricker, G., s. Wallach, O.
Stromeyer, A., s. Hübner, H.
Stüsser, T., s. Claus, A.
Stutzer, A., Proteïnstoffe 251.
Süss, M., App. zur Verhütung zu weiten Eindampfens, Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder u. s. w. 1758.
Suguira, S., u. Baker, H., Magnesiumvanadate 1136.
Suida, W., u. Plohn, S., *o*-Aethylphenol 1871.
—, Quecksilberäthyl geg. Alkyljodide u. eine neue Synthese d. Acetylens 2233.
Szpilmann, J., Verh. d. Milzbrandbacillen in Gasen 2002.
Szymanski, F., s. Berathsen, A.

T.

Takamatsu, T., u. Smith, W., Pentathionsäure 1976.
Tanatar, S., Reindarst. der Dioxyfumarsäure, Maleïnsäure u. Aepfelsäure aus α-Dibrompropionsäure 159; Trioxymaleïns. 1383.
Tanret, C., Alkaloide der Granatwurzelrinde 1031; Waldivin 2427.
Tassinari, G., Acetyl-α-naphtol 2420.
Tattersall, F., Alkaloide 582.

Tauchert, s. Liebermann, C.
Tawildaroff, N., Chlorirung von Aethylidenchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2403.
Teed, F. L., s. Bell, Ch.
Terreil, A., u. Wolff, A. Ueb. das Harz aus Polisanderholz 1142.
—, Phytolaccinsäure 2428.
Testa, A, Kaliumhydroxyd gegen Chlor-*i*-butters.äthyläther 1984; s. a. Balbiano, L.
Thibaut, M., Veränder. d. Harnstoffbild. b. Phosphorvergiftung 1481.
Thörner, W., u. Zincke, T., Pinakone u. Pinakoline 641.
Thomsen, J., Bildungswärme des Kupferchlorürs 138, des Cyans 152; Bildungswärme des Ammoniaks, der Oxyde u. Säuren des Stickstoffs u. der salpetersauren Salze 498; Ueb. kohlensaure Salze, üb. Affinitätsphaenomene der Metalle 570; Verbrennungswärme des Schwefels 959; Therm. Bild. der Oxyde des Stickstoffs 1093; Thermochem. Untersuch. üb. die Theorie der Kohlenstoffverbindungen 1321; A. Verbrennungswärme des Methan, Aethan, Propan, Aethylen, Propylen, Acetylen 1323; B. Gesetzmässigkeit in d. Bildungswärme d. Kohlenwasserstoffe b. const. Vol.; Vergasungswärme d. Kohlenstoffs 1325; C. Bildungswärme d. Kohlenoxyde, Dissociationswärme d. Kohlenstoffs; Affinität des gasförm. Kohlenstoffs f. Sauerstoff u. Wasserstoff 1328; Numerischer Werth der 4 Valenzen d. Kohlenstoffs im gasförm. Molekül 1331; Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe 1388; Thermochem. Untersuch üb. Cyan u. Cyanwasserstoff 1392; Verbrennungswärme d. Benzols 1806; Zur Benzolformel 2166; Verbrennungswärme organ. Körper 2320.
— Th., Ueb. Multipla in d. opt. Drehungsverm. d. Kohlehydrate 2168, 2264, 2266; Ueb. Multipla in d. opt. Drehungsverm. organ. Verb., Allgemeine Gültigkeit d. Gesetzes d. einf. Beziehungen 2269.
Thomson, G. C., Zers. der Substitutionsprod. der niederen Fettsäuren durch Wasser 428.
—, W., Prüfung v. Tinten auf Briefen u. Dokumenten 1886.
Thorpe, A. E., Spec. Volum des Krystallwassers 569; Verhältniss d. Mol.-Gew. zu d. spec. Gew. von Substanzen im flüssigen Zustande 817. 1018. 1238. 1477.
Tibiriçá, J., s. Merz, V.
Tidy, M., Flusswasser 1484.
Tiegel, E., Schlangenblut 2434.
Tiemann, F., Aromat. Amidosäuren 381; s. a. Baumann, E.
—, u. Friedländer, Darst. d. Phenylamidoessigsäure 383.
—, u. Oppermann, J., Z. Kenntniss der drei Amidozimmtsäuren u. des Carbostyrils 2056.
—, u. Parrisius, A., Abkömmlinge d. Resorcins 2354.
Tiercelin, Darst. des Varec 1488.
Tilden, W. A., Harzessenz 1604; s. a. Armstrong, H. E.
Tönnies, P., Salpetriges. geg. Anethol 1845.
Tollens, B., Spec. Drehung d. Rohrzuckers in versch. Lösungsmitteln 2297; s. a. Grupe, A.
Tommasi, D., Neue, isomere Modific. d. Aluminiumhydrats 1976.
Tompkins, H., s. Frankland, E.
Trachsel, E., Ergänz. d. Dietrich'schen Tabelle z. Berechnung d. Stickstoffs für Orte mit niedrigem Barometerstand 441.
Trécul, Kryst. Chlorophyll 194.
Treupel, W., s. Claus, A.
Tribe, A., s. Gladstone, J. H. 1868.
Troost, L., Dampfdichte d. Jod 1973; s. a. Deville, H., Sainte-Claire.
Troschke, H., s. Fischer, F.
Tscherbakoff, A., Besonder Entst. eines secundären Alkohols 2205.

Tschirikoff, Best. d. C, H u. H_2O in Steinkohlen 2399.

U.

Unzeitig, J., s. Knecht, W.
Urech, F., Kohlens. Kalium geg. Isobutylaldehyd 483; Reaktion zwischen Kaliumcyanid, Rhodankalium, Aceton u. Salzsäure 485; Dampfdichtebest. mit dem polym. Isobutylaldehyd u. seinen Dest.-Prod. 590; Reaktionserscheinungen u. zeitliche Verhältnisse bei Bromirung von Essigs.-anhydrid, Acetylbromür, Essigs.-äthyl-, Bernsteins.äthyl- u. *i*-Butters. *i*-Butyl-Ester u. Bernsteins. 1687; Intervertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker durch conc. Salzs. bei gewöhnl. Temper. 1696; siehe auch Hell, C.

V.

Valente, L., Aetherisches Oel d. Hanf, Angebliche Synth. d. Glucose 2431; s. a. Carnelutti, L. u. Cannizzaro, S.
Vangel, B., Wasserentziehende Mittel geg. Säuren 355.
Varenne, E., s. Prunier, L.
—, L., Passivität d. Eisens 924. 1133.
Vautelet, Desinfektion u. Conservirung thierischer Stoffe 1487.
Veley, V. H., Höhere Oxyde d. Mangans. u ihre Hydrate 1975.
Venable, F. P., Derivate d. Heptans. von Pinus Sabiniana 1649.
Verneuil, A. u. Bourgeois, L., Künstl. Erzeugung v. Skorodit 570; Künstl. Darst. v. kryst. Eisenarseniat 1021.
Vieille, s. Berthelot.
—, s. Sarrau.
Vignan, L., u. Boasson, J. B., Biebricher Scharlach 1060.
Villiers, A., Kryst., wasserfreie Oxalsäure 1030. 1137; Darst. v. neutr. Schwefels.äther 1355; Aetherification der Brom-, Jod- und Chlorwasserstoffs. 1743; Darst. von Chloräthyl 1863; Aetherification d. Wasserstoffsäuren 1981; Aetherification der Schwefels. 1981.
Vincent, C. u. Delachanal, B., Eig. von Mischungen von Methylcyanid mit Methyl- u. Aethylalkohol 1022. 1136; Verb. des Allylalkohol mit Baryt 1742; Antwort auf Gautiers Bemerkung zu — Notiz über reines Cyanmethyl 1982.
—, Wässrige Dimethylaminlös. gegen Metallsalze 1034.
Vitali, D., Blutfleckenunters. 1887.
Völkers, Ident. von künstl. u. natürl. Atropin 105; Physiolog. Eig. des Homatropins 1088.
Völtzkow, M., s. Liebermann, C.
—, Phenyl- u. Tolylsenföglycolide 1579.
Vogel, H. W., Wasserstofflinien und die Dissociation des Calciums 274; Bromsilber, photochemisches Verhalten bei Gegenw. v. Gelatine 1204.
Volta, A., Ozon geg. Metalle 203.
Vortmann, G., Erk. u. Best. d. Chlors neben Brom u. Jod 325.
Vrba, Kryst.unters. des dichromsauren Baryums 342.

W.

Wachonitsch, s. Kolli, A.
Wagner, A., Schiesspulveranal. 2245; Aschenbest. in Steinkohlen u. Coke, Zuverlässigkeit v. Rauchgasanalysen 2245.
—, G., Chemie d. VI. Versamml. russ. Naturforscher u. Aerzte in St. Petersburg (1.—10. Januar) 2381.
—, P., s. Peitzsch, B.
—, R., s. Emmerling, A.
Wahl, Perhalogenisirung 210.
Wallace, W., Vork. des Schwefels in d. Steinkohlen 1146.
Wallach, O., u. Liebmann, A., Alkohole und Phenole geg. Säureimidchloride 506.
—, u. Stricker, G., Oxaläthylin u. Chloroxalallylin 511.

Wallach, O., u. Schulze, E., Basen der Oxalsäurereihe 514.
—, u. Kamenski, J., Entstehung v. Basen aus substit. Säureamiden 516.
—, Phosphorpentachlorid geg. Säureamide 522. Zur Kenntniss der Thiamide 527.
—, u. Belli, L., Umw. von Azoxybenzol in Oxyazobenzol 525.
—, u. Pannes, *o*- u. *p*-Thiacettoluidid 529.
Wanklin, J. A., u. Cooper, W. J., Prod. d. Oxyd. v. Wolle, Cyanpropions. 1866.
Warington, R., Flusswasser 1366; Best. d. Salpeters. als Stickoxyd m. Eisenoxydulsalz u. Salzs. 1886.
—, u. Peake, W. A., Best. d. Kohlenstoffs in Ackererde 2096.
Wartha, V., Unters. d. Weins 657; Explosion beim Erhitzen von Wein; neue Meth. der Alkoholbest. 1147; Temporäre Härte d. Wassers 1195.
Watson, W. H., Oele geg. Metalle 2243.
Weddige, A., Aethylenderiv. d. Phenols u. der Salicyls. 572.
Weidel, H., u. Ciamician, G. L., Verb. aus dem animal. Theer 65. 934.
—, u. Herzig, J., Verb. aus d. animal. Theer, III. Lutidin 2421.
Weigert, L., Nachw. d. Salicyls. in Wein u. Fruchtsäften 442.
Weith, W., s. Merz, V.
Weldon, W., Bezieh. zw. d. Atomvolumen gew. Elemente u. d. Bildungswärmen 2073.
Weyl, T., u. Bischoff, Ueber Kleber 367.
—, u. von Anrep, B., Ausscheid. von Hippurs. u. Benzoës. während des Fiebers 1092. 1143; Kohlenoxydhämoglobin 1294.
White, J. F., s. Jackson, C. L.
Widman, O., Neue Darst.-Meth. v. *m*-Toluidin 676.
Wiebe, H. F., Specifische Wärme u. Ausdehn. d. starren Elemente 1258; Ausdehnung u. Molekularvolumen flüssiger organischer Körper 1263.
Wiesner, H., Pyroguajacin 2234.
Wilcock, E., s. Japp, F.
Willcutt, G. B., Dampfd. d. Terpinols aus Umbellaria 630.
Willgerodt, C., α-Dinitrophenyläther 887.
Willm, E., Anal. der Wässer der Bourboule. Zus. der Mineralquellen von Crausac 939; Eisen- u. salpeterführende Mineralwässer 1248.
Wills, W. L., Atomgew. d. Tellurs 1133.
Wilm, T., Chemie d. Platinmetalle 1198.
Wimmel, C., s. Claus, A.
Winkelmann, A., Dampfspannungen homol. Reihen u. das Kopp'sche Gesetz const. Siedepunktsdiff. 2080.
Winogradoff, W., Aluminiumchlorid geg. Chloracetyl 2388.
Winther, A., s. Nevile, R. H. C.
Wischnegradsky, A., Redukt. v. Chinolin u. Aethylpyridin 2400.
Wittich, C., s. Birnbaum, K.
Wöhler, F., Voltaisches Element aus Aluminium 2008.
Wolberg, L., Einfluss einiger Salze u. Alkaloïde auf d. Verdauung 2090.
Wollf, A., s. Terreil, A.
—, C., Diallylacetessigester u. Derivate 430.
Wright, A., u. Rennie, E. H., Benzoylchlorid geg. Morphin 1996.
—, C. R. A., u. Menke, A. E., Mangandioxyd 425.
—, L., Verbrennungsprodukte v. Kohlengas 1488.
Wroblewsky, E., Festes Nitroxylol 2397.
Wulf, Krystall.unters. der Abiëtinsäure 889.
Wurtz, Bessehen von Kupferwasserstoff 200; Periodische Atomistik 7. 453; Papaïn 2003.
Wyrouboff, G., Marcano's Sulfocyanat des Platins 1137.

Y.

Young, S., Fällung von Eisen mit Ammoniumsuccinat 2093.

Yver, A., Scheidung des Cadmium v. Zink 1885.

Z.

Zechini, M., s. Cossa.

Zeisel, s. Lieben.

Ziegler, A., u. Kelbe, W., Synth. v. *m*-iso-Propyltoluol drch. Chloraluminiumreakt. 1399.

—, J., Verb. d. Leukobase aus Cuminol u. Dimethylanilin 786; s. a. Fischer, O.

Zimmermann, C., Uranylsulfid 2078; Reaktion d. Uransalze auf Curcumapapier 2093; Scheidung d. Schwermetalle d. Schwefelammoniumgruppe 2093.

Zimmermann, J., Azoverbindungen d. *p*-Nitrodiphenyls. 1960; Deriv. d. *p*-Amidodiphenyls (Xenylamins.) 1963; s. a. Gabriel, S.

Zincke, T., s. Breuer, A., Thörner, W.

Zöller, P., Xanthogensäure als Fällungsmittel d. Eiweisskörper 1062; Globulinsubstanzen in d. Kartoffelknollen 1064.

Züblin, H., s. Meyer, V.

Zulkowsky, C., Kryst. Bestandtheile d. Corallins 931. 1136.

—, K., Vereinfachg. d. Dumas'schen Methode z. Best. d. Stickstoffs 1096; Glycerin gegen Stärke 1395.

Sachregister.

A.

Abiëtin (aus Pinus Sabiniana), Uebf. in Heptylbromid (secundär) *Venable* 1650.

Abiëtinsäure, Vork., Darst., Eig., Zus., Salze (Baryum, Calcium) *W. Kelbe* 888: Kryst.untersuchungen *Wulf* 889.

Abwehr, zur *G. Hüfner* 823; Erwiderung auf Hrn. W. Hempels — *v. Meyer* 1487.

Acacia greggii, siehe Arizona-Stocklack.

Accommodation von Krystallen *A. Polis* 360.

Acetäthylamid, Einw. von Phosphorpentachlorid *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 516.

Acetal, Darst. *R. Engel* u. *Girard* 1022.

Acetanilid, Einw. von Phosphorpentachlorid *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 517; Schmp. *C. Liebermann* 687.

Acetessigäther, Einw. von Blausäure *G. H. Morris* 427; Einw. von Zink u. Allyljodid *O. Hofmann* 431.

Acet-*o*-methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, Darst., Eig., Anal. *Tiemann* u. *Parrisius* 2374.

Acetmethylanilid, Einw. von Phosphorpentachlorid *O. Wallach* und *J. Kamenski* 518.

Aceto-*o*-homo-*p*-oxybenzaldehyd, Darst., Eig., Zus. *G. Staats* 138.

Acetol, Isolirungsversuche *Emmerling* u. *R. Wagner* 1984.

Aceton, Einw. von Kaliumcyanid, Rhodankalium und Salzsäure *F. Urech* 485; Best. im Methylalkohol *G. Krämer* 1000; spec. u. molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1522; Einw. von Aethyl- u. Diäthylamin *Eppinger* 1988; Verh. gegen Zinkstaub *Jahn* 2112.

Acetonbasis, $C_6H_{12}N_2SO_3$, Entst. bei Darst. v. Triacetondiamin *Heintz* 1745.

Acetonin, Nichtexistenz *W. Heintz* 430.

Acetonitril, Darst. aus Acetamid, *Demarçay* 1241.

Acetonylcarbaminat, Darst., Eig. Verh. geg. Silberoxyd *F. Urech* 485.

Acetonylsulfocarbaminat, Bild., Eig., Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff *F. Urech* 485.

Acetophenon, Schmp., Einw. von Brom *W. Städel* u. *F. Kleinschmidt* 836.

Acetophenonpinakon, Darst., Eig., Zus., Einw. von Reag., Umw. in das Pinakolin *W. Thörner* u. *T. Zincke* 643.

Acetopinakon, Eig., Verh. zu Reagentien, Umw. in das Pinakolin *dies.* 645.

Acettoluid (*o*- u. *m*-), Einw. von Brom *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 962.
Acetylaeskuletin, Darst., Anal., Eig., *Liebermann* u. *Knietsch* 1591.
Acetyläthylharnstoff, Bildung, Schmp. *R. Leuckart* 572.
Acetylanisid, Darst., Eig., Zus., Einw. von Salpetersäure *O. Mühlhäuser* 921.
Acetylbromür, Bromirung, Substitutionsgeschwindigkeit *Urech* 1688.
Acetylcarbazolin, Darst., Eig. *C. Grübe* 1024.
Acetylcarbinol, Darst., Eig., Oxyd. Benzoësäure u. Essigsäureäther *A. Breuer* u. *T. Zincke* 635.
Acetylchlorid, Verbind. m. Titanchlorid, Eig. *A. Bertrand* 1139; Verb. mit Valeraldehyd *Simpson* 1866.
Acetyldibromoxydiphenylphtalid, Eig., Anal. *v. Pechmann* 1616.
Acetyl-*m*-ditolylamin, Darst., Eig., Zus. *J. Cosack* 1092.
Acetylen, Darst. *E. Jungfleisch* 777; Verbrennungswärme *Thomsen* 1324; Bild. aus Jodoform durch Quecksilberäthyl *Suida* 2233.
Acetylendicarbonsäure, Uebf. in Propargyls. *Bandrowsky* 2340.
Acetylfuroïn, Darst. aus Furoïn, Zus., Anal. *E. Fischer* 1336.
Acetylgardeniasäure, Darst., Eig. *J. Stenhouse* u. *C. E. Groves* 576.
Acetylintetracarbonsäureäther, Bild., Eig. *M. Conrad* und *C. A. Bischoff* 601.
Acetylirung, nach Liebermann's Verfahren *A. Herzfeld* 265.
Acetylmaltodextrin, Darst., Eig. *ders.* 267.
Acetylmethylpulvinsäure, Darst. aus Vulpins., Darst., Eig., Anal. *Spiegel* 1634.
Acetyl-*α*-naphtol, Krystall., Schmp. *Tassinari* 2420.
Acetyloxanthranol, Darst., Eig., Zus. *Liebermann* 1596.
Acetyloxydiphenylphtalid, Darstell., Eig., Anal. *v. Pechmann* 1615.
Acetyloxysenföl, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Alkalien *A. W. Hofmann* 11.
Ackerboden, Durchlässigkeit *Seelheim* 2242.
Ackererde, Best. des Kohlenstoffs *Warington* u. *Peake* 2096.
Acridin, Oxyd., Const. *C. Gräbe* u. *H. Caro* 99.
Acridinsäure, Darst., Eig., Zus., Erhitzen für sich u. mit Kalk *dies.* 100.
Acroleïnanilin, Darst., Umw. in Chinolin *W. Königs* 911.
Acrylsäure, Bild. *G. C. Thomson* 428; Uebf. in *α*- u. *β*-Chlormilchs. durch Unterchloriges. *Melikoff* 2154.
—, methylester, polymere, Darst., Eig., Anal. *G. W. A. Kahlbaum* 2348.
Adipinsäure, Nichtbild. bei Oxyd. von Campher *J. Kachler* 487.
Aepfelsäure, Bild. aus *α*-Dibrompropionsäure, Eig., Salze (Baryum, Blei, Calcium, Silber) *S. Tanatar* 159; (inakt.), Spalt. *G. J. W. Bremer* 351; (gewöhnl.), Umkehrung d. Rotationsrichtung durch Aenderung d. Concentr. *G. H. Schneider* 620; Einw. auf Mineralien *H. C. Bolton* 726; Ueberf. in Citronens. *Andreoni* 1394; Entst. aus Chloraethenyltricarbonsäureester *Bischoff* 2163: Umkehrung d. Rotationsrichtung b. verschied. Concentration *Landolt* 2333; Para- siehe inaktive Aepfelsäure.
—, Silber, Verh. geg. Jod *Birnbaum* u. *Gaier* 1271.
—, triäthyläther *Andreoni* 1394.
Aeskuletin, Darst. *Liebermann* u. *Knietsch* 1590 u. 1593; Para- *Liebermann* u. *Knietsch* 1595; Acetylderivate *Schiff* 1950; Verh. geg. Anilin *Schiff* 1953.
Aeskulin, Darst. *Liebermann* und *Knietsch* 1590; Spaltg. in Aeskuletin u. Traubenzucker 1593; (wasserhaltiges), Darst., Zus., Anal. *Lieber-*

mann u. *Knietsch* 1594; Acetylderivate *Schiff* 1950.
Aesculus, hippocast., Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. von Lepel* 766.
Aethan, Verbrennungswärme *Thomsen* 1324.
Aethanhaloïdderivate, Siedepunkt *Sobaneff* 2382.
Aethenylamidophenylmercaptan, Darst., Eig., Zus., Platinsalz *A. W. Hofmann* 21; Darst. a. Acetanilid u. Schwefel *ders.* 1225 u. 1227; Darst. a. Dicarbonamidophenylmercaptan *ders.* 1227; Darst. aus Amidophenylmercaptan mit Acetaldehyd *ders.* 1236; Darst. aus Amidophenylmercaptan mit Acetonitril 1238.
Aethenyldibromphenyldiamin, Darst., Eig., Zus., Platinsalz *M. Dennstedt* 233.
Aethenyltricarbonsäure, Entst. aus Malonsäureester u. Chloressigester, Eig. *Bischoff* 2161.
Aetherification, ungesätt. einbas. Säuren *N. Menschutkin* 162; -Grenzen d. Glycole, Einfluss der Isomerie *ders.* 1812; der Schwefels. *Villiers* 1981.
Aetherschwefelsäuren, Bild. im Organismus *Kochs* 2431.
Aethoxylanthron, s. Aethyloxanthranol.
Aethoxylselenylchlorid, Darst., Eig. *A. Michaelis* u. *B. Landmann* 656.
Aethusa Cynapium, Alkaloïd desselben *W. Bernhardt* 578.
Aethyläther, Einw. von Phosphorpentachlorid *C. Liebermann* u. *L. Landshoff* 690; Zers. dch. Zinkstaub *Jahn* 2107.
Aethylalkohol, Vork. in thierischen Geweben *J. Béchamp* 935; Einw. von Zinkstaub *H. Jahn* 987; Aetherificationsgrenze *Menschutkin* 1814.
Aethylallophansäureäther, Bild., Einw. von Anilin *R. Leuckart* 572.
Aethylamido-*α*-butters., Darst., Eig. *Duvillier* 1866.
α-Aethylamidocapronsäure, Darstell., Eig., Salze (salzs. Kupfer) *ders.* 1030.
Aethylamidocuminsäurejodhydrat, Darst., Eig., Anal., Verhalt. gog. Alkalien *v. Lippmann* u. *Lange* 1662; Darst. *dies.* 1876.
Aethyl-*o*-amidophenetol, Darst., Eig., Einw. von Salzs. *M. Förster* 818.
Aethyl-*o*-amidophenol, Darstell., Eig. *ders.* 818.
Aethylamin, camphersaures, Eig., Zus., Einw. von Phosphorpentachlorid *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 520; Einw. v. Chlorkohlensäureäther *L. Schreiner* 572; Entst. aus Schwefelsäureäthyläther durch Ammoniak *Claesson* u. *Lundwall* 1704; Einw. auf Aceton *Eppinger* 1988; Einw. v. Aethylchlorid *Duvillier* u. *Buisine* 1988.
Aethylanilin, Entst. dch. Schwefelsäureäthyläther *Claesson* u. *Lundwall* 1704.
Aethylanthracendihydrür, Darstell. aus Aethyloxanthranol Eig., Anal., Verh. gegen Erhitzen, gegen Salpeters., Const. *Liebermann* 1600.
Aethylbenzhydroläther, aus Diphenylbrommethan *Friedel* u. *Balsohn* 1242, 1480.
Aethylbenzol, Vork. im animal. Theer *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65: Entstehung a. Aldehydharz dch. Zinkstaub *Ciamician* 1865; Verh. i. Thierkörper *Nencki* u. *Giacosa* 2001.
Aethylbromid, Einw. von Aluminiumbromid *G. Gustavson* 157; Uebf. i. Aethylenbromür *Tawildaroff* 2403.
Aethylbromnaphtol, (*α*- u. *β*-), Eig. *C. Marcheti* 204.
Aethyl-*i*-butylketon, Entst. aus Natrium-aethylat u. -valeriat dch. Kohlenoxyd, Siedep. *Geuther*, *Fröhlich* u. *Loos* 1357.

Aethylcarbazol, Darst., Eig. *C. Gräbe* 1024.
Aethylcarbostyril, Bild., Zus. *A. Baeyer* u. *O. R. Jackson* 115.
Aethylchinolin, (*β*-) Darst., Eig., Zus., Platindoppelsalz *dies.* 115; Darst., Eig., Zus., Const., Red., Platindoppelsalz *dies.* 115.
Aethylchlorchinolin, Darst., Eig., Zus., Const., Red., Platindoppelsalz *A. Baeyer* u. *O. R. Jackson* 115.
Aethylchlorid, Dampftension *W. Städel* 839.
Aethylcholansäure, Darst., Eig., Zus. *P. Latschinoff* 1052.
Aethylcinchonidin, Darst., Eig., Anal., Platinverb., Verb. mit Jodäthyl, resp. Jodmethyl *Claus* und *Dannenbaum* 2189.
Aethylcinchonin, Darstell., Eig., Anal., Salze, Verb. mit Jodäthyl *Claus* u. *Kemperdick* 2287.
Aethylcitronensäure, Synth. aus Aepfels. und Essigsäure *Andreoni* 1394.
Aethylcrotonsäure, Eig., Red., Einw. von Bromwasserstoff, von Brom *A. B. Howe* 431.
Aethyldiacetonamin, Entst., Eig., Salze *Eppinger* 1988.
Aethyldinitrophtalsäure, Darst., Eig. *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 354, 1136.
Aethylen, Verbrennungsw. *Thomsen* 1324; Entst. aus Aethyläther durch Zinkstaub *Jahn* 2108; Einw. von Kohlenoxyd u. Natriumhydrat *A. Geuther* 323.
Aethylenbromid, Einw. auf pikrinsaures Kalium *L. W. Andrews* 245.
Aethylenchlorid, Dampftension *W. Städel* 839; specif. und molekul. Brechungsvermögen *Brühl* 1520.
Aethylen(*α*)dinaphtyläther, Darst. aus *α*-Naphtol, Eig., Anal. *ders.* 1956.
Aethylen(*β*)dinaphthyläther, Darst., Eig., Anal. *Koelle* 1954.
Aethylendi-(*o*-u.*p*-)-nitrophenol, Darst., Eig., Red. *A. Weddige* 572.
Aethylendiphenylsulfon, Darst. aus benzolsulfins. Na dch. Bromäthylen, Zus., Eig., Ident. Verh. geg. Kali *Otto* 1279.
Aethylendisalicylsäureäther, Bild., Eig., Verseifung *A. Weddige* 572.
Aethylenglycol, Aetherificationsgrenze *Menschutkin* 1812 u. 1814.
Aethylenhaloidderivate, Siedepunkte *Sobaneff* 2382.
Aethylharnstoff, Darst., Einw. v. Quecksilber- u. Silberoxyd, v. Chlorkohlensäureäther *R. Leuckart* 572.
Aethylenjodid, Bild. *L. Aronstein* u. *J. M. A. Kramps* 489.
Aethylenjodopikrat, Darst., Eig., Zus. *L. W. Andrews* 244.
Aethylen(*β*)naphtylamidoäther, Darst. aus *β*-Naphtol, Eig., Anal., Chlorhydrat, Platinsalz *Koelle* 1954.
Aethylen(*β*)naphtylbromäther, Darst., Eig., Anal., Verh. gegen alkoh. Ammoniak, Anilin *ders.* 1954.
Aethylhydrocarbostyril, Darst. Eig., Zus., Const., Einw. von Phosphorpentachlorid *A. Baeyer* u. *O. R. Jackson* 115.
Aethylidenchlorid, Einw. von Aluminiumbromid *Gustavson* 158; Dampftension *W. Städel* 839; specif. u. molekul. Brechungsvermögen *Brühl* 1521; Chlorirung zu Trichloräthan *Tawildaroff* 2403.
Aethylkohlensäuremethyläther, Darst., Metamerie *Schreiner* 2080.
Aethyllignocerins. ester, Darst., Eig., Verh. gegen Erhitzen, Anal. *Hell* u. *Herrmanns* 1715, 1717.
Aethylmalonsäure, Darst. *Conrad* 2079.
Aethylmethylharnstoff, Darstell., Metamerie *Schreiner* 2080.
Aethylnaphtalinpikrat, Krystall. Schmp. *Carnelutti* 1672.

Aethylnitrat, Reduktion dch. Alkohol *Bertrand* 1480.
Aethylnitrolsäure, Bild. *H. Gutknecht* 1119.
Aethyloxy-*i*-buttersäure, Entst. aus Chlor-*i*-buttersäureäthyläther *Testa* 1984.
Aethyloxamid, Bild. *O. Wallach* u. *E. Schulze* 514.
Aethyloxanthranol, Darst., Eig., Krystfm., Anal., Redukt., Zers. in $C_{16}H_{12}O + H_2O$ *Liebermann* 1597; Verh. gegen Schwefels. *ders.* 1601; Redukt. zu Aethylanthracendihydrür *ders.* 1600.
Aethyloxycuminsäure, Darst. aus Aethylamidocumins., Eig., Anal., Salze des Ag u. Cd *v. Lippmann* u. *Lange* 1662.
Aethyl-*p*-oxysalicylaldehyd, Darst., Eig., Acetylderiv., Uebf. in Aethyl-*p*-oxysaligenin *Hantzsch* 2420.
Aethyl-*p*-oxysaligenin, Darstell., Eig. *Hantzsch* 2420.
Aethyloxysenföl, Darst., Eig., Salze *A. W. Hofmann* 10.
Aethyl-*i*-oxyvaleriansäureäthyläther, Bild. *E. Duvillier* 929.
o-Aethylphenol, Darst. aus Nitroäthylbenzol, Verh. geg. Schwefels., Brom, Salpetersäure, Kali *Suida* u. *Phlohn* 1871.
Aethylphenyldisulfoxyd, Darst. aus thiobenzolsulfos. Kalium und Bromäthyl, Verh. *Otto* 1283.
Aethylphenylsulfon, Darstell. aus Aethylphenylsulfid *ders.* 1275.
Aethylphenylsulfid, Darstell. aus Natriumphenylmercaptid dch. Bromäthyl, Uebf. in Aethylsulfon *ders.* 1275.
Aethylphenylsulfon, Darst. aus benzolsulfins. Natr. u. Bromäthyl, Ident., Eig., Krystfrm. *ders.* 1274.
Aethylphosphin, Verh. zu Schwefelkohlenstoff; kryst. Verbdg. *A. W. Hofmann* 1737.
Aethylphosphorchlorid, Entst. aus Aethylphosphorchlorür, Uebf. in Oxychlorid *Michaëlis* 2175.
Aethylphosphorchlorür, Darst. m. Quecksilberäthyl, Eig., Uebf. in Aethylphosphins. *Michaelis* 2174.
Aethylphosphoroxychlorid, Eig. *ders.* 2175.
Aethyl-*i*-propylsäure, Entst. aus Natriumäthylat u. Natriumvaleriat durch Kohlenoxyd, Siedep. *Geuther, Fröhlich* u. *Loos* 1357.
Aethylpulvinsäure, Darst. a. Pulvinsäureanhydrid, Eig., Anal. *Spiegel* 1633.
Aethylpyridin, Redukt. zu Hexahydroäthylpyridin *Wischnegradsky* 2401.
Aethylpyrrol, Bild. *C. A. Bell* 878.
Aethylsaligenin, Bild., Eig. *Bötsch* 2235.
Aethylschwefelsäure, Entst. aus Schwefelsäureäthyläther durch Ammoniak *Claesson* u. *Lundvall* 1701.
—, -Aethylanilin, Platinsalz (Anal.) *dies.* 1705; Doppelsalz mit Schwefelsäureäthyläther *dies.* 1704.
Aethylsenföl, Bild. aus Jodäthyl u. Rhodanquecksilber *Michael* 1866.
Aethylsuccinimid, Einw. v. Zink *C. A. Bell* 878.
Aethylsulfat, s. Schwefelsäureäthyläther.
Aethylsulfins. Na, Darst. a. Aethylsulfochlorid *Otto* 1278.
Aethyl-*i*-thiacetanilid, Einw. v. Benzoylchlorid *O. Wallach* 529.
Aethyl-*p*-toluidin, Entst. durch Schwefelsäureäthyläther, Platindoppelsalz (Anal.) *Claesson* u. *Lundvall* 1705.
m-Aethyltoluol, Entst. a. Aldehydharz dch. Zinkstaub *Ciamician* 1865.
Aethyl-*p*-tolylsulfid, Darst. aus Natrium-*p*-tolylmercaptid dch. Bromäthyl, a. Zink-*p*-tolylmercaptid, Eig., Uebf. in Aethyl-*p*-tolylsulfon *Otto* 1277.

Aethyl-*p*-tolylsulfon, Darst. aus *p*-toluolsulfins. Natrium dch. Bromäthyl, Eig., Zus., Ident. *ders.* 1276; Darst. aus Aethyl-*p*-tolylsulfid, Ident. *ders.* 1277.

Aethyltriäthenyl-*i*-propylessigsäure, Entst. aus Natriumäthylat und -valeriat dch. Kohlenoxyd, Siedep. *Geuther*, *Fröhlich* u. *Loos* 1357.

Aldehyd, Verhalten gegen Furfurol *Schmidt* 2340; Phosphorescenz *Bronislaus Radziszewsky* 1742.

Aldehydammoniak, Einw. v. Blausäure *S. C. Passavan* 428.

Aldehydharz, Verh. geg. Zinkstaub, Entsteh. v. Aethylbenzol, *p*- u. *m*-Aethyltoluol, Methylnaphtalin *Ciamician* 1864.

Affinität, des Kohlenstoffs f. Sauerstoff, Wasserstoff, zwischen isolirten gasförm. Kohleustoff- u. Sauerstoff- resp. Wasserstoffatomen *J. Thomsen* 1330.

Affinitätsbestimmung, Schlussfolgerungswerth *Ostwald* 1970.

Affinitätsphänomene, der Metalle *J. Thomsen* 570.

Aggregatzustand, Bedingungen für d. Existenz d. flüssigen *Carnelley* 2230; flüssiger, Abhängigkeit vom Druck *ders.* 2406.

Aktinometrischer Prozess *Downess* 2004.

Akustische, Methode der Dampfdichtebest. *H. Goldschmidt* 768.

Alanin, Verh. im Organismus *E. Salkowski* 779; Bild., Eig., Zus., Kupferverb. *H. Gutknecht* 1118.

Alaun, kubischer, Kryst., Darst., Eig., Ueberwachsen auf Chromalaun *A. Polis* 360.

Albumin, s. Eiweiss.

Alizarin, Erk. neben Iso- u. Flavopurpurin, quant. Best. *E. Schunck* u. *H. Römer* 41.

Alizarinblau, Bild. *C. Gräbe* 931.

Alkaloïd, aus Aethusa Cynapium *W. Bernhardt* 578; künstl., Darst. *A. Ladenburg* 104; Fixirung durch Organe *Héger* 1482; Einfluss auf Verdauung *Wolberg* 2090.

Alkaloïdartige Körper, aus gefaultem Eiweiss, Bild., Eig. *F. Selmi* 206.

Alkannafarbstoff, Reag. auf Magnesiumsalze *F. v. Lepel* 763.

Alkannin, Reing., Eig., Anal., Zus., Diacetylderiv., Verh. geg. Salpeters. u. Brom *Carnelutti* u. *Nasini* 1514.

Alkohol, Best. *V. Wartha* 1147 Best. durch Rhodankobalt *Morrel* 2004; Verb. m. Aetzbaryt u. Kalk, Zers. durch Hitze *Destrem* 1355 Verh. geg. Jodaluminium *Gladstone* u. *Tribe* 1868; Verh. geg. Zinkstaub *Jahn* 2082.

Alkoholische Flüssigkeiten, Gefrierpunkt *Raoult* 1882.

Alkoholhydrat, Vorhandensein *ders.* 1884.

Allylacetessigäther, Bild. *O. Hofmann* 431.

Allylaceton, Einw. von Natrium *J. K. Crow* 430.

Allylalkohol, Umw. in Dijodpropylalkohol *H. Hübner* u. *E. Lellmann* 460; Verbdg. mit Baryt, Darstell., Eig. *Vincent* u. *Delachanal* 1742.

i-Allylentetracarbonsäure, Darstell. aus Aethenyltricarbons.ester dch. Chloressigester, Eig., -ester. Darst., Eig., Uebf. in Tricarballyls, *Bischoff* 2163.

Allylessigsäure, *Conrad* u. *Bischoff* 2080; Bild., Eig. *dies.* 598.

Allylmalonsäure, Eig., Ident. mit Hydromuconsäure, Umw. in Allylessigsäure, Aethyläther *dies.* 597; 2080.

Aloë, Nachw. *H. Borntträger* 1040.

Alstonamin, (Alstonin) in Rinde v. Alstonia spectabilis *Hesse* 1750.

Alstonia spectabilis, Rinde, Vorkommen von Alstonamin, Ditamin u. Echitamin u. Echitin *ders.* 1750.

Aluminium, Atomgew. u. Valenz *J. W. Mallet* 1133; Gehalt an Gas *Dumas* 1369; Atomgewichtsbestim. bei Gehalt an Wasserstoff *Mallet* 1859.

Aluminiumaethylat, Volumgewicht *Gladstone* u. *Tribe* 1868; -propylat, -butylat, -amylat, -phenolat, -cresolat, -thymolat Volumgewicht *dies.* 1868.

Aluminiumbromid, Reakt., Verb. mit ungesättigt. Kohlenwasserstoffen *G. Gustavson* 157.

Aluminiumchlorid, Reakt., *ders.* 157; Wirkungsweise *A. Michaelis* u. *C. Panek* 653; Verh. b. hoher Temperatur *V. Meyer* u. *H. Züblin* 811; Einw. auf Chloracetyl *Winogradoff* 2388; Einw. auf Fluorenalkohol-chlorürlösung in Benzol und Toluol *Hemilian* 2389.

Aluminiumhydrat, neue Modification *Tommasi* 1976.

Aluminiumjodid, Einw. a. Alkohole *Gladstone* u. *Tribe* 1868.

Aluminiumsulfat, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1462; anderthalb basisches, Darst., Eig. *Marguerite* 1740.

Amarin, Umw. in Lophin *E. Fischer* u. *H. Troschke* 706; Verhalt. gegen Oxalsäureäther *Claus* u. *Elbs* 1421.

Amarinbenzylchlorid, Darst., Eig., Uebf. in Benzylamarin *dies.* 1418.

Amarinmethyljodid, Darst., Eig., Uebf. in Methylamarin *dies.* 1418.

Ameisensäure, Einw. a. Mineralien *H. C. Bolton* 726; Trennung von Essigs. *Plöchl* 1646; Synth. *V. Merz* u. *J. Tibiriçá* 23, *A. Geuther* 323, *O. Löw* 324, *V. Merz* 594; Bild. a. Kohlenoxyd, Umw. in Oxalsäure *V. Merz* und *W. Weith* 718; Bild. aus glycerins. Kalk durch Spaltpilzgährung *Fitz* 1312; Zers. dch. Zinkstaub *Jahn* 2109.

Ameisensaures Baryum, Doppls. mit ameisens. Cu, Zn u. Cd *Fitz* 1315.

Ameisensaures Blei, Doppelsalz mit essigs. Blei, Darst. *ders.* 1645.

Ameisensaures Natrium, Doppelsalz mit essigs. Na, Zus., Anal *ders.* 1315.

Amenylvaleron, Entst. a. Natriumamylat u. Kohlenoxyd *Geuther, Fröhlich* u. *Loos* 1356.

Amide, Einw. von Salzs. *Schulerud* 1987.

Amidoazobenzolsulfosäuren, Uebf. in β-Naphtoltetrazobenzolsulfosäuren *Nietzki* 1838.

Amidoazoxylol, Darst., Eig., Red., Salze (salzs., Platindoppel) *ders.* 471.

Amidobenzenylamidomercaptan, *A. W. Hofmann* 1223.

m-Amidobenzoësäure, Verh. geg. Salzs. *Schulerud* 1987.

Amidobenzoldisulfosäure, Bild. *W. von Miller* 542, 803, 980; *R. Nietzki* 800.

α-Amidobuttersäure, Einw. von Cyanamid *Duvillier* 1990.

β-Amidobuttersäure, Bild. *Balbiano* 1865.

β-Amidobuttersäureamid, Darst., Eig., Salze (salzs., Platindoppel) *L. Balbiano* 312; Darst., Platinsalz, Verh. in d. Wärme *ders.* 1865.

β-Amidobuttersäureanilid, Darst., Eig., salzs. Salz 312.

Amidocampher, Darst., Eig., Anal., Zus., Chlorhydrat, Platinsalz, Uebf. in Oxycampher durch Salpetriges. *R. Schiff* 1401; in Dicamphorilimid *ders.* 1405; Abkömmlinge *Schiff* u. *Maissen* 1993.

α-Amidocapronsäuren, Darstell., Eig. *E. Duvillier* 1029.

Amidocuminsäure, Darst., Eig., Verh. geg. Eisenchlorid, Verh. geg. Jodäthyl, Salze des Ag und Zn *v. Lippmann* u. *Lange* 1661; Uebf. in isomeres Cumidin *Fileti* 1873; Darst. aus Cumins., Aethylderiv.,

Uebf. in Oxycumins. *v. Lippmann* u. *Lange* 1876.

p-Amidodiphenyl, Uebf. in Phenylphenylenglycocolläthyläther *Zimmermann* 1967; in Formylamidodiphenyl *ders.* 1967; in Didiphenylthioharnstoff *ders.* 1963; in Diphenylurethan *ders.* 1965; in Phenylphenylenglycoll *ders.* 1966.

Amidodiphenyldisulfhydrat, Darst. aus Diphenyldisulfochlorid, Eig., Anal. *Gabriel* u. *Dambergis* 1412.

p-Amidodiphenyl-*p*-mercaptan, s. -sulfhydrat.

p-Amidodiphenyl-*p*-sulfacetsäure, Darst., Eig., Anal. *Gabriel* u. *Dambergis* 1411.

p-Amidodiphenyl-*p*-sulfhydrat, Darst. a. Nitrodiphenylsulfochlorid, Eig., Anal., Chlorhydrat, Uebf. in Amidodiphenylsulfacets. *Gabriel* u. *Dambergis* 1410.

Amidohydrozimmtsäure, Einw. v. Salzsäure *E. Posen* 435.

Amidoisatin, Bild., Eig., Uebf. in Dihydroamidoisatin *v. Sommaruga* 2235.

Amidomilchsäure, Const. *Melikoff* 956.

β-Amidomilchsäure aus Glycids. und aus α-Chlormilchs. Identität; *Melikoff* 1265.

Amidomilchsäuren, Constitut. *E. Erlenmeyer* u. *F. Kinkelin* 1077.

o-Amidophenetol, Darst., Einw. von Aethylbromid *M. Förster* 818.

o-Amidophenol, Umwdlg. in Trimethylphenolammonium *P. Griess.* 246.

Amidophenol (viertes), Darst., Eig., Zus. *F. Fittica* 714.

p-Amidophenolsulfos., Verh. geg. Wasser *A. Hirsch* 1906.

Amidophenylmercaptan, Bild. aus u. Umw. in Methenylamidophenylmercaptan, Umw. in die Aethenyl-, Propenyl- u. Quintenylverb. *A. W. Hofmann* 17; Oxalsäurecondensationsprodukt desselben, s. auch Dicarbonamidophenylmercaptan *ders.* 1226; Darst. aus Dicarbonamidophenylmercaptan durch KOH, Eig. *ders.* 1230 u. 1231; Bernsteinsäurederivat desselben, Darst. m. Succinamid, Eig., Chlorhydrat (Platin und Goldsalz), Zers. durch KOH, Red. durch HJ 1231 und 1232; Glycolsäurederiv., Darst. mit Chloressigs., Eig. *ders.* 1233; Phtalsäurederivat, Darst. mit Phtalsäureanhydr. Phtalsäurechlorid, Eigensch., Chlorhydrat (Pt-salz) *ders.* 1233; Phenylessigs.-derivat, Darst. mit Phenylessigs.-chlorid, Eig., Chlorhydrat (Pt-salz); Zers. durch KOH *ders.* 1234; Zimmtsäurederivat, Darst. m. Zimmtsäure, Eig., Chlorhydrat (Pt-salz), Zers. durch KOH *ders.* 1235.

Amidopropionitril, Bild., Eig., Einw. von Salzl., von Barytwasser, Platindoppelsalz *S. C. Passavant* 428.

Amidosenföl, Darst., Eig., Zus., Salze *A. W. Hofmann* 21.

o-Amido-*p*-toluolsulfos. Darst. *Neale* 1747.

p-Amido-α-toluylsäure, Bildung, Schmp. *P. O. Bedson* 574.

Amidotriphenylmethan, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Methyljodid, Salze (salzs., Platindoppels.) *O. Fischer* u. *L. Roser* 674.

Amido-i-valerians. Ueberführ. in *i*-Oxyvalerocyamin *Duvillier* 1990.

Amido-i-valeronitril, Bild., Eig., Platinverb. *A. Lipp* 906.

o-Amidozimmts., Darst., Eig., Anal., Baryumsalz, Chlorhydrat *Tiemann* u. *Oppermann* 2061 u. 2072; Salze d. Zn, Ag, Cu, Pb *dies.* 2068; Uebf. in Carbostyril *dies.* 2069.

m-Amidozimmts., Salze d. Zn, Ag, Cu, Pb, *dies.* 2068.

m-Amidozimmtsäure, Darst., Eig., Anal., Chlorhydrat, Nitrat, Baryumsalz *dies.* 2061 u. 2064.

p-Amidozimmtsäure, Darst., Eig.,

Anal., Chlorhydrat *dies.* 2061, 2066, 2072; Salzed. Zn, Ag, Cu, Pb *dies.* 2068.
Ammoniak, Bild.-Würme *Berthelot* 193; 1477; Ausscheidung im Harn *C. Gäthgens* 438; Bild.-Würme *J. Thomsen* 498; Dichte bei hoh. Temperatur *J. M. Crafts* 776: in den Pflanzen, Best., Vork. *Pellet* 1245. Verbdg. mit Silberoxyd in Lösg. *Prescott* 1740; Verbdg. mit Zinkoxyd in Lösg. Zus. *ders.* 1739.
Ammoniakabsorption, Vorl.-Vers. *Rosenfeld* 1475.
Ammoniumchromalaun, Accomod. *A. Polis* 367.
Ammoniumdisulfit, Zers. durch Wärme *Barbaglia* u. *Gucci* 2325.
Ammonium, kohlensaures, Zus. *Maumené* 1134; salpetrigsaures, *A. R. Leeds* 568.
Amylalkohol, (sec.) Methylpropylcarbinol, Umw. in die linksdreh. Modific. *J. A. le Bel* 1029; — und höhere Homologe, Phosphoreszenz *Bronislaus Radziszewsky* 1742; (inaktiv) Uebf. in Amylamine *Plimpton* 1989; Verw. b. Morphinvergiftungsuntersuchung *Bergeron* u. *L'hote* 2006.
Amylamin, Darst., Eig. *Plimpton* 1989.
Amylanthracendihydrür, Darst. aus Amyloxyanthranol, Eig., Anal., Verh. geg. Erhitzen, geg. Salpeters., Const. *Liebermann* 1600.
Amylbenzhydroläther aus Diphenylbrommethan Siedep. *Friedel* und *Balsohn* 1242.
Amylbenzol, Einw. von Jod; *Raymann* u. *K. Preis* 346.
Amylen, Verb. mit Aluminiumbromid *G. Gustavsohn* 158; Uebf. in Cymol *Bouchardat* 1746.
i-Amylkohlensäureäther, Darst., Eig. *Röse* 2418.
Amyloxaminsäureäther, Bild. *O. Wallach* u. *A. Liebmann* 508.
Amyloxanthranol, Darst., Eig., Kryst.form, Anal. *Liebermann* 1599; Redukt. zu Amylanthracendihydrür *ders.* 1600; Verh. gegen Schwefels. conc., Entst. v. Körper $C_{19}H_{16}O$ *ders.* 1601.
Amylvaleron, Entst. aus Natriumamylat und Kohlenoxyd *Geuther, Fröhlich* u. *Loos* 1356.
Amoxylanthron, siehe Amyloxanthranol.
Analyse, Anw. d. elektr. Stromes *C. Luckow* 440; elektrolytische *E. F. Smith* 751; v. Pflanzen *Parsons* 1370; von organischen Salzen d. Alkalien u. alkalischen Erden dch. Verbrennung mit Chromoxyd u. Sauerstoff, Belege *Schwarz* u. *Pastrovich* 1641.
Analytische Methoden, s. a. die einzelnen Substanzen.
Anamirtin aus Pikrotoxin; Reakt., Zus. *Barth* u. *Kretschy* 1243.
Anchusa tinctoria, s. Alkannafarbst.
Anemopsis californica, Unters. *Lloyd* 1999.
Anethol, Oxyd. Constitut., Einw. v. Borfluorid, v. Kalilauge *F. Landolph* 144; Verh. geg. Salpetrigs. *Tönnies* 1845.
Anetholborneol, Darst., Eig., Zus., Const. *F. Landolph* 146.
Anetholcampher. Darst., Eig., Zus., Const. *ders.* 145.
Anetholdihydrür, Darst., Eig., Zus., Const. *ders.* 145.
Anethol-salpetriges. (Substitution) Uebf. in Anissäure, Darst., Eig., Verh. geg. Schwefels., Phenol, Oxyd. Kaliumhydroxyd, Reduktion, Bromderivat, Const. *Tönnies* 1845; (Addition) Darst., Uebf. in Anissäure, Verh. geg. Redukt., gegen Kaliumhydroxyd, Wasserabspaltg., Bromderivat, Const. *ders.* 1845.
Angelicasäuren *W. von Miller* 572.
Anhydroatropin, s. Atropyltropeïn.
Anhydro-*o*-chlorbenz-*m*-amido-*p*-toluid, Darst., salzs. Salz *H. Schreib* 468.

Anhydrotoluyldiamidoxylol, Darst., Eig., Salze, *Brückner* 2424.
Anilin, Einw. von $C_{21}Cl_{36}$ *E. F. Smith* 33; Einw. von Benzaldehyd u. Zinkchlorid *O. Fischer* 665; von *p*- u. *m*-Nitrobenzaldehyd u. Zinkchlorid *O. Fischer* u. *P. Greiff* 669; *ders.* u. *J. Ziegler* 671; von Benzhydrol u. Zinkchlorid *ders* u. *L. Roser* 674; Einw. v. Quecksilberbromid u. -jodid *O. Klein* 834; Einw. von Glycerin und Schwefels. *W. Königs* 912; Methylirung *G. Krämer* und *M. Grodzky* 1005; Darst. a. Phenol u. Chlorzinkammoniak *Merz* u. *Weith* 1298; Ueberführ. in Methylanilin doh. Schwefels.methyläther *Claësson* und *Lundvall* 1703; Verh. gegen β-Chlorbutters. *Balbiano* 1865; Verh. geg. Silicium-, Zinn- u. Kohlenstofftetrachlorid, Farbstoffe *Girard* u. *Pabst* 1873; gegen Chinonchlorimid *A. Hirsch* 1909; gegen Aesculetin *Schiff* 1953; geg. Aethylens.naphtylbromäther *Koelle* 1955; gegen α-Naphtochinon *Plimpton* 2084.
Anilidosenföl, Eig., Zus., Platinsalz *A. W. Hofmann* 12.
β-Anilobuttersäure, Bild., Eig., Baryumsalz *L. Balbiano* 313.
Aniluvitoninsäure, Ueberführ. in Chinolin *Böttinger* 2165.
Anisaldehyd, Umw. in *p*-Oxymethylphenylzimmts. *A. Oglialoro* 203.
o-Anisidin, Darst., Eig., Zus., Oxyd., Einw. v. Essigs.anhydrid, Umw. in die Harnstoffe, Salze (Bromwasserstoffs., salzs., schwefels.) *O. Mühlhäuser* 919.
Anisol, Bild. *F. Landoph* 144.
Anisylharnstoff, Darst., Eig., Zus. *ders.* 922.
Anisylthioharnstoff, Darst., Eig., Zus. *ders.* 923.
Anthracen, spektrosk. Unters. *B. Nickles* 329
Anthracencarbonsäure (dritte), Darst., Eig., Zus., Oxyd., Aethyläther, Salze (Ammonium, Baryum, Natrium) *C. Liebermann* u. *A. Bischof* 47.
Anthracenhydrürsulfosaures Natrium, Bild., Eig., Zus., Trenn. v. anthracensulfosaurem *D. A. Mac Houl* 693.
Anthracensalpetersäure, Darst., Eig., Anal., Verh. gegen Alkali, Ueberf. in Nitrosoanthron *Liebermann* u. *Lindemann* 1585.
Anthracenreihe, Fluorescenz *C. Liebermann* 913.
Anthracensulfosäure, Umw. in die dritte Monocarbons. *C. Liebermann* u. *A. Bischof* 47.
Anthracenuntersalpetersäure, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Alkali u. Anilin, Ueberf. in Nitrosoanthron *Liebermann* u. *Lindemann* 1586.
Anthrachinon, Bild. *D. A. Mac Houl* 693; Dichte *H. Schröder* 1071; Bild. aus Nitrosoanthron *Liebermann* u. *Lindemann* 1588.
Anthrachinoncarbonsäure, Bild., Eig., Baryumsalz *C. Liebermann* u. *A. Bischof* 47.
Anthrachinondimethylanilinsulfon, Darst., Eig., Zus. *D. A. Mac Houl* 693.
Anthrachinonsulfosäure, Red. *C. Liebermann* u. *A. Bischof* 47; geg. Ammoniak *R. Bourcart* 932.
Anthrachinonsulfochlorid, Darst., Eig., Zus., Red., Einw. v. Ammoniak, Anilin, Dimethylanilin *D. A. Mac Houl* 692.
Anthrachryson, Bild. *C. Senhofer* u. *C. Brunner* 930.
Anthranilsäure, Darst., Eig., Const. *P. Greiff* 288; Umw. in *o*-Hydrazinbenzoës. *E. Fischer* 679.
Antiäpfelsäure *G. J. W. Bremer* 353.
Antimon, Atomgew. *F. Kessler* 570; *J. P. Cooke* 951; *ders.* 1132; Vork. in Braunstein *Reinsch* 1740; Atomgew. *Schneider* 1863.

Antimonbromid, Darst., Eig., Zus. *J. P. Cooke* 951.
Antimonchlorid geg. Essigsäure u. ihr Anhydrid *A. Bertrand* 926.
Antimonhaltige Verb., Aufschliessung *E. Donath* 441.
o-Antimoniges., Darst. *Clarke* und *Stallo* 1788 u. 1792; Anal., Const. *dies.* 1792.
m-Antimonigs. Verb. *dies.* 1795.
Antimonpentachlorid geg. Phosphortrichlorid *H. Köhler* 875; geg. Phosphenylchlorid *ders.* 1626; Uebf. in Antimonsulfochlorid dch. Schwefelkohlenstoff *Bertrand* u. *Finot* 1975.
Antimonphosphenylsuperchlorid, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Wasser, geg. Erhitzen *Köhler* 1628.
Antimonsulfochlorid, Entst. aus Antimonpentachlorid u. Schwefelkohlenstoff *Bertrand* u. *Finot* 1975.
Antimontartrate, Const. *Clarke* u. *Stallo* 1786.
Antimontartrat, neutrales (sog.), Const. *dies.* 1794; übersaures, Const. *dies.* 1794; Kaliumsalz (saurer Brechweinstein) *dies.* 1795; übersaures s. a. Ditartrantimoniges.
Antimontrichlorid b. Ueberhitzen mit Wasser *Merz* u. *Weith* 210; geg. Phosphenylchlorid *Köhler* 1627.
Antirrhinum majus, Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. von Lepel* 766.
Apophyllens., Darst. aus Cotarnin dch. Salpeters., Eig., Schmp., Silbersalz, geg. Erhitzen, geg. HJ, geg. Salzs., Ueberf. in Pyridindicarbons. *von Gerichten* 1635.
Apparat zur Verflüssigung der Gase *H. Schulze* 44; zur Best. des spec. Gew. v. Flüssigkeiten *H. Sommerkorn* 143; zur Best. d. atmosphär. Wasserdampfes *F. Rüdorff* 149; zum Extrahiren *C. Scheibler* 337; zur Best. des Kohlenstoffs in Eisen u. Stahl *C. S. Justum* 441; z. Schmelzpunktbest. org. Körp. *G. Roster* 580; zur Best. der Dampfd. auf akust. Wege *H. Goldschmidt* 768; zur volumetr. Stickstoffbest. *H. Schwarz* 771; zur Darst. v. Acetylen *E. Jungfleisch* 777; zum Behandeln v. Substanzen in offenen Gefässen m. flüchtigen Lösungsmitteln *A. W. Blyth* 826; Druckregulator *W. Städel* 839; zur Dampfdichtebest. *F. Meier* u. *J. M. Crafts* 851; zur Stickstoffbest. *E. Ludwig* 883; *H. Schiff* 885; zur Werthbest. v. Zink und Zinkstaub *F. Beilstein* u. *L. Jawein* 947; zur Dampfdichtebest. *L. Meyer* 991; Gasgebläselampe *J. Schober* 1041; zur Messung hoher Temp. *J. M. Crafts* u. *F. Meier* 1038, *H. St. Clair-Deville* u. *L. Troost* 1021. 1034; z. Extraktion *L. Medicus* 1041; zur Dampfdichtebest. *J. Piccard* 1079; z. Stickstoffbest. *K. Zulkowsky* 1096; zur Best. des Alkoholgehaltes *V. Wartha* 1147; z. gleichm. Erhitzen v. Einschlussröhren *L. v. Babo* 1220; zum Reguliren der Temp. im Explosionsofen *ders.* 1221; zur Stickstoffbest. in organischen Substanzen *Groves* 1341; Reflektions-Cuprimeter *Bayley* 1486; zur Verhütung des zu weiten Eindampfens *Süss* 1758; Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder und Trockenschränke *ders.* 1758; zur Best. d. Kohlens. in ausgeathmeter Luft n. *Pettenkofer Marcet* 1890; zum automatischen Waschen d. Niederschläge *Andreeff* 2384 und 2386.
Arabinose, Ident. m. Lactose *Kiliani* 2304.
Arizona-Stocklack, Vork., Eig., Zus. *J. M. Stillmann* 754.
Arsen, Vork. *E. Willm* 939; Sublimationspunkt *E. G. M. Conechy* 1021; Auffind. u. Best. *T. D. Böke* 1040; Dampfd. *V. Meyer* 1116; quant. Best. unter Anw. v. Eisenchlorür *E. Fischer* 1778; quant. u. qual. Best. durch Uebf. in arsens. Ammoniakmagnesia *Reichardt* 1887.

Arsenverbindungen, aromatische *W. la Coste* u. *A. Michaelis* 926.
Arsenigsäure, Lösl. *F. Selmi* 206; Eig. *ders.* 579.
Arsenige Säure, quant. Best. neben Arsens. dch. Redukt. v. Silbernitrat *Mayer* 1754.
Arsenhaltige Verb., Aufschliessung *E. Donath* 441.
Arsenvergiftung dch. Auripigment *Ossikowsky* 2240.
Arsenwasserstoff, Zers. dch. den elektr. Strom *Ogier* 200.
Arsinobenzoësäure, Darstell. *La Coste* 2178; s. a. Benzarsins.
Aschenanal. d. Holzes v. Eucalyptus rostrata u. Euc. globulus *Smith* 1487.
Aschenbestimmungen *F. Muck* 1034.
Asparagin, Umkehrung d. Rotationsrichtung bei versch. Lösungsmitteln *Landolt* 2333.
Asparagins., Umkehrung d. Rotationsrichtung durch verschiedene Lösungsmittel *derselbe* 2333.
Aspidospermin, Nichtident. mit Paytin *Hesse* 2308.
Aspirator *Lux* 2243.
Aster, Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. von Lepel* 766.
Atome, Vertheilung im Molekül *Lossen* 2408.
Atomgewicht d. Berylliums *Humpidge* 2412; des Ytterbiums *Nilson* 1430; des Berylliums *Reynolds* 2412.
Atomistik, periodische *A. Wurtz* 7. 453; *L. Meyer* 220. 259; z. Gesch. d. periodischen — *ders.* 2043.
Atomrefraktion, *J. W. Brühl* 1119.
Atomvolumen, Bez. zur Bildungswärme *Weldon* 2073.
Atomwärme, s. Wärme.
Atranors., Gew. aus Stereocaulon vesuvianum *Paterno* 1878.
Atrolactins., Darst., Eig., Umw. in Tropas., Nichtident. mit Phenylmilchs. *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 374.
Atropasäure, Bild. aus Hyoscyamin *A. Ladenburg* 254; Bild., Eig., Umw. in Tropas. *E. Schmidt* 372; Entst. aus Atrolactins.äthyläther *Ladenburg* u. *Rügheimer* 2042.
Atropin, künstliches, Ident. mit natürlichem u. Isomer. m. Hyoscyamin *A. Ladenburg* 104; *Völkers, Hensen* u. *Falck* 105; Eig., Zus., Ident. m. Daturin, Verh. zu Reag., Gold- u. Platindoppelsalz *E. Schmidt* 370; Nichtident. m. Daturin *A. Ladenburg* 607; Vork. v. leichtem u. schwerem in d. Belladonna, in Datura stramonium, Ident. m. Hyoscyamin *A. Ladenburg* 909; Eig. *Pesci* 2430.
Atropyltropeïn, Darst., Eig., Zus. *A. Ladenburg* 1085.
Aurin, Darst., Eig., Red., Verh. zu Reag. *C. Zulkowsky* 931.
Ausdehnung der starren Elemente *Wiebe* 1258; flüssiger organischer Körper *ders.* 1263.
Azobenzol, Substitutionsderivate *A. Calm* u. *K. Heumann* 1180 ff.; Einw. v. Zinkäthyl *Frankland* u. *Louis* 1995.
Azoverbindungen, Nomenklatur *Heumann* 2023.
Azobenzoldiamidotoluol, Darst., Eig., Zus., Red., Salze (oxals., salpeters., salzs., schwefels., Platindoppels.) *J. H. Stebbins* 717.
β-Azobenzoldisulfos., Darst., Eig., Salze des K, Ba, Uebf. in Sulfochlorid, Sulfamid, Hydrazos. *v. Reiche* 1747.
α-Azo-*m*-benzoldisulfos., Darst., Eig., Salze des K, NH_3, Ba, Pb, Uebf. in Sulfochlorid (?), Sulfamid (?), Hydrazos. (?) *ders.* 1746.
Azobenzolkresolsulfos., Darst., Eig. *J. H. Stebbins* 718.
Azobenzoloxycarboxylbenzol, Darst., Eig. *ders.* 715.
Azobenzolpyrogallol, Darst., Eig., Zus. *ders.* 44.
Azobenzoltrinitrooxybenzol, Darst., Eig., Zus. *ders.* 43.

Azoderivat, Anetholsalpetriges. siehe dieses.
p-Azodiphenyl, Darst., Eig., Anal. *J. Zimmermann* 1762.
Azophenetol (*o*- u. *p*-), Darst., Nitriren *H. Andreae* 819.
p-Azosulfoxybenzolphloroglucin, Darst., Eig., Natriumsalz *J. H. Stebbins* 716.
o-Azotoluol, Bild. aus *o*-Nitrotoluol durch alkoh. Kali *Perkin* 1875.
p-Azotoluol, Bild. aus *p*-Toluidin durch Kaliumdichromat *ders.* 1875.
o-Azo-*p*-toluolsulfos., Darst., Eig., Salze des K, Ba, Ca, Pb, Uebf. in Sulfochlorid, Sulfamid, Hydrazosulfos. *Neale* 1747.
p-Azo-*o*-toluolsulfos., Darst., Eig., Salze des K, Ba, Ca, Pb, Uebf. in Sulfochlorid, Sulfamid, Verh. gegen Redukt. *ders.* 1747.
Azoxybenzol, Umw. in Oxyazobenzol *O. Wallach* u. *L. Belli* 525.
p-Azoxydiphenyl, Darst., Eig., Anal., Uebf. in Hydrazoverb. *J. Zimmermann* 1961.

B.

Baldrians., s. Valerians
Barbatins., Darst. aus Usnea barbata, Uebf. in β-Orcin *Stenhouse* u. *Groves* 1749.
Baryt, Aufnahme v. Sauerstoff *Boussingault* 1738.
Baryum, kohlensaures, Einw. v. Salpeters. od. Salzs. *B. Pawlewski* 334.
Baryumboroduodeciwolframat, Darst., Eig., Zus., Kryst.form. *Klein* 1239.
Baryum, dichromsaures, Darst., Eig., Zus. *K. Preis* u. *B. Raymann* 340; Kryst.unters. *Vrba* 342.
Baryumdioxydhydrat, Darst., Eig., Zus. *Berthelot* 2408.
Baryumhyperoxyd, Sauerstoffbest. *A. Bertrand* 579. 1039; Zus. *E. Schöne* 803; Zers. *Berthelot* 924; Zers. im Vacuum bei dunkl. Rothgluth *Boussingault* 1738.
Baryumoxyd, Kryst., spec. Gew. *Brügelmann* 1741; Einw. v. Schwefligs. *K. Birnbaum* u. *C. Wittich* 651.
Base aus Anilin u. $C_{21}Cl_{26}$, Darst., Eig., salzs. Salz *E. F. Smith* 34.
— $C_{19}H_{21}ClN_2$ aus Cinchonin, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Kali, v. Natriumamalgam *W. Königs* 285.
— C_7H_5N aus *o*-Nitrobenzaldehyd, Bild., Eig., Const. salzsaur. Salz *C. Rudolph* 311.
— $C_9H_{13}N_5$, Nichtbild. *S. C. Passavant* 429.
— $C_8H_{15}ClN_2$ aus Acetäthylamid *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 516.
— $C_{16}H_{15}ClN_2$ aus Acetanilid *dies.* 517.
— $C_{16}H_{12}Cl_2N_2$ aus Chloracetanilid, Bild., Eig., Salze (salzs., Platindoppel) *dies.* 518.
— $C_{14}H_{22}N_2O$ aus camphersaurem Aethylamin, Darst., Eig., Zus., Salze (salzs., Platindoppel) *dies.* 520.
— $C_{16}H_{17}NO$ aus Dimethylanilin u. Bromacetylbenzol, Darst., Eig., Oxyd., Einw. v. Methyljodid, Platin- u. Zinndoppelsalz *W. Stüdel* u. *O. Siepermann* 841.
— $C_{19}H_{18}N_2$, Ident. mit Diamidotriphenylmethan *O. Fischer* 669; *C. Böttinger* 958.
Bastfasern, Chemie d. — *Bevan* u. *Cross* 1998.
Bataten, Unters. *H. Erdmann* u. *G. Prochazka* 1144.
Baumwollsamenöl, Entd. i. Olivenöl *Nickels* 1889.
Belladonna, Alkaloïde *A. Ladenburg* 909, 1137.
Belladonnin, Eig., Zus., Platindoppelsalz *K. Kraut* 165.
Bensazin, Darst., Eig. *Frankland* u. *Tompkins* 1995.
Benzalchlorid, Einw. v. Zinkmethyl *A. Liebmann* 45; Verh. geg. Jodphosphonium *Fleissner* 1665.

Benzaldehyd, Einw. v. Acetanhydrid u. *p*-toluyls. Natrium *A. Oglialora* 203; Einw. v. Anilin u. Zinkchlorid *O. Fischer* 665; Einw. v. Dimethyltoluidin *ders.* 807; Einw. auf Phenantrenchinon *Japp* u. *Wilcock* 2085.
Benzaldehydcyanhydrin, Umw. in Phenylamidoessigs. *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 383.
Benzamid, Bild. *E. Fischer* u. *H. Troschke* 708.
Benzanilidimidchlorid, Einw. v. Phenol *O. Wallach* u. *A. Liebmann* 509.
p-Benzarsins., Darst. aus Tolylarsins., Eig., Anal., Uebf. in Arsinobenzoës., Salze d. K, Ag; *La Coste* 2176.
Benzenylamidophenanthrol, Darst., Eig. *Japp* u. *Wilcock* 2086.
Benzenylamidophenylmercaptan, Bild., Eig., Formel *A. W. Hofmann* 17; Darst., Nitrirung, Umw. durch PCl_5 *ders.* 1223; Darst. aus Amidophenylmercaptan und Bittermandelöl *ders.* 1236; Darst. aus Amidophenylmercaptan mit Benzonitril *ders.* 1238.
Benzenyldiphenylamidin, Bild. *O. Wallach* u. *A. Liebmann* 509.
Benzenylphenylamidin, Eig., Red. *A. Bernthsen* u. *F. Szymanski* 917.
Benzfuroin, Darst. aus Furfurol, Bittermandelöl u. Cyankalium, Eig., Zus., Anal. *E. Fischer* 1339.
o-Benzglycocyamidin, Darst., Eig., Formel, Einwirk. von Methyljodid *P. Griess* 977.
Benzhydrol, Einw. von Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure *A. Lehne* 358, *V. Hemilian* 678; Einw. von Anilin u. Zinkchlorid *O. Fischer* u. *L. Roser* 674; Darst. aus Diphenylbrommethan *Friedel* u. *Balsohn* 1242; Verh. geg. *p*-Xylol b. Wasserentziehung *Hemilian* 2389.
Benzhydrylamin, Entst. aus Diphenylbrommethan *Friedel* u. *Balsohn* 1480.
Benzoanilin, Darst., Eig., Zus. *O. Döbner* 1011.
Benzoësäure, Vers. zur Synth. *V. Merz* u. *J. Tibiriça* 33; Aetherific. *N. Menschutkin* 162; Einw. von Phosphorsäure *B. Vangel* 355; auf Mineralien *H. C. Bolton* 726; Bild., *C. L. Reimer* 746; Verh. im Organismus *E. Salkowski* 823; Dichte *H. Schröder* 1073; Ausscheid. im Fieber *T. Weyl* u. *B. von Anrep* 1092, 1143; Löslk. in Wasser *Bourgoin* 1888.
Benzoësäureäthyläther, Verb. m. Aluminiumchlorid, Eig. *G. Gustavson* 157.
Benzoësäureanhydrid, Einw. von Dimethylanilin *O. Fischer* und *C. Riedel* 809.
Benzoëessigsäureanhydrid, Eig. *W. H. Greene* 1139.
Benzoësäurephenyläther, Bild. *C. Wallach* u. *A. Liebmann* 509.
i-Benzoglycol, Darst., Eig., Uebf. in Diacetverb. *Renard* 1991.
Benzol, Einw. v. Aluminiumchlorid u. Chlorjod oder Brom *W. H. Greene* 435; Bildungswärme *J. Thomsen* 1391; Verbrennungs- u. Bildungswärme *ders.* 1806; Const. *ders.* 1808; Elektrolyse *Renard* 1991; Einw. v. Untersalpeters. *Leeds* 1993; Verh. geg. Ozon u. i. Thierkörper *Nencki* und *Giacosa* 2001; Verbrennungswärme, Vergleich mit Dipropargyl *Berthelot* u. *Ogier* 2416.
Benzolformel *J. Thomsen* 2166.
Benzolsulfochlorid, Einw. von Harnstoff *Elander* 1989.
Benzonitril, Einw. von Zinkäthyl *Frankland* u. *Evans* 1995; Red. zu Benzylaminen *Spica* 2430.
Benzophenon, Einw. v. Zink und Essigs. *Sugumenny* 2393.
Benzotrichlorid, Einw. auf Resorcin, Kresole, Brenzcatechin, Hydro-

chinon, Orcin, α- und β-Naphtol, Pyrogallol *O. Döbner* 610; Einw. von *p*-Toluidin *J. H. Stebbins* 1140; Einw. auf Methyldiphenylamin, Diäthylanilin, Diamylanilin, Dimethyl-*p*-toluidin, Dimethyl-*o*-toluidin, Dimethylnaphtylamin *Doebner* 2229.

Benzoyläthylharnstoff, Bild., Schmp. *R. Leuckart* 572.

Benzoylameisensäure, Bild., Eig., Kaliumsalz *A. Breuer* u. *T. Zincke* 635; Gew. aus Mandels. dch. Kaliumpermanganat *Mayer, R.*, und *Baur* 1500.

Benzoyl-*o*-amidobenzoës. Darst., Eig., Salze; *Brückner* 2424.

Benzoyl-*p*-amidobenzoës., Darst., Eig., Salze *Brückner* 2424.

Benzoyl-*p*-amidodiphenyl, Schmp. Verh. geg. Schwefel *Zimmermann* 1968.

Benzoylbenzoësäure, Bild., Eig., Salze (Baryum-, Silber-) *E. Ador* 320, 1023.

o-Benzoylbenzoës., Darst. aus Phtals.anhydrid, Benzol u. Aluminiumchlorid, Ueberf. in Oxydiphenylphtalid *v. Pechmann* 1612.

Benzoylcarbinol, Eig., Oxyd. *A. Brener* u. *T. Zincke* 635.

Benzoylchlorid, Einw. auf Phtalanil *O. Döbner* 1011; Einw. auf Morphin *Wright* u. *Rennie* 1996.

Benzoyl-*p*-ditolylhydrazin, Darstell., Eig., Anal. *Lehne* 1547.

Benzoylphenol, Enst. aus Oxydiphenylphtalid dch. Kali *von Pechmann* 1614.

Benzoyl-*o*-toluidin, Schmelzp., Uebf. in Benzoyl-*o*-amidobenzoësäure *Brückner* 2424.

Benzoyl-*p*-toluidin, Schmp., Uebf. in Benzoyl-*p*-amidobenzoës. *Brückner* 2424.

Benzoyltropeïn, Darst., Eig., Zus. Salze (pikrins., salpeters., Gold- u. Platindoppes-) *A. Ladenburg* und *G. Meyer* 1083.

β-Benzpinakolin, Const. Verh. geg. alk. Kali *Sugumenny* 2392.

Benzpinakon, Entst. aus Benzophenon *ders.* 2393.

Benzylamarinbenzylchlorid, Darst., Eig., Platindoppelsalz (Anal.), Uebf. in Dibenzylamarin *Claus* und *Elbs* 1420.

Benzylisobuttersäurebenzyläther, Bild., Eig. *E. Grimaux* u. *P. Adam* 927.

Benzylchinolin, Entst. aus Chinolinbenzylchlorid, Const. *Claus* und *Himmelmann* 2046.

Benzylchinolinchlorid, Const. *Krakau* 2312.

Benzylchlorid, Umw. in α-Toluylamid *C. L. Reimer* 741; Verb. m. Chinolin *Claus* u. *Himmelmann* 2045.

Benzylcinchonin, Darst., Eig., Anal., Salze, Verb. m. Benzylchlorid *Claus* u. *Treupel* 2295.

Benzylcyanid, Einw. von Brom *C. L. Reimer* 742.

Benzylcyanür, Red. *P. Spica* 204.

Benzylhydroxymalons. Synth. aus Malons. ester., Eig., Uebf. in Phenylmilchs. *Conrad* 2160.

Benzylidenphenyldiamin, Darst., Eig., Zus., Salze (salzs., Platindoppel-) *A. Bernthsen* u. *F. Szymanski* 917; salzs. Salz, Kryst. best. *Rosenbusch* 918.

Benzylmalons. *Conrad* u. *Bischof* 2080.

Benzylmethylacetessigs. *dies.* 2080.

Benzylmethylessigs., *dies.* 2080.

Benzylmethylmalons. *dies.* 2080.

Benzyloxaminsäureäther, Bild. *O. Wallach* u. *A. Liebmann* 508.

Benzylsulfins. *Otto* 1286.

Benzylsulfins. Natr., Darst., Eig., Zus., Verh. geg. Salzs. *ders.* 1286.

Benzolsulfins. Natr. Uebf. in Aethylphenylsulfon *ders.* 1274.

Benzylsulfoamid, Darst., Eig., Zus. *ders.* 1287.

Benzylsulfochlorid, Darst., Eig.,

Zus., Verh. geg. Wasser, geg. nasc. Wasserstoff *ders.* 1286.
Benzylsulfos. K., Verh. gegen schmelzd. Kall *ders.* 1288.
Berichte über Patente s. Patentberichte.
Bernsteins., Verh. geg. Brom Substitutionsgeschwindigkeit *Urech* 1695.
—, Silber, Verh. geg. Jod *Birnbaum* u. *Gaier* 1271.
Bernsteinsäthylester, Verh. geg. Brom, Substitutionsgeschwindigkeit *Urech* 1692.
Bernsteinsanhydrid, Darst. Uebf. in Succinamins. Salze *Möller* 1987.
Beryllerde, Spec. Gew., spec. Wärme, molek. Volumen *Nilson* und *Pettersson* 1461.
Beryllium, Atomgew. u. Eig. *dies.* 1451; Spec. und Atomwärme *dies.* 1456; Atomgewicht *Nilson* 1451; Atomgew. *L. Meyer* 1780; Atomgew. *Nilson* 2035; *Reynolds* 2412; *Humpidge* 2412.
Berylliumchlorid, Schmp., Einfluss auf d. Werthigkeit des Berylliums *Nilson* 1457.
Berylliumsulfat, Spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1462.
Bessemer-Barre, Zus. des Gases in d. Höhlungen d. — *Morrell* 1886.
Beta vulgaris, Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. von Lepel* 766.
Biebricher Scharlach, Zus. *W. v. Miller* 542, 803, 980; *R. Nietzki* 800; *L. Vignau* und *J. B. Boasson* 1060; Bestandtheile *Nietzki* 1839.
Bier, Nachw. von Aloë *H. Bornträger* 1040; Anal. *E. Schrader* 1041; Gefrierpunkt *Raoult* 1884.
Bierwürze, Einw. von Salicylsäure *H. Kolbe* und *E. v. Meyer* 939; Verh. zu Salicylsäure *W. Hempel* 994.
Bildungswärme d. Kohlenwasserstoffe bei const. Vol. *Thomsen* 1325; d. Kohlenoxyde *ders.* 1328; d. Benzols *ders.* 1391; d. Cyan, d. Cyanwasserstoff *ders.* 1392; d. Benzols *ders.* 1807; d. Kupferchlorürs u. d. Kupferjodürs *Berthelot* 1858.
Bittermandelöl, s. Benzaldehyd.
Bitterstoff, Waldivin s. dieses.
Bitumenbest. in Gesteinen *Kienlen* 1248.
Bi-verbindungen, s. Diverbindgen.
Blausäure, Bild. *Berthelot* 571; im Tabakrauch *Le Bon* u. *Noël* 1882.
Blei, dichromsaures, Darst., Eig., Zus. *K. Preis* u. *B. Raymann* 343; Best. auf maassanalyt. Wege *Diehl* 1757; Gehalt an Norwegium *Prochazka* 1861.
Bleiäthylmercaptid, Verh. bei höh. Temperatur, Uebf. in Aethylsulfid, Doppelverb. mit $HgCl_2$ *Otto* 1290.
Bleichlorid, Einw. von Chlor und Salzsäure, Uebf. in Bleisuperoxyd *Ditte* 2411.
Bleiglycerid, Bild., Kryst. *Morawsky* 2429.
Bleihyperoxyd, Anw. z. Trenng. d. Halogene *G. Vortmann* 325.
Bleimennige, Werthbest. *Lux* 1039.
Bleinitratoglycerid, Bild., Eig. *Morawsky* 2429.
Bleiröhren, Angriff dch. Wasser *Rocques* 1365.
Bleitartrat, vierbas., Const. *Clarke* u. *Stallo* 1795.
Bleizucker, Löslichkeit in Alkohol *Plöchl* 1646.
Blut, Einw. v. Hydroxylamin *G. Bertoni* 206; spektroskop. Untersuchg. *C. v. Noorden* 439; Kohlenoxydhaltig, Erkennung *Weyl* u. *Anrep* 1294; Best. des Eiweissgehalt *Fredericq* 2440.
Blutfarbstoff, Aufnahme v. Sauerstoff *Hüfner* 2435.
Blutflecke, Prüfung mit Guajackharz u. Terpentinöl *Vitali* 1887.
Bor, Valenz *A. Michaelis* u. *P. Becker* 58; Stellung unter den Elementen *Etard* 2231.
Borkupfer, *Marsden* 2077.

Borneolchlorid, Bild. *E. A. Letts* 794; Red. *J. Kachler* und *F. V. Spitzer* 615.

Borodeciwolframsäure, Darst. — Natrium, Darst., Zus., Verh. geg. Salzs. *Klein* 1861. 2076.

Boroduodeciwolframs. Kalium, Verh. gegen Salzsäure *ders.* 1861. 2077.

Boromolybdänsäure *Marau* 1478.

Borowolframate, Darst., Eig. *Klein* 1239.

Borowolframs. Salze *Marau* 1478.

Bourboule, Wasserunters. *E. Willm* 939; *Riche* 1248.

Braunkohlentheer, Verarb. auf Picen *Burg* 1834.

Braunstein, Werthbest. *S. U. Pickering* 825; Gehalt an Antimon *Reinsch* 1740; Verh. gegen Salzs. *Berthelot* 1972; s. a. Mangandioxyd.

Brechweinstein, Uebf. in *o*-Tartrantimonigesäure u. *o*-Antimoniges. *Clarke* u. *Stallo* 1788; Const. *dies.* 1794.

Brechungsvermögen, spec. und molek. v. Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid, Propylalkohol, *i*-Propylalkohol *Brühl* 1521; isomerer Subst. *ders.* 1522; spec. u. molek. v. Propylbromid, *i*-Propylbromid, Propyljodid, *i*-Propyljodid, norm. Butylalkohol, *i*-Butylalkohol, Trimethylcarbinol, norm. Butyljodid, *i*-Butyljodid *ders.* 1521; v. Propylaldehyd, Aceton, Butylaldehyd, *i*-Butylaldehyd, Butters., *i*-Butters., Butyrylchlorid, *i*-Butyrylchlorid *ders.* 1522.

Brechweinstein, saurer, Const. *Clarke* u. *Stallo* 1795.

Brenzverbindungen, s. a. Pyroverbindungen.

Brenztraubensäure, Bild. *A. Breuer* u. *T. Zincke* 635.

Brenzcatechin, Einw. v. Benzotrichlorid *O. Döbner* 613; von Chlorkohlensäureäther *G. Bender* 697; Verh. geg. Chinonchlorimid *A. Hirsch* 1909.

Brenzterebinsäure, Zus., Einw. v. Bromwasserstoff *J. Bredt* u. *R. Fittig* 433.

Brodbereitung *Scheurer-Kestner* 823.

Brod, Blaufärbung durch Rhinanthin *Hartwich* 2092.

Brom, Best. neben Chlor und Jod *G. Vortmann* 325; Dampfd. V. *Meyer* u. *H. Züblin* 405; Dichte bei hoher Temp. *J. M. Crafts* 423; Trennung v. Jod *E. Donath* 442; Substitutionsgeschwindigkeit in d. Fettsäurereihe *C. Hell* u. *F. Urech* 531; Atomvolumen *Ramsay* 2146; — als Reagens in Bromkalium gelöst *de Koninck* 2240.

Bromaceton, Umw. in essigs. Acetylcarbinol *A. Breuer* u. *T. Zincke* 633; Einw. v. Silberoxyd *Emmerling* u. *R. Wagner* 1984.

Bromacetylbenzol, Darst., Eig., Einw. v. Ammoniak *W. Städel* u. *F. Kleinschmidt* 836; v. Dimethylanilin, Dimethyltoluidin und Tetramethyl-*m*-phenylendiamin *W. Städel* u. *O. Siepermann* 841.

Bromacetylbromid, Einw. von Zinkmethyl *Bogomolez* 2394.

Bromacetylcatechin, Darst., Eig., Zus. *C. Liebermann* u. *Tauchert* 696.

Bromäthylbromid, Entst. bei Aethylbromiddarst. *Bertrand* u. *Finot* 1863.

Bromäthylenbromür, Entst. bei Aethylbromiddarst. *dies.* 1863.

Bromäthylnitrophenol (*o*- u. *p*-), Bild., Eig. *A. Weddige* 572.

o-Bromalphatoluyls., Darst., Eig. *C. L. Jackson* u. *J. F. White* 1219.

p-Brom-*m*-amidohydrozimmts., Darst. aus *p*-Bromhydrozimmts., Eig., Chlorhydrat, Barytsalz *Gabriel* u. *J. Zimmermann* 1684.

Bromanil, Darst., Einw. auf Methyldiphenylamin u. Methylanilin *Stebbins* 1870.

o-Bromanilin, Uebf. in -*p*-sulfos. *Andrews* 2126.
p-Bromanilin, Einw. von Chlorkohlensäureäther, v. Schwefelkohlenstoff, v. Isocyanbromphenylchlorid, v. Eisessig u. Phosphortrichlorid, v. Ameisensäureäthyläther, v. Chloressigsäure *M. Dennstedt* 228.
Brom-*o*-anilin-*p*-sulfos., Darst. aus *o*-Bromnitrobenzol, aus *o*-Bromanilin, Eig., Anal., Ident., Salze des Ba u. K *Andrews* 2126.
Brom-*p*-anisidin, Darst., Eig., Salze (oxals., salzs., schwefels.) *W. Städel* u. *G. Damm* 838.
Brombenzol, Bild. *W. H. Greene* 435.
p-Brombenzolsulfosäure, Uebf. in Brom-*o*-nitrobenzol-*p*-sulfosäure *Andrews* 2129.
o-Brombenzylalkohol *C. L. Jackson* u. *J. F. White* 1218.
o-Brombenzylamin, Darst., Eig., Chlorhydrat *dies.* 1219.
o-Brombenzylbromid, Darst., Eig. *dies.* 1218.
o-Brombenzylsulfocyanat, Darst., Eig. *dies.* 1219.
o-Brombenzylcyanid, Darst., Eig. *dies.* 1219.
o-Brombenzylnitril, Darst., Eig. *dies.* 1219.
α-Brombuttersäure, Umw. in α-Oxybuttersäure und Crotons. *G. C. Thomson* 428.
α-Brombuttersäure, Uebf. in Methyl-, Aethyl- und Phenylamido-α-butters. *Duvillier* 1865.
α-Brom-*i*-buttersäure, Umw. in Oxyisobuttersäure u. Methacrylsäure *G. C. Thomson* 428.
β-Brom-*i*-butters., Bild. *F. Engelhorn* 433.
Brombutters.äthyläther, Einw. feinvertheilten Silbers *C. Hell* und *O. Mühlhäuser* 473, 479.
Bromcampher, Dichte *H. Schröder* 1072; Stellung des Broms; Ueberführung in Campher durch Natrium *R. Schiff* 1406; in Hexahydro-*p*-xylol durch Chlorzink; in Thymol *ders.* 1407; Einw. von Zinkchlorid, Salpeters., Stellung d. Broms *Schiff* 1992.
Bromcapronsäure, Bild., Eig., Red. *K. Stahl, L. Landsberg* u. *F. Engelhorn* 432.
Bromcinchonid, Bild., Eig. *Z. H. Skraup* 933.
Bromcitraconsäure *E. Bourgoin* 821.
Bromcymol, Einw. von Natrium *J. de Montgolfier* 821.
m-Brom-*o*-diazotoluolsulfos., Verh. gegen Salpeters. *Nevile* und *Winther* 1945.
Bromdipropylresorcin, Darst., Eig., Anal. *Kariof* 1679.
Bromhydroäthylcrotons., Bild., Eig, Verh. zu Reag. *A. B. Howe* 431.
p-Bromhydrocarbostyril, Entst. aus *p*-Brom-*o*-nitrohydrozimmtsäure durch Redukt., Eig., Anal., *Gabriel* u. *Zimmermann* 1683.
Bromhydrochinon, Bildung, Eig., *Sarauw* 209.
p-Bromhydrozimmts., Darst., Nitrirung *Gabriel* u. *Zimmermann* 1683.
Bromide, Verhalten der — der Metalle geg. Sauerstoff *Schulze* 1239.
Bromkohlenoxyd, Darst., Eig., *A. Emmerling* 873.
Bromkohlenstoffe, Bild. aus Chlorderivaten durch Aluminiumbromid *Gustavson* 2382.
Brom-*o*-kresolsulfos., Verh. geg. Wasser *Nevile* u. *Winther* 1945.
Bromethacryls., Zers. deh. Aetzkali *Friedrich* 1745.
Brommethyl, Verh. geg. Methylamin, Entst. v. Tetramethylammoniumsalz *Duvillier* u. *Buisine* 1744.
Brommethylcinchonin, s. Cinchoninbrommethyl.
Brommethylthymol, Darst., Eig.,

Verh. gegen Salpeters. *Paterno* und *Canzoneri* 1872.
β-Brommilchsäure, Darst., Eig., Zus. *P. Melikoff* 958.
Brommucobromsäure, Bild., Eig. *H. B. Hill* 734.
Bromnicotin, *R. Laublin* 1213; Uebf. in Nicotins. *ders.* 1996.
Brom-*p*-nitroanisol, Darst., Eig., Red. *W. Städel* u. *G. Damm* 838.
o-Bromnitrobenzol, Ueberführ. in Brom-*o*-anilin-*p*-sulfosäure *Andrews* 2126; Darst., Uebf. in Sulfosäure *ders.* 2128.
Brom-*o*-nitrobenzol-*p*-sulfosäuren aus *o*-Bromnitrobenzol und *p*-Brombenzolsulfos., Ident., Salze d. K, Ba, Zn, Cu, Sulfochlorid, Sulfamid *ders.* 2126.
Bromnitrocampher, Darst., Eig., Anal., Zus., Uebf. in Nitrocampher und Amidocampher *R. Schiff* 1402.
p-Brom-*o*-nitrohydrozimmts., Darst. aus *o*-Nitrozimmts., Eig., Anal, Uebf. in p-Bromhydrocarbostyril *Gabriel* u. *J. Zimmermann* 1682.
p-Brom-*m*-nitrohydrozimmts., Darst., Eig. *dies.* 1684.
m-Bromnitro-*m*-toluidin, Darst. aus *m*-Brom-*m*toluidin, Schmelzp. *Nevile* u. *Winther* 1945.
Bromnitrotoluidine, Darst., Eig., Const. *dies.* 962.
Bromnitrotoluole, Darst., Eig., Const. *dies.* 962.
Bromoform, Oxyd. *A. Emmerling* 873.
Bromphenylcyanat, Darst., Eig., Zus. Einw. von Methylalkohol, von Triäthylphosphin *M. Dennstedt* 228.
Bromphenyldicyanat, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Alkohol u. Ammoniak *ders.* 229.
Bromphenylglycocoll, Darst., Eig., Zus., Aethyläther *ders.* 236.
Bromphenylmethylurethan, Darst., Eig., Zus. *ders.* 229.
Bromphenylsenföl, Darst., Eig., Einw. v. Ammoniak, v. Anilin, v. Alkohol, von Aethylmercaptan, v. Chlor *ders.* 230.
Bromphenylthioharnstoff Darst., Eig., Zus. *ders.* 231.
Bromphenylmethan, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Phosphorsäure *ders.* 228.
α-Brompropionsäure, Umw. in Milchsäure *G. C. Thomson* 428.
Bromsilber, photochemisches Verhalten b. Gegenwart von Gelatine *H. W. Vogel* 1204 ff.
Bromtetramethylbenzol, Einw. v. Natrium *J. de Montgolfier* 821.
Bromtoluidine, Darst., Eig., Umw. in Dibromtoluol, in Dibrombenzoës. *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 962; 968.
m-Brom-*o*-toluidin, Darst. aus *m*-Brom-*m*-toluidin, Verh. geg. Brom, geg. Salzs. *dies.* 1945.
Brom-*o*-toluidinsulfosäure, Darst., Eig., Salze *dies.* 1942.
o-Bromtoluolsulfosäure, Entst. aus *o*-Diazotoluolsulfosäure; Ident., Uebf. in Toluolsulfos. *dies.* 1943.
Bromtoluidinsulfosäure, Const. *dies.* 1944.
m-Bromtoluidinsulfosäure, Verh. geg. Wasser oder Salzs. *dies.* 1945.
o-Bromtoluol, Einw. von Propylbromid und Natrium *A. Claus* und *H. Hansen* 897.
m-Bromtoluol, Einw. von Propylbromid u. Natrium *A. Claus* u. *T. Stüsser* 899.
o-Bromtoluolsulfamid, Entst., Eig. *Nevile* u. *Winther* 1943.
m-Bromtoluol-*m*-sulfamid, Schmp. *dies.* 1944.
o-Bromtoluolsulfochlorid, Entst., Uebf. in Amidverb., Eig. *dies.* 1943.
m-Bromtoluol-*m*-sulfochlorid, Schmp. *dies.* 1944.
o-Bromtoluolsulfosäure, Verh. gegen Phosphorpentabromid *dies.* 1945.
p-Bromtoluolsulfosäure (1. 3. 4),

Entst. aus *p*-Toluidinsulfos., -chlorid, Schmp., -amid, Schmp. *dies.* 1947.
m-Bromtolylbromid, Entst. aus Bromxylol *Stebbins* 1875.
p-Bromtolylbromid, Entst. aus Bromxylol *ders.* 1875.
Brom-α-toluylsäure (*o*- und *p*-), Bild. *P. P. Bedson* 574.
Brom-*i*-valeriansäureäthyläther, Einw. v. Natriumalkoholat *E. Duviller* 929.
Bromwasserstoffsäure als Reag. auf Kupfer *H. Endemann* u. *G. Prochazka* 1144; Verh. gegen Phosphor *Damoiseau* 2410; Aetherificationsgeschwindigkeit *Villiers* 1743.
Brucin, Zus. *W. A. Stenhouse* 1032.
Buccoblätter, ätherisches Oel d. — *Flückiger* 2088.
Buchenholztheerparaffin, Verarb. auf Lignocerins. *Hell* 1709.
Butallylmethylcarbinol, Darst., Eig. *J. K. Crow* 430.
Butter, Anal. *L. Medicus* u. *G. Scherer* 1041.
Buttersäure, (norm.), Vork. ihres Nitrils im animal. Theer *H. Weidel* und *G. L. Ciamician* 65; Einw. v. Brom *C. Hell* u. *F. Urech* 531; Doppelsalz des Ca u. Ba, Eig., Zus., Anal., Krystallform, Doppelsalz des Ca u. Pb, Krystallform *Fitz* 1314; spec. u. molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1522; Zers. durch Zinkstaub *Jahn* 2115.
i-Buttersäure, Darst. aus leichtem Harzöl *W. Kelbe* 1157; spec. und molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1522.
i-Buttersaures Baryum, Krystallform, Zus., Anal. *ders.* 1316.
i-Buttersäurebenzyläther, Einwirk. v. Natrium *E. Grimaux* und *P. Adam* 927.
i-Buttersäure-*i*-butylester, Bromirung, Substitutionsgeschwindigkeit *Urech* 1693.
i-Buttersaures Calcium, trockne Destillation *Barbaglia* u. *Gucci* 1572;
i-Butylacetal, Darst., Eig. *de Girard* 2232.
Butylaldehyd (norm.), spec. und molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1522.
i-Butylaldehyd, Einw. v. kohlensaurem Kalium *F. Urech* 483; Dampfd. des zähflüssigen Polymeren *ders.* 590; Einw. von Ammoniak *A. Lipp* 905; Entstehung aus *i*-butters. Calcium dch. Erhitzen, Anal. *Barbaglia* u. *Gucci* 1572; spec. u. molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1522; Entst. aus Harzessenz durch Dest. *Tilden* 1604.
Butylalkohol (norm.), Darst. aus Glycerin dch. Spaltpilzgährung *Fitz* 1311; spec. u. molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1521.
i-Butylalkohol, Einw. v. Zinkstaub *H. Jahn* 989; Einw. von Schwefels., spec. u. molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1521.
Butylbenzole, Verh. im Thier-Körper *Nencki* u. *Giacosa* 2001.
i-Butylbromid, Einw. v. Aluminiumbromid *G. Gustavson* 158.
Butylchloralhydrat, Dissociation *Engel* u. *Moitessier* 1355.
i-Butylen, Entst. aus *i*-Butylalkohol dch. Schwefels. *Konowaloff* 2395; Entst. aus *i*-Butylalkohol dch. Bleioxyd *Eltekoff* 2404.
ps-Butylen, Entst. aus *i*-Butyljodid dch. Bleioxyd *Eltekoff* 2404; Entst. aus *i*-Butylalkohol dch. Schwefels. *Konowaloff* 2395.
ps-Butylenglycol, Aetherifikationsgrenze *Menschutkin* 1812; Darst. aus Pseudobutylen *ders.* 1812.
β-Butylhydrophenylbetain, Darstell. aus β-Chlorbutters. und Anilin *Balbiano* 1865.
i-Butylhydroxymalonsäure, Bild., Eig., Umw. in Hydroxybutyl-

essigs., Kaliumsalz *M. Conrad* und *C. A. Bischof* 600.
Butyljodid (norm.), spec. u. molek. Brechungsverm. *Brühl* 1521.
i-Butyljodid, Uebf. in *i*-Butylen u. Dimethyläthylen dch. Bleioxyd *Eltekoff* 2404; spec. und molekul. Brechungsverm. *ders.* 1521.
Butyljodid (tert.), Darst. aus *i*-Butyljodid, Uebf. in Trimethylcarbinol u. Isotributylen, Zers. dch. Natrium *Dobbin* 1240.
i-Butylkohlensäureäther, Darst., Eig. *Röse* 2418.
i-Butyloxaminsäureäther, Bild. *O. Wallach* u. *A. Liebmann* 508.
i-Butylsantonat, Darst.; opt. Drehungsverm. *Carnelutti* u. *Nasini* 2209.
β-Butyranilbetaïn, Bild., Eig., Einw. v. Baryt, Salze (oxals., salzs., Platindoppel) *L. Balbiano* 312.
Butyron, Entst. aus Butters. durch Zinkstaub *Jahn* 2116; Zers. durch Zinkstaub *ders.* 2117.
Butyrylchlorid, spec. u. molekul. Brechungsverm. *Brühl* 1521.
i-Butyrilchlorid, spec. u. molek. Brechungsverm. *ders.* 1522.

C.

Cadmium, Best. u. Trenn. v. Kupfer u. Zink *C. C. Hutchinson* 581; Scheidung v. Zink dch. Elektrolyse *Yver* 1885.
Cadmiumchlorid, Volumencontraktion *Müller-Erzbach* 1658.
Cadmiumjodid, Volumencontraktion *ders.* 1658; Verh. geg. Schwefels. u. geg. Salzs. *Leeds* 1974.
Caffeol, Darst., Eig., Zus. *Bernheimer* 2082.
Calcium, phosphorsaures, Einw. von Schwefels. *J. Post* 57; Dissociation u. Spectr. *H. W. Vogel* 274; kohlensaures, Einw. v. Salpeters. od. Salzs. *B. Pawlewski* 334.
Calciumoxyd, Einw. v. Schwefligs. *K. Birnbaum* und *C. Wittich* 651; Kryst., spec. Gew. *Brügelmann* 1741.
California Bay-tree s. Onodaphne.
Calomel, Umw. in Quecksilberchlorid dch. Alkalichloride *Hoglan* 1978.
Calycin, Darst., Eig., Anal., Zers. in Oxals. u. α-Toluyls. Ueb. in Calycins. *Hesse* 1817.
Calycinsäure, Darst., Salze des Natrium u. Baryum *ders.* 1817.
Calycium chrysocephalum, Untersuchung *ders.* 1816.
Camphen, $C_{10}H_{16}$, Ident. des aus Borneol mit dem aus Campher *J. Kachler* u. *F. V. Spitzer* 573; Bild., Eig. *E. A. Letts* 793.
Camphenhydrür, $C_{10}H_{17}$, Bild., Eig., Einw. v. Chlor, Brom *ders.* 793.
Campher, Einw. v. Jod *B. Raymann* u. *K. Preis* 346; Oxyd. *J. Kachler* 487; Einw. v. Phosphorpentachlorid *F. V. Spitzer* 1046; Uebf. in Brom-nitro-, Nitro-, Amido-, Oxy- *R. Schiff* 1404; Zers. dch. Zinkstaub *Schrötter* 1621; Verb. mit Chloralhydrat *Cazeneuve* u. *Imbert* 1982.
Campherdichlorid, Red. *J. Kachler* und *F. V. Spitzer* 616; Darst., Eig. *ders.* 1046.
Campherkohlensäure, Eig., Uebf. in Körp. $C_{21}H_{31}NaO_6$, $C_{22}H_{30}BaO_6$ u. ein Chlorid *Kachler* und *Spitzer* 1412.
Camphersäure, Dichte *H. Schröder* 1072; Darst. aus Borneolrückstand dch. Salpeters. *Maissen* 1873.
Camphersaures Aethylamin, Einw. von Phosphorpentachlorid *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 520.
Camphersäureanhydrid, Darst. durch Essigsäureanhydrid *Maissen* 1873.
Camphimid, Darst. aus Amidocampher, Platindoppelsalz (Anal.) *R. Schiff* 1406.
Camphoronsäure, Bild., Baryumsalz *J. Kachler* 487.

Camphoronsäureäther, Einw. v. Ammoniak *E. Hjelt* 796.
Camphoronsäureamido, Darst., Eig., Zus. *ders.* 796.
Camphothymol, Uebf. in Carvacrolglycols. *Spica* 1992.
Caprinsäure, Vork. ihres Nitrils im animal. Theer *H. Weidel* und *G. L. Ciamician* 65; s. a. Dekatyls.
Capronsäure, Vork. ihres Nitrils im animal. Theer *dies.* 65. (Gährungs-), Einw. von Brom *C. Hell* u. *F. Urech* 531.
Capronsäure (norm.), Lacton, Darst., Eig. *R. Fittig* 955; Darst. aus leichtem Harzöl *W. Kelbe* 1157; Siedep. 190—195°, Entst. aus Natriumacetat, Natriumäthylat und Kohlenoxyd *Geuther, Fröhlich* u. *Loos* 1357.
i-Capronsäure, Oxyd. *J. Bredt* 748.
Caprylsäure, Einw. von Brom *C. Hell* u. *F. Urech* 531.
Carbamidessigsulfos. Kalium, Darst., Uebf. in saures essigsulfos. Kalium *Andreasch* 1423.
Carbaminsäther, s. Urethane.
Carbazol, Kaliumverb., Umw. in das Azolin, Aethylirung, Methylirung, Nitrirung, Einw. von Chlor *C. Gräbe* 1024.
Carbodiphenylimid, polymeres, Darst., Eig., Ueberf. in Hydrocyancarbodiphenylimid *Laubenheimer* 2156.
Carbopyrotritarsäure, Bild., Eig., Aethyläther, Salze (Natrium, Silber) *G. H. U. Harrow* 928.
Carbostyril, Darst. aus *o*-Amidozimmts. dch. Salzs., Eig. *Tiemann* u. *Oppermann* 2069.
Carobablätter, Bestandth. *O. Hesse* 1032.
Carvacrolglycols., Darst., Eig., Salze, Aethyläther, Amid *Spica* 1992.
Caryophyllin, Eig., Oxyd., Formel, Einw. v. Essigsäureanhydrid, Phosphorpentachlorid *E. Hjelt* 800.
Catechin, Darst., Eig., Zus., Formel, Acetylirung *C. Liebermann* u. *Tauchert* 694.
Cedrin, Ident. m. Waldivin *Tanret* 2428.
Cellulose, Formel *J. M. Eder* 169.
Cellulosedinitrat, Darst., Eig., Zus. *ders.* 169.
Cellulosehexanitrat, Darst., Eig., Zus. *ders.* 169.
Cellulosepentanitrat, Darst., Eig., Zus. *ders.* 169.
Cellulosetetranitrat, Darst., Eig., Zus. *ders.* 169.
Cellulosetrinitrat, Darst., Eig. *ders.* 169.
Cer, elektrolyt. Best. *E. F. Smith* 754; Vork. im menschl. Körper *Cossa* 2414; Vork. im Steinkohlenterrain v. St. Etienne *Mayençon* 2414; Werthigkeit *Cossa* u. *Cechini* 1862.
Cerdioxyd, Spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Ceriumwolframat, Darst. *Cossa* u. *Cechini* 1861.
Cerosulfat, Spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1462.
Cerotins., Formel *Hell* u. *Hermanns* 1721.
Cetylaldehyd, *Krafft* 1416.
Characin, Darst., Eig. *Phipson* 202.
Chemische Constitution, Beziehungen zu den physik. Eig. *J. W. Brühl* 1119.
Chenopodin, Bez. zu Steinkohle *Reinsch* 1862.
Chinäthons., Entst. aus Phenetol dch. thier. Organismus, Eig., Salze d. Ba, K, Ag, Verh. gegen Salzs., Schwefels. u. Jodwasserstoffs. *Kossel* 1880.
Chinarinden, *O. Hesse* 575.
Chinasäure, Einw. von Essigsäureanhydrid, von Brom, Salzsäure; Natronschmelze *ders.* 436.
Chinhydron, Einw. von Essigsäureanhydrid, Zus. *ders.* 436.

Chinidin, Gesch. und Nomenklatur *G. Kerner* 1142.
Chinin, schwefelsaures, Prüf. auf Reinheit *G. Kerner* 829: *Z. H. Skraup* 933.
Chininharne, Beschaffenheit *Bornträger* 2095.
Chininprobe, officinelle *Hesse* 1517.
Chininsalze, Verh. gegen Anilin *Claus* u. *Bätke* 2195.
Chininsulfat, Krystallwassergehalt *Hesse* 1519; Prüfung auf fremde Chinaalkaloïde, Erwiderung *Hesse* 2093.
Chinoidin, borsaures, Nichtexistenz *J. Jobst* 750; gerbsaures, Beibehaltung des Namens *ders.* 750.
Chinolin, Vork. *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65; Bild. *C. Gräbe* und *H. Caro* 100; Synth. *W. Königs* 911; Verbdg. mit Silbernitrat *Hoogewerff* u. *van Dorp* 1640; Verb. m. Benzylchlorid, Eig., Anal., Platinverb. Quecksilberverb., Verh. geg. Alkali, Silberoxyd *Claus* und *Himmelmann* 2045; Synth. *Skraup* 2086; Synth. aus Aniluvitonins., Anal. *Böttinger* 2165; Einw. v. Benzylchlorid *Krakau* 2312; Verh. im Organismus *Wischnegradsky* 2319; Redukt. zu Tetrahydrochinolin *ders.* 2400.
Chinolincarbonsäure, Bild., Eig., Verh. beim Erhitzen m. Kalk, Salze (Kupfer-, Silber-, Platindoppel-) *C. Gräbe* u. *H. Caro* 100.
Chinolindicarbonsäure, s. Acridinsäure.
Chinologische Bemerk., *Hesse* 2079.
Chinon, Einw. von Bromwasserstoff, von Brom *Saraun* 209; Vers. zur Acetylirung, Einw. v. Hydrochinon, von Phenol *O. Hesse* 436; Dichte *H. Schröder* 1071.
—, $C_{16}H_{10}O_2$, Einw. von Methylamin, Aethylamin, Toluidinen, Naphtylamin, Trimethylamin, Formamid, Acetamid, Dimethylamin, Eig. der Polymeren *A. Breuer* u. *T. Zincke* 631.
Chinonchlorimid, Darst. aus *p*-Amidophenol, Anal., Eig., Verh. geg. Wasser *A. Hirsch* 1903; Verh. gegen Schwefelwasserstoff u. s. w. Ueberf. in Amidophenolsulfos. *ders.* 1906; Verh. gegen Oxydat., gegen Salzs., Ueberf. in Chloramidophenole *ders.* 1907; Verh. gegen Phenol, *o*-Kresol, Brenzkatechin, Resorcin, Anilin, Naphtylamin *ders.* 1909.
Chinondichlordiimid, Entst. aus *p*-Phenylendiamin dch. Chlorkalk, Eig., Verh. geg. Salzs. (Tetrachlorphenylendiamin) *A. Hirsch* 1909.
Chlor, Erk. u. Best. neben Brom u. Jod *G. Vortmann* 325; Verh. in hoher Temp., Dampfd. *V. Meyer* u. *H. Züblin* 399, 401; Dichte bei hohen Temp. *J. M. Crafts* 423; Dichte bei Glühhitze, Berichtigung *V. Meyer* 1721; Löslichkeit in Wasser, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlormangan, Salzs. *Berthelot* 1971; Best. im Harn *Habel* und *Fernholz* 2441.
Chloracetanilid, Einw. von Phosphorpentachlorid *O. Wallach* und *J. Kamenski* 518.
Chloraceton, Umw. in essigs. Acetylcarbinol *A. Breuer* u. *T. Zincke* 638.
Cloracetyl, Verh. geg. Aluminiumchlorid *Gustavson* 2388.
Chloracetylbenzol, Einw. v. Ammoniak *W. Städel* u. *F. Kleinschmidt* 836.
Chloracetylchlorid, Einw. von Zinkmethyl *Bogomolez* 2393.
Chloracetyldimethylharnstoff, Einw. von Thioharnstoff *J. M. A. Kramps* 791.
Chloracetylharnstoff, Darst., Einw. v. Thioharnstoff *ders.* 790.
Chloräthyl, Darst. *Villiers* 1863; Einw. auf Aethylamine *Duvillier* u. *Buisine* 1988.
Chloräthenyltricarbonsäureester,

Darst., Eig., Uebf. in Fumars. und Aepfels. *Bischoff* 2162.
Chloralhydrat, Bestehen im Dampfzustande *St. Claire Deville* 200, Verb. mit Campher *Cazeneuve* und *Imbert* 1982.
Chloranethol, Einw. von Kalilauge *F. Landolph* 148.
Chloranil als Oxyd.-Mittel für Leukobasen *O. Fischer* u. *P. Greiff* 671.
Chloranilin (*o*-, *m*- u. *p*-), Umw. in die Harnstoffe u. Senföle *P. Meyer* 13.
o-Chlorbenz-*m*-amido-*p*-toluid, Darst., Eig., Zus., Einw. von Benzoylchlorid; Dest., Salze (salpeters., salzs.) *H. Schreib* 467.
o-Chlorbenz-*m*-nitro-*p*-toluid, Darst., Eig., Zus., Red, Einw. von Kalilauge, von Salpetersäure *H. Schreib* 465.
o-Chlorbenzoylchlorür, Darst., Eig., Einw. auf *p*-Toluidin *H. Schreib* 465.
o-Chlorbenz-*p*-toluid, Darst., Eig., Zus., Einw. von Salpetersäure *ders.* 465.
p-Chlorbenzyldisulfid, *C. L. Jackson* u. *J. F. White* 1218.
p-Chlorbenzyldisulfiddioxyd, *dies.* 1218.
p-Chlorbenzylmercaptid, *L. Jackson* u. *J. F. White* 1218.
p-Chlorbenzylsulfochlorid, *dies.* 1217.
p-Chlorbenzylsulfosäure aus *p*-Chlorbenzylbromid, Eig., Salze *dies.* 1217.
Chlorbromhydrin, Bild. *E. Grimaux* u. *P. Adam* 927.
β-Chlorbutters.äther, Einw. von Ammoniak, v. Anilin *Balbiano* 1865.
β-Chlorbutters.äthyläther, Einw. v. Ammoniak, v. Anilin *ders.* 312.
Chlor-*i*-butters.äthyläther, Einw. v. Kaliumhydroxyd *Testa* 1984.
Chlor-*i*-butylmalonsäureäther, Bild., Eig., Verseifung *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 600.
Chlorbutyryl, Uebf. in Dipropylcarbinol dch. Zinkpropyl *Markownikoff* 2405.
Chlorchinon, Darst. aus Chlorhydrochinon, Eig., Verh. geg. Salzs. *Levy* u. *Schultz* 1428.
Chlorchromsaure Salze (Baryum, Calcium, Kobalt, Magnesium, Natrium Nickel, Strontium, Zink), Darst., Eig. *G. Prätorius* 424.
α-Chlordinitrophenol, Darst., Eig., Salze (Kalium, Silber) *E. F. Smith* u. *G. K. Peirce* 34.
α-Chlordinitrophenolanilin, Darst., Eig. *dies.* 35.
Chlordi-*i*-propylketon, Darst., Eig., Anal., Uebf. in Di- und Trichlor-*i*-propylketon *Barbaglia* und *Gucci* 1570.
Chloressigsäure, Umw. in Glycols. *G. C. Thomson* 428; Einw. v. Eugenol, Thymol, Orcin *L. Saarbach* 776 Einw. von Thioharnstoff *J. M. A. Kramps* 789.
Chlorhydrin, Einw. auf Methylamin, Dimethylamin *H. F. Morley* 222. 1023; Umw. in Chlormilchs. *E. Erlenmeyer* u. *Kinkelin* 457.
Chlorhydrochinon, Eig., Uebf. in Diacetylchlorhydrochinon, in Dibenzoylhydrochinon, Verh. geg. Phtals.-anhydrid *Levy* u. *Schultz* 1427.
Chloride. $C_8H_4Cl_4O$, aus Phtalid, Darst., Eig., Zus. *E. v. Gerichten* 417; Kryst.best. *C. Bodewig* 421.
—, Verh. d. Metalle geg. Sauerstoff *Schulze* 1238.
Chlorjod, Bild.wärme *Berthelot* 1131.
— (einfach), Einw. auf Phosphenylchlorid *Köhler* 1626.
Chlorkalk, Einw. auf Phenol *Dianin* 2403.
Chlorkohlens., Uebf. in Ameisens. dch. Natriumamalgam *Geuther* 2416.
Chlorkohlensäureäther, Einw. auf Aminbasen *L. Schreiner* 572.
Chlorkohlens.äthyläther, Einw. auf Phenole *P. Bender* 696.

Chlorkohlens.-*i*-amyläther, Eig., Verh. geg. Alkohole u. Wasser *Röse* 2417.
Chlorkohlens.butyläther, Eig.; Verh. geg. Wasser u. Alkohole *ders.* 2417.
Chlorkohlens.methyläther, Eig. *ders.* 2417.
Chlorkohlens.propyläther, Eig. *ders.* 2417.
Chlorkohlenstoffe, Uebf. in Bromverbind. durch Aluminiumbromid *Gustavson* 2382.
Chlorkorks., Verh. geg. Cyankalium u. Kaliumhydroxyd *Bauer* u. *Gröger* 2421.
Chlormalons.äther, Darst., Eig., Verseifung, Einw. v. Natriummalonsäureäther *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 600.
Chlormilchsäure, Umw. in und Bild. aus Oxyacryls., Einw. v. Salzs. *P. Melikoff* 271; Einw. v. Wasser *Kinkelin* 309; flüssige, Const. *P. Melikoff* 956.
β-Chlormilchsäure, Darst., Umw. in Oxypropions., Einw. v. Ammoniak *E. Erlenmeyer* u. *Kinkelin* 457. 1077.
— (α- u. β-), Bild. aus Acryls. durch Unterchlorige. *Melikoff* 2153.
m-Chlornitrobenzol, Dichte *H. Schröder* 1071.
m-Chlornitrosalicylsäure, Darst., Eig., Aethyläther, Amid, Salze (Baryum, Kalium, Silber) *E. F. Smith* u. *G. K. Peirce* 34.
Chlornitrosenföl, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Anilin *A. W. Hofmann* 10.
Chloroform, Umw. in Methylenchlorid u. Dioxäthylmethylen *W. H. Greene* 1139; Fabrikation aus Alkohol u. Chlorkalk *Béchamp* 2421.
Chlorophyll, Kryst. *Trécul* 194; Zus. *Pringsheim* 578; Anal. *Rogalski* 1141; modificirtes *i*-Laub v. Eucalyptus globulus *Schunk* 1881.
Chlorophyllan, Zers. durch KOH in Dichromatins. *Hoppe-Seyler* 1244.
Chloroxaläthylin, jodwasserstoffsaures, Red. *O. Wallach* u. *G. Stricker* 511; Oxyd., Einw. von Schwefels., Zinkchloriddoppelsalz, Dest. m. Kalk *O. Wallach* u. *E. Schulze* 514.
Chloroxalallylin, Darst., Eig., Platindoppelsalz *O. Wallach* u. *G. Stricker* 513.
Chloroxalamylin, Darst., Eig., salzsaures Salz *O. Wallach* u. *E. Schulze* 516.
Chloroxalpropylin, Darst., Eig., Salze (Platin, Silber) *dies.* 516.
Chlorphenole, desinficirende Wirkungen *Cech* 2437.
Chlorphenylsenföl, s. Chlorsenföl.
m-Chlorsalicylsäure, Nitrirung *E. F. Smith* u. *G. K. Peirce* 34.
Chlorschwefelstickstoff, Darst., Eig., Zers., Verh geg. Schwefelstickstoff *Demarçay* 2412.
Chlorsenföl, Darst., Eig., Dampfd., Salze, Nitrirung, Red., Einw. von Schwefels., v. Wasser, v. Triäthylphosphin *A. W. Hofmann* 8.
Chlorsulfons.äther, *P. Claesson* 820.
Chlortetracrylsäure, Verh. beim Schmelzen *A. Geuther* 242.
Chlortribromaceton, Bild., Eig. *E. Grimaux* u. *P. Adam* 927.
Chlortropasäure, Darst., Eig., Zus., Red. *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 378.
Chlorwasserstoff s. Salzsäure.
Chlorwasserstoffsäure, Aetherifikationsgeschwindigk. *Villiers* 1743.
Cholansäure, Eig., Umw. in Cholecamphers., Baryumsalz *P. Latschinoff* 1052.
Cholecamphersäure, Eig., Umw. in Cholansäure, Formel, Baryumsalz *ders.* 1052.
Cholsäure, Verh. geg. feste Fettsäuren, Baryumsalz Verh. geg. stearinsaures Baryum *ders.* 1911.
Chrom, Best. in Eisen u. Stahl, *Arnold* 2438.

Chromalaun, Kryst., Ueberwachsen mit kubischem Alaun *A. Polis* 360.
Chromate, Volumconstitution *Schröder* 2413.
Chromchloridkryst., grün, beständig *Mengeot* 1976.
Chromoxyd, Verh. z. Chlor *Moissan* 1740.
Chromoxydhydrat, Uebf. in Chlorchroms. *ders.* 1740.
Chromselenid, Darstell., Eig. *ders.* 1021.
Chromselenür, Darst., Eig. *ders.* 1021.
Chromsulfat, spec. Gewicht, spec. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1462.
Chromsulfür, Darst., Eig. *H. Moisson* 1021.
Chromylchlorid, Einw. auf arom. Kohlenwasserstoffe *A. Etard* 929.
Chrysanissäure, Bild. *F. Beilstein* 244.
Chrysoberyll, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Chylöse Ascitesflüssigkeit, Anal. *Stern* 2436.
Chylusharn, Quantit. Anal. *Brieger* 2237.
Cinchomeronsäure, Darst., Eig., Red. und Dest., Salze (Baryum, Calcium, Kupfer, Silber) *S. Hoogewerf* u. *W. A. van Dorp* 61; Darst. aus Apophyllens. *v. Gerichten* 1636; Darst. aus Pyridintricarbons., Verh. geg. Salzs. *Skraup* 1869.
i-Cinchomeronsäure, Darst. aus anim. Theer, Eig., Ident. m. Pyridindicarbons. (Dovar) *Weidel* und *Herzig* 2421.
Cinchonidin, Nachw. *G. Kerner* 829; Const., Ident. mit Homocinchonidin *Z. H. Skraup* 932; Gesch. u. Nomenklatur *G. Kerner* 1142; Unters. des käufl., Krystfrm. *Claus* 2184; Uebf. in Aethylderiv. *Claus* u. *Dannenbaum* 2189; Trenn. von *h*-Cinchonidin, Zus., Salze *Hesse* 2425.
h-Cinchonidin, Unters. des käufl., Krystfrm. *Claus* 2184; Anal., Platinverb. *Claus* u. *Bock* 2191; Uebf. in Methylderiv. *dies.* 2193; Uebf. in Phenylderiv. durch Anilin *Claus* u. *Bätke* 2194; Reinigung, Eig., Salze *Hesse* 2426.
h-Cinchonidinchlormethyl, Darst., Eig. *Claus* u. *Bock* 2192.
Cinchonidindijodäthyl, Darst., Eig., Anal.
h-Cinchonidindijodmethyl, Darstell., Eig., Anal. *Claus* u. *Bock* 2192; Verh. geg. Kaliumhydroxyd *dies.* 2194.
Cinchonidinjodäthyl, Eig., Anal. *Claus* u. *Dannenbaum* 2188.
Cinchonidinjodmethyl, Darst., Eig., Anal. *dies.* 2188.
h-Cinchonidinjodmethyl, Darst., Eig., Anal., Uebf. in Dijodmethylverb. u. Aethylcinchonidin *Claus* u. *Bock* 2192.
Cinchonin, Einw. von Phosphorpenta- u. Oxychlorid *W. Königs* 285; Oxyd., Const., Einw. v. Bromwasserstoff *Z. H. Skraup* 932; Zers. deh. Kaliumhydroxyd *Oechsner de Coninck* 1996; Formel, Platinsalz *Hesse* 2426; Zus. *Wischnegradsky* 2311; gegen Kaliumhydroxyd und Kupferoxyd *ders.* 2318.
Cinchoninbenzylchlorid, Darst. Eig., Anal., Uebf. in Benzylcinchonin *Claus* u. *Treupel* 2294.
Cinchoninbenzyloxydhydrat, Darst., Eig., Salze *dies.* 2296.
Cinchoninbromäthylbrommethylcinchonin, Darst., Schmp., Anal. *Claus* u. *Müller* 2294.
Cinchoninbrommethyl, Darst., Eig., Anal., Uebf. in Methylcinchonin *dies.* 2290.
Cinchonindijodmethyl, Darstell., Eig., Anal. *dies.* 2293.
Cinchoninjodäthyl, Darst., Uebf.

in Aethylcinchonin *Claus* u. *Kemperdick* 2286.
Cinchoninsäure, Bild., Oxyd. *Z. H. Skraup* 932.
Cinchoninsalze, Verh. geg. Anilin *Claus* u. *Bätke* 2194.
Cinnamenylacrylsäure, Red. *A. Baeyer* u. *O. R. Jackson* 115
Cinnamylameisensaures Silber, Darst., Eig. *Claisen* und *Antweiler* 2125.
Cinnamylameisensäureamid, Darst. aus Chlorid, Anal., Eig. *dies.* 2124.
Cinnamylchlorid, Darstell., Eig., Uebf. in Cyanid *dies.* 2124.
Cinnamylcyanid, Darstell., Eig., Anal., Uebf. in Ameisens.verbind. *dies.* 2124.
Cinnamyltropeïn, Darst., Eig., Zus., Salze (salzs., Gold- u. Platindoppel-) *A. Ladenburg* und *Schulz* 1085.
Citraconsäure, Dichte *H. Schröder* 1072.
Citraconsäureanhydrid, Bild. *G. H. Morris* 427.
Citronen, Zus. von gesunden und kranken *Ricciardi* 2438.
Citronensäure, Einw. wasserentzieh. Mittel *B. Vangel* 357; Einw. auf Mineralien *H. C. Bolton* 726; Synthese aus Dichlorhydrin *Grimaux* u. *Adam* 1358; Zers. dch. Dest., Gew. von Itaconsäureanhydrid *Anschütz* 1541; Synth. aus Aepfels. *Kekulé* 1686.
Citronensäureäthyläther, Synth. aus Aepfels. u. Essigs. *Andreoni* 1394.
Citronensaures Ammoniak, Verh. geg. Phosphate *Grupe* und *Tollens* 1267.
Citronensaures Calcium, Doppelsalz mit citronens. Ammoniak, Anal. *dies.* 1268.
Codeïn, Dichte *H. Schröder* 1074.
Coke, Aschenbest. *A. Wagner* 2245.
Collidin, Darst., Eig. *Richard* 197; im Tabakrauch, *Le Bon* u. *Noël* 1882; Darst., Eig. *Oechsner de Coninck* 1997.
Collodiumwolle, Zus. *J. M. Eder* 169.
Colophenhydrid, Bild., Eig., Zus. *E. A. Letts* 793.
Colophonium, Destill., Verh. geg. Wasserdampf *Kelbe* 1829.
Concentration, Einfl. auf das Drehungsverm. *G. H. Schneider* 620.
Coniin (natürl.), Const. *Wischnegradsky* 2314; Oxydat. *ders.* 2316; (künstl.) Const. *ders.* 2317.
Conservirung s. a. Desinfektion.
Constante, opt. *Janowsky* 2272.
Convolvulin *J. Guaresci* 579; Darstell., Eig. *Stevenson* 1998.
Corallin, Bestandth. 931. 1136.
Corindin i. Tabakrauch *Vohl* u. *Eulenberg* 1882; in Schieferölen *Bong* 2000.
Correspondenzen s. a. Patentberichte u. Referate; *H. Kopp* aus Paris 193. 198; *W. Michler* aus Zürich 207; *H. Schiff* a. Florenz 203.
Cotarnin, Verarb. auf Apophyllens., Uebf. in Cinchomerons. *v. Gerichten* 1635.
Cotarninsäure, Entst. (?) *v. Gerichten* 1638.
Crotonaldehyd, Red. zu Crotonalkohol *Karetnikoff* 1843.
Crotonalkohol, Entst. dch. Redukt. von Crotonaldehyd *ders.* 1843.
Crotonsäure, Aetherifik. *N. Menschutkin* 162; Bild. *G. C. Thompson* 428.
i-Crotonsäure, Bild. *C. Hell* und *O. Mühlhäuser* 479.
Crausac, Zus. der Mineralquellen *E. Willm* 939.
Cryptotopin, Dichte *H. Schröder* 1075.
Cumidin, Gewinng. a. Xylidinchlorhydrat u. Methylalkohol *A. W. Hofmann* 1729; isomeres, Entst. aus amidocumins. Baryum *Fileti* 1873.
Cuminaldehyd, Bild. *A. Etard* 929.
Cuminol, Einw. von Dimethylanilin u. Zinkchlorid *J. Ziegler* 786.

Cuminsäure, Aetherific. *N. Menschutkin* 162; Krystallform *R. Panebianco* 818; Darst. aus Cuminol, Uebf. in Nitrocumins., Eig., Anal. *v. Lippmann* u. *Lange* 1660; Uebf. in Nitro- u. Amido- *dies.* 1876.
Cumol, Synth. *A. Liebmann* 45.
p-Cumophenol, Siedep., Uebf. in -glycols. Verh. geg. die Chloride v. Au, Pt. u. Hg *Spica* 1872.
Cumophenol, (neues?), Darst. aus Cumidin *Fileti* 1873.
Curven, Veranschaulichung chemisch., Vorles. Vers. *Mills* 1486.
Cuscamidin, Vork., Darst., Eig. *O. Hesse* 575.
Cuscamin, Vork., Darst., Eig., Salze (bromwasserstoffs., essigs., jodwasserstoffs., oxals., salpeters., salzs., schwefels., Gold u. Platindoppel) *O. Hesse* 575.
Cyan, Bildungswärme *J. Thomsen* 152.
p-Cyan, Verbrennungswärme, Wärmetönung bei der Bildung *J. Thomsen* 1392; Bild. *Berthelot* 571; direkte Vereinigung mit Wasserstoff u. mit Metallen *ders.* 571.
Cyanamid, Darst., Umw. in Cyanide *E. Drechsel* 570; Bild. *R. Maly* u. *R. Andreasch* 602; Einw. von Thiacetsäure *G. Prätorius-Seidler* 776; Einw. von Glycocoll *F. Berger* 992; Einw. a. α-Amidobuttersäure und a. Amido-*i*-valerians. *Duvillier* 1990.
i-Cyanbromphenylchlorid, Darst., Eig., Zus. *M. Dennstedt* 232.
Cyanmethyl, Eig., Verh. d. Mischung geg. Methylalkohol *Vincent* u. *Delachanal* 1982.
Cyanpropionsäure, Gew. a. Wolle dch. Oxyd., Eig., Salze d. Ba, Ag, Pb, Mg, K, Ca *Wanklin* u. *Cooper* 1866.
Cyanursäure, Dichte *H. Schröder* 1072; Uebf. in Cyanurs. dioxyphenyläther dch. Resorcin *Birnbaum* u. *Gurie* 1621.
Cyans. Kalium, isom., Nichtoxistenz *Bannow* 2201.
Cyanurs. dioxyphenylenäther, Bildg. aus Resorcin dch. Harnstoff, Eig., Anal., aus Cyanurs. u. Resorcin *Birnbaum* u. *Gurie* 1619.
Cyanwasserstoff, s. a. Blausäure; Verbrennungswärme, Bildungswärme *J. Thomsen* 1392.
Cyaphenin, Entst. *Frankland* und *Evans* 1995.
Cymol, Einw. von Jod *B. Raymann* u. *K. Preis* 344; Einw. von Chromylchlorid *A. Etard* 929; neues, aus leichtem Harzöl, Darst., Eig., Umw. in Sulfos., deren Salze u. *i*-Phtalsäure *W. Kelbe* 1157; s. a. Methylpropylbenzol, Synth. *Ziegler* u. *Kelbe* 1399; Vork. i. leicht. Harzöl, Bemerkg. *Armstrong* u. *Tilden* 1548; Bildg. aus Amylen u. Valerylen *Bouchardat* 1746; Entst. aus Terpentinöl *Bruère* 1750; Einw. v. Untersalpeters. *Leeds* 1994.
o-Cymol, Darst., Eig., Zus., Dampfd., Einw. von Schwefelsäure *A. Claus* u *H. Hansen* 897.
m-Cymol, Darst., Eig., Dampfd., Einw. von Schwefelsäure *A. Claus* u. *T. Stüsser* 899.
p-Cymol, Einw. von Schwefelsäure *A. Claus* u. *C. Cratz* 901.
α-Cymol, s. a. -*m*-Methyl-*i*-propylbenzol.
α-Cymolsulfamid, a. leicht. Harzöl *W. Kelbe* 1158; s. a. *m*-Methyl-*i*-propylbenzolsulfamid *Ziegler* u. *Kelbe* 1399.
β-Cymolsulfamid, aus leicht. Harzöl *ders.* 1159.
p-Cymolsulfos., (α- u. β-), Darst. Eig. *A. Claus* u. *C. Cratz* 901.
Cymolsulfosäure, Darst. a. leicht. Harzöl *W. Kelbe* 1158.
o-Cymolsulfosäure (α- u. β-), Darst., Eig., Salze *A. Claus* u. *H. Hansen* 897.
m-Cymolsulfosäure, (α- u. β-),

Darst., Eig., Salze *A. Claus* u. *T. Stüsser* 899.
α-*m*-*i*-Cymolsulfosäure, Isolirung aus Harzessenz, Baryumsalz *Kelbe* 1829.
Cymolsulfosäuren, Geschichte der *Spica* 1871; aus Campher, Oxydation zu Oxypropylbenzoësulfos., zu *p*-Toluylsulfos. *R. Meyer* u. *Baur* 1495 u. 1498; Gesch. *Claus* 2044.
α-Cymolsulfosaures Baryum, s. a. *m*-Methyl-*i*-propylbenzolsulfosaures Baryum *Ziegler* u. *Kelbe* 1399; a. leicht. Harzöl, Einw. v. PCl_5 *W. Kelbe* 1158.
β-Cymolsulfos. Baryum, a. leicht. Harzöl, Einw. v. PCl_5 *W. Kelbe* 1159.

D.

Dachkupfer, s. Kupfer.
Dampfdichte, Best. a. akust. Wege *H. Goldschmidt* 768; der Alkalien *V. Meyer* 391; des Jods *Crafts* 1316.
Dampfdichtebestimmung, *V. Meyer* 813; *F. Meier* u. *J. M. Crafts* 851; Verbesserung *L. Meyer* 991; *W. Knecht* 1034; *J. Piccard* 1079; nach V. Meyer, Kritik *O. Pettersson* u. *G. Eckstrand* 1185; nach V. Meyer, Bleibadform, und einige Modific. der Best. *W. Smith* 1890; in d. Barometerleere *Bell* u. *Teed* 2007.
Dampfdichten *V. Meyer* 401.
Dampfspannung, homologer Reihen *Winkelmann* 2080.
Dampftensionen *W. Städel* 839.
Darmfäulniss, Vorkom. von Prod. ders. bei Neugeborenen *H. Senator* 438.
Datura, Alkaloïde *A. Ladenburg* 909, 1137.
Daturin, Eig., Zus., Ident. mit Atropin, Verh. zu Reag., Gold- u. Platindoppelsalz *E. Schmidt* 370; Eig., Ident. mit Duboisin u. Hyoscyamin, Golddoppelsalz *A. Ladenburg* und *G. Meyer* 380; Nichtident. mit Hyoscyamin *A. Ladenburg* 609; Vork., in Datura stramonium, Eig. *A. Ladenburg* 909.
Decipin, Existenz *M. Delafontaine* 570.
Decipium, Vork., Eig. *C. Marignac* 1134.
Dekatylsäure, Entst. aus Oktylacetessigäther *Guthzeit* 1983.
Delphinin, Reakt. *F. Tattersall* 582.
Dermoidcyste, Analyse *Sotnitschewsky* 2003.
Desinfektion, thier. Stoffe *Vautelet* 1487.
Desoxybenzoïn, Einw. v. Salpetersäure *Golubeff* 2403.
Destillation, fraktionirte, Werth verschied. Methoden *F. D. Brown* 581.
Dextrin, Einspritzung in die Venen *Moutard-Martin* u. *Richet* 576.
Dextrose, Eig. *Peligot* 196; Verh. zu alkal. Kupfer- u. Quecksilberlös. *F. Soxhlet* 827; Verh. gegen Brom u. Silberoxyd *Kiliani* 2427.
Diacetylalkannin, Darst., Eig., Anal., Baryumsalz *Carnelutti* und *Nasini* 1515.
Diacetylanthrachinon, Darstell., Eig., Zus. *Liebermann* 1596.
Diacetylaurin, Bild. *C. Zulkowsky* 931.
Diacetylcatechin, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Salpetersäure, Chlor, Brom *C. Liebermann* u. *Tauchert* 695.
Diacetylchlorhydrochinon, Darstell., Eig. *Levy* u. *Schultz* 1427.
Diacetyldioxybenzophenon, Darstell., Eig. *W. Städel* u. *E. Sauer* 836.
Diacetylglycyrretin, Darst. aus Glycyrrhizin *Habermann* 1362.
Diacetylsuccinsäureäther, Einw. von Schwefelsäure *G. H. U. Harrow* 928.

Diacetyltetrabromphenolphtalidin, Eig. *A. Baeyer* 1028.
Diäthylacetessigäther, Einw. von Zink und Allyljodid *O. Hofmann* 431.
Diäthyl-*o*-amidophenetol, Darst., Eig., Einw. v. Salzsäure *M. Förster* 819.
Diäthyl-*o*-amidophenol, Darst., Eig. *M Förster* 819.
Diäthylamin, Verh. geg. Schwefels. äthyläther, Entst. von Triäthylamin *Claesson* u. *Lundvall* 1704: Ueberf. i. Diäthyldimethylammoniumsalz dch. Schwefels.methyläther *dies.* 1702; Einw. auf Aceton *Eppinger* 1988.
Diäthylanilin, Verh. geg. Benzotrichlorid *Doebner* 2229.
Diäthyldimethylammoniumplatinchlorid aus Schwefels.methyläther dch. Diäthylamin, Platindoppelsalz (Anal.) *Claesson* und *Lundvall* 1702.
Diäthylessigs., Entst. aus Natriumacetat, Natriumäthylat dch. Kohlenoxyd., dch. Zink *Geuther*, *Fröhlich* u. *Loos* 1357; Darst. *Conrad* 2079.
Diäthylharnstoff, Dichte *H. Schröder* 1071.
Diäthylidenlactamidsäure, *Heintz* 1358.
Diäthylmalons., Darst. *Conrad* 2079.
Diäthyl-β-oxybuttersäure, *H. Schnapp* 431.
Diäthyl-*p*-oxysalicylaldehyd, Darst., Eig., Nitroprodukt *Hantzsch* 2419.
Diäthylrechtsweinsäther, Drehungsvermögen, Berichtig. *Anschütz* 1538.
Diäthylsulfon, Darst. aus äthylsulfins., Natrium oder Zink u. Bromäthyl, Eig., Ident. *Otto* 1278.
Diagnose der Kohlenoxydvergiftung *Weyl* u. *v. Anrep* 1296.
Diallylacetessigäther, Bild. *O. Hofmann* 431.
Diallylessigsäure, Oxyd. *C. Wolff* 430; Bild., Eig. *M. Conrad* und *C. A. Bischoff* 598; *dies.* 2080.
Diallylmalonsäure, Bild., Eig., Const., Umw. in Diallylessigsäure, Aethyläther *M. Conrad* und *C. A. Bischoff* 598; *dies.* 2080.
Diallyloxamid, Darst., Eig., Einw. von Phosphorpentachlorid, von Brom *O. Wallach* u. *G. Stricker* 513.
Diamant, Darst., Eig. *J. B. Hannay* u. *J. Hogarth* 774.
Diamantkrystall, holoëdrische Gestalt *Baker* 1975.
Diamenylvalerians., Entst. aus valerians. Nat., Natriumamylat u. Kohlenoxyd *Geuther*, *Fröhlich* und *Loos* 1357.
Diamidoazonaphtalin, Darst., Eig. *J. H. Stebbins* 717.
Diamidobenzol (*o*- u. *m*-), Sulfurirung *J. Post* u. *E. Hardtung* 89.
Diamidobenzolsulfosäure, (*o*- u. *m*-) Darst., Eig, Salze (Baryum-, Calcium) *dies.* 39.
Diamidodimethylhydrochinon, Darst., Eig., Anal., Verh. gegen Erhitzen 1676.
Diamidofluoren, Entst. aus Dinitrofluoren dch. Redukt., Sulfat, Diacetylverbdg. *G. Schulz* 1749.
Diamidoisophtalophenon, (α-u. β-) Darst., Eig., Zus., Verh. zu Reag. *E. Ador* 322, 1023.
Diamidotriphenylmethan, Darst., Eig., Zus., Verh. zu Reag., Umw. in Triphenylmethan, Platindoppelsalz *O. Fischer* 665; Ident. mit der Base $C_{19}H_{18}N_2$ *ders.* 669; *C. Böttinger* 958.
Diamylamin, Darst., Eig. *Plimpton* 1989.
Diamylanilin, Verh. gegen Benzotrichlorid *Doebner* 2229.
Di-*i*-amyloxamid, Umw. in Chloroxalamylin *O. Wallach* u. *E. Schulze* 516.
Dianisylharnstoff, Darst., Eig., Zus. *O. Mühlhäuser* 922.

Dianisylthioharnstoff, Darst., Eig. Zus. *ders.* 923.
Diastase, Eig. *Dufresne* 201; Verh. im Thierkörper *J. Béchamp* u. *E. Baltus* 823.
Diazoamidoazobenzol, Einw, von β-Naphtolsulfosäure *L. Vignau* und *J. B. Boasson* 1060.
Diazoazobenzol, Uebf. in β-Naphtoltetrazobenzol *Nietzki* 1838.
Diazoazobenzolsulfos., Ueberf. in β-Naphtoltetrazobenzolsulfos. *ders.* 1838.
Diazobenzol, salpetersaures, Einw. von Pikrinsäure, von Pyrogallol *J. H. Stebbins* 43; Einw. von Pikrinsäure, Pyrogallol, α-Toluylendiamin, Kresolsulfosäure *ders.* 574; Einw. v. Salicylsäure, von α-Toluylendiamin, von Kresolsulfosäure *J. H. Stebbins* 716; Einw. von β-Naphtol *R. Nietzki* 800 *W. von Miller* 542. 803. 980.
Diazobenzoldisulfos., Darst., Eig. *v. Reiche* 1747; Einw. auf β-Naphtolsulfos. *Stebbins* 1994.
Diazobenzolnitrat, Einw. auf β-Naphtoldisulfos. *ders.* 1994.
p-Diazobenzolsulfosäure, Einw. von Phloroglucin *J. H. Stebbins* 716.
p-Diazodibrombenzolsulfos., Einw. auf β-Naphtol *ders.* 1994.
Diazodinitrophenol, Einw. von Phenol-*o*-sulfos. *ders.* 1994.
Diazonaphtalin, Einw. von Naphtylendiamin *ders.* 574; Einw. von Naphtylendiamin *J. H. Stebbins* 717.
Diazonaphtalinsulfos., Einw. auf Resorcin *ders.* 1994; Einw. von *o*-Nitrophenol *ders.* 1994.
Diazonaphtylsulfos., Darst. aus Naphtylamin, Eig. *Nevile* u. *Winther* 1949.
Diazonitrohydrozimmts., Darst., Uebf. in *o*-Nitrohydrozimmts. *Gabriel* u. *Zimmermann* 1681.
Diazosulfanils., Einw. v. β-Naphtoldisulfos. *Stebbins* 1994.
o-Diazotoluolsulfos., Darst., Eig., Uebf. in *o*-Bromtoluolsulfos. *Nevile* u. *Winther* 1943; Uebf. in *o*-Kresolsulfos., Eig., Verh. geg. Salpeters. *dies.* 1946.
p-Diazotoluolsulfosäure(1.3.4), Darst., Eig., Uebf. in *p*-Bromverb., Toluolsulfos. *dies.* 1947.
Diazoverb. d. Hydrazo-*m*-benzoldisulfos., Darst., Zus., Eig., Zers., Uebf. in Dinitrophenolsulfos., Salze des K., Ba., Pb., Balentine 1359; der Tetrabromhydrazo-*m*-benzoldisulfos., Darst. *Jordan* 1360; der Hydrazo-*m*-benzoldisulfos., Zers. dch. Wasser in Phenolsulfos. *Brunnemann* 1361.
Diazoxylol, Einw. auf Dinitroamidophenol *Stebbins* 1994.
Dibenzamid, Bild., Eig. *E. Fischer* u. *H. Troschke* 708.
Dibenzoylchlorhydrochinon, Darst., Eig. *Levy* u. *G. Schultz* 1428.
Dibenzoyltrichlorhydrochinon, Darst., Eig., Verh. geg. Phtals.anhydrid *dies.* 1428.
Dibenzoyldioxybenzophenon, Darst., Eig. *W. Städel* u. *E. Sauer* 836.
Dibenzoyltetrachlorhydrochinon, Darst., Eig. *Levy* u. *G. Schultz* 1429.
Dibenzylamarin, Darst., Eig. *Claus* u. *Elbs* 1420.
Dibenzhydrylamin, Entst. aus Diphenylbrommethan *Friedel* und *Balsohn* 1480.
Dibenzylentetrabrom-*p*-dimethylphenylamin, Darst., Eig. *Mazzara* 1995.
Dibenzylglycols., Ident. m. Oxatolyls., Darst., Eig. *Spiegel* 2221.
Dibenzylsulfon, Darst. aus benzylsulfins. Natr. u. Benzylchlorid, Zus., Eig., Verh. geg. Oxydationsm. *Otto* 1277; Darst. aus Oxybenzylsulfid, Zus., Ident. *ders.* 1284.
Dibromäskuletin, Darst. aus Dibromäskulin, Eig., Anal., Ueberf. in

Dibromdiacetäskuletin *Liebermann* u. *Knietsch* 1594.
Dibromäskulin, Darst., Eig., Anal. *dies.* 1594.
Dibromäthylidendibromid, Entst. b. Aethylbromiddarst. *Bertrand* u. *Finot* 1863.
Dibrom-*p*-anisidin, Darst., Eig., Salze (oxals., salzs., schwefels.) *W. Städel* u. *G. Damm* 838.
Dibromanthrachinone und Farbstoffe, Darst. *Perkin* 1993.
Dibromanthranilsäure, Darst., Eig., Red. *P. Greiff* 288.
Di-*p*-bromazobenzol a. Di-*p*-bromhydrazobenzol *A. Calm* u. *K. Heumann* 1183.
Dibrombenzoësäuren, Bild., Eig., Const. *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 963.
Dibrombenzol, Bild., *W. H. Greene* 935.
Dibrombenzolazo-β-naphtol, Darst., Eig. *Stebbins* 1994.
Di-*o*-brombenzylamin, Darstell., Eig., Chlorhydrat *C. L. Jackson* u. *J. F. White* 1219.
Dibrombernsteinsäure, Bildung, *H. B. Hill* 734; Redukt. zu Fumars. in saurer Lösung *Ossipoff* 2404.
i-Dibrombernsteins., Darst. aus Maleïnsäureanhydrid, Eig., Verhalt. geg. Erhitzen, —Methyläther und —Aethyläther *Pictet* 1670.
Dibromcapronsäure, Bild., Einw. von Wasser u. kohlens. Natrium *K. Stahl, F. Landsberg* u. *F. Engelhorn* 432.
Dibromcymol, Darstell., Eig., Zus., Oxyd. *A. Claus* und *C. Wimmel* 902.
Dibromdiacetäskuletin, Darstell., Eig., Anal. *Liebermann* u. *Knietsch* 1595.
Dibromdichloraceton, Darst., Zers. durch $Ba(OH)_2$ in CH_2O_2 und $C_2H_4O_3$ *A. Claus* u. *G. Lindhorst* 1209.
Dibromdimethylresorcin, Darst., Eig., Anal. *Tiemann* u. *Parrisius* 2365.
Dibrom-α-dinaphtylenoxyd, Darst., Eig. *Knecht* u. *Unzeitig* 1725.
Dibrom-β-dinaphtylenoxyd, Darst., Eig. *dies.* 1726.
Dibromdinitrotoluole, Darst., Eig., Const. *Nevile* u. *Winther* 962.
Dibromfuril, Darst. aus Furiloktobromid *E. Fischer* 1338.
Di-*p*-bromhydrazobenzol, Darst. aus Di-*p*-bromnitrobenzol *A. Calm* u. *K. Heumann* 1182.
Dibromhydrazo-*m*-benzoldisulfosäure, Darst., Eig., Salze des K, Ba, Ca, Pb, Ag, Uebf. in Diazoverbindungen *Jordan* 1360.
Dibromhydroäthylerotonsäure, Darst., Eig. *A. B. Howe* 432.
Dibromhydrochinon, Bild., Eig. *Sarauw* 209; Darst., Eig., Uebf. in Chinhydron *Benedikt* 2085.
Dibrommaleïnsäure, Bild., Reindarstell., Eig, Anhydrid, Salze (Baryum, Blei, Silber) *H. B. Hill* 734.
Dibrom-α-naphtylenphenylenoxyd, Darst., Eig. *v. Arx* 1727.
Dibrom-β-naphtylphenylamin, Darst., Eig. *Streiff* 1853.
Dibromnitrotoluidino, Darstell., Eig., Const. *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 962.
Dibromnitrotoluol, Ident. mit Dibromanthranilsäure *P. Greiff* 288.
Dibromoxydiphenylphtalid, Darst., Eig., Anal., Zers., Const., Verh. geg. Alkali *v. Pechmann* 1615.
Dibrom-β-orcin, Darst., Eig. *Stenhouse* u. *Groves* 1748.
Dibrompentacetäskulin, Darst., Eig., Anal. *Liebermann* u. *Knietsch* 1594.
Dibromphenol, Entst. aus Dibromoxydiphenylphtalid durch Schwefels. *v. Pechmann* 1615.
Dibromphenylallophansäureäthyläther, Darstell., Eig. *M. Dennstedt* 229.

Dibromphenylbiuret, Darst., Eig., Zus. *ders.* 230.
Dibromphenyloxäthylenharnstoff, Darst., Eig., Zus. *ders.* 237.
Dibrompicen, Darst., Anal., Eig., Verh. geg. Kalk *Bury* 1837.
α-Dibrompropionsäure, Umw. in Aepfelsäure u. Maleïnsäure *S. Tanatar* 159.
Dibrom-*p*-propylbenzoësäure, Bild., Eig., Baryumsalz *A. Claus* u. *C. Wimmel* 902.
Dibromsulfhydantoin, Darstell., Eig., Zus. *J. M. A. Kramps* 788.
Dibromterephtalsäure, Bild., Eig., Zus., Salze *A. Claus* u. *C. Wimmel* 902.
Dibromtoluidin, Entst. a. *o*-Amidotoluolsulfos. dch. Brom *Nevile* und *Winther* 942.
Dibromtoluidine, Darstell., Eig., Const. *dies.* 962.
Dibromtoluole, Darst., Eig., Const. *dies.* 062.
i-Dibutylen, Einw. von Salpeters., Uebf. in Amin *Konowaloff* 2396.
Dibutyllactinsäure, *Balbiano* und *Testa* 1984.
Dicalciumphosphat, Eig., *A. Millot* 1036.
Dicamphorilimid, Darstell. aus Amidocampher, Eig., Anal., Zus. *R. Schiff* 1406.
Dicarbonamidophenylmercaptan, Darstell. aus Acetanilid und s. Eig., Zers. dch. KOH, Red. dch. HJ, Umw. in Aethenylamidodiphenylmercaptan *A. W. Hofmann* 1226. 1227; Darst. aus Amidophenylmercaptan mit Oxals., Oxaläthyläther, Cyan, aus Methenylamidophenylmercaptan mit Chlorsenföl, Acetylchlorid, Benzoylchlorid *ders.* 1228. 1229.
Dicarbontetracarbons.ester, Entst., Eig. *Conrad* 2161.
Dichloracetäthylamid, Darstell., Eig., Einw. v. Phosphorpentachlorid *O. Wallach* u. *J. Kamensky* 517.
Dichloracetons., (symm.) Darstell. aus Dichlorhydrin, Eig., Siedep. *Grimaux* u. *Adam* 1358.
β-Dichloraceton, Gesch., Darst. aus Dichlorhydrin, Eig., Verb. mit Natriumdisulfit, Uebf. in Dijodaceton *v. Hoermann* 1706.
Dichloracetoncyanhydrin, Darstellung aus Dichlorhydrin *Grimaux* u. *Adam* 1358.
Dichloracethylcatechin, Darst., Eig., Zus. *C. Liebermann* u. *Tauchert* 695.
Dichloracetylchlorid, Einw. von Zinkmethyl *Bogomolez* 2393.
Dichloräthylbenzol, Darst., Uebf. in Atropasäure *Ladenburg* u. *Rügheimer* 2041.
Dichloranthracentetrachlorid, Darst. aus Nitrosoanthron durch PCl_5, Zers. durch Erhitzen *Liebermann* u. *Lindemann* 1588.
Dichloranthrachinon, Bild. aus Tetrachloranthracen *dies.* 1589.
Di-*p*-chlorazobenzol, Darst. aus Di-*p*-chlorhydrazobenzol *A. Calm* u. *K. Heumann* 1181.
Di-*p*-chorazobenzolsulfosäure, Darst., Eig., Salze *dies.* 1183.
Dichlorazophenol, s. a. Chinonchlorimid.
p-Dichlorazophenol, Entst. dch. Erhitzen von Antimonphosphenylsuperchlorid *Köhler* 1628.
α-Dichlorchinon, Schmp., Verhalt. geg. Salzs. *Levy* u. *Schultz* 1428.
β-Dichlorchinon, Uebf. in Tri- u. Tetrachlorhydrochinon *dies.* 1429.
Dimethylamidoanisol, Bild., Eig., Zus., Salze (salzs. Platindoppel) *P. Griess* 248.
Dichlor-α-dinaphtylenoxyd, Darst., Eig. *Knecht* u. *Unzeitig* 1725.
Dichlor-β-dinaphtylenoxyd, Darst., Eig. *dies.* 1726.
Dichlordi-*i*-propylketon, Darst., Eig., Anal., Uebf. in Trichlorverb. *Barbaglia* u. *Gucci* 1570.
Di-*p*-chlorhydrazobenzol, Dar-

stellung, Uebf. in Di-*p*-chlorazobenzol *A. Calm* u. *K. Heumann* 1181.
Dichlorhydrin, Einw. von Brom *A. Claus* u. *R. Lindhorst* 1209.
β-Dichlorhydrin, Uebf. in β-Dichloraceton *v. Hoermann* 1707.
α-Dichlorhydrochinon, Schmelzp., Darst. aus Chlorchinon und Salzs., Verh. gegen Phtalsäureanhydrid *Levy Schultz* 1428.
Dichlorhydroxyresorcinchinon, *Stenhouse* u. *Groves* 1307.
Dichlorhydroxytoluchinon aus Trichlororcin, Const. *dies.* 1306.
Dichlorindolin, Darst. *Giraud* 1750.
Dichlormilchsäure, Darst. aus Dichloracetal, Eig., Verhalt. geg. Erhitzen, geg. Alkalien *Grimaux* und *Adam* 1864.
Dichlornaphtalin, Entstehung aus Naphtalintetrachlorid *Leeds* u. *Everhart* 1870.
Dichlor-α-naphtylenphenylenoxyd, Darst., Eig. *v. Arx* 1727.
Dichlor-β-orcin, Darst., Eigensch. *Stenhouse* u. *Groves* 1748.
Dichlortriphenylmethancarbons. Darst., Eig. *A. Baeyer* 1027.
Dichromatinsäure, Darstell. aus Chorophyllen; Ba-Salz, Eig., Umw. in Phyllophorphyrin *Hoppe—Seyler* 1244.
Dichte isomerer Flüssigkeiten, Verh. zur Const. *Brühl* 1524; des Chlors bei Glühhitze, Berichtig. *V. Meyer* 1721.
Dichtigkeitsmessungen *H. Schröder* 1070.
Dicyanacetonsäure, Darst. aus Dichlorhydrin *Grimaux* und *Adam* 1358.
Dicyanamid, s. a. Dicyandiamid; Bild. *R. Maly* u. *R. Andreasch* 602.
Dicyanbenzol, Entst. aus Isophtalylamid *Br. Beyer* 2236.
Dicyandiamid, Uebf. in Diguanid *Herth* 1358.
Dicyandi-*o*-tolylguanidin, Darst., Eig., Zus., Einw. von Anilin, Toluidin, Bromanilin, Naphtylamin, Phenylendiamin, Amidophenol *F. Berger* 992.
Dicyanimidsilber, Entst., *Bannow* 2201.
Dicyanstilben, Darst., Eig., Zus., Red., Einw. von Kali *C. L. Reimer* 742.
Didimethylhydrazincarbamid, Darst., Eig., Anal. *Renouf* 2172.
α-Didinitrophenyläther, Darst., Eig., Einw. von Kalilauge *C. Willgerodt* 887.
Didiphenylthioharnstoff, Darst. aus *p*-Amidodiphenyl, Eig., Anal., Uebf. in Senfölverb. *Zimmermann* 1964.
Didym, elektrolyt. Best. *E. F. Smith* 754; Vorkomm. im menschl. Körper *Cossa* 2414.
Didymoxyd, specif. Gew., specif. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Diffusion von Salzen in wässeriger Lös. *J. H. Long* 1016.
Digallussäure, s. Gerbsäure.
Digestionsofen *W. Smith* 1890.
Diguanid, Synth. und Darst. aus Dicyandiamid, Verb. mit Kupfersulfat, mit Platinchlorid, Salze *Herth* 1358.
Diguanylphenylguanidin *Bamberger* 1584.
Diheptен, Darst. aus Colophonium *Renard* 2000.
Diheptylacetessigäther, Bild., Eig., Einw. v. Kalilauge *F. Jourdan* 434.
Dihexyl, Einw. v. Brom *Wahl* 210.
m-Dihydroäthyltoluol, Bild., Eig., Zus., Dampfd., Oxyd. *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 73.
Dihydroamidoisatin, Entst. aus Amidoisatin *v. Sommaruga* 2235.
m-Dihydromethylcumol, Darst. aus animal. Theer, Eig., Zus., Dampfd., Einw. v. Brom *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 73.

Dihydroxylarsinobenzoësäure, s. Benzarsins.
Diimidodinitril, Darst. aus Hydrobenzamid, Eig., Chlorhydrat, Zers., Uebf. in Phenylamidoessigs. *Plöchl* 2119.
Diimidonaphtol, Darst., Einw. v. Anilin, v. Toluidinen *B. Goës* 123.
β-Dijodaceton (symmetr.), Darst. aus β-Dichloraceton u. Jodkalium, Eig. *v. Hoermann* 1708.
Dijodäthylcinchonidin, siehe Cinchonidindijodäthyl.
Dijodmethylcinchonin, siehe Cinchonindijodmethyl.
Dijodpropylalkohol, Darst., Eig., Umw. in Jodallylalkohol, Einw. v. Alkalien *H. Hübner* u. *E. Lellmann* 460.
Dikohlensäurephenylendiäthyläther, Darst., Eig., Zus. *G. Bender* 697.
Dimethacrylsäure, Bild., Eig. *E. Duviller* 929.
Dimethyläthylazoniumchlorid, Darst., Eig., Platinverb. (Anal.), Redukt. *Renouf* 2172.
Dimethyläthylphenylammonium-äthylschwefels. Platindoppelsalz (Anal.) *Claesson* u. *Lundvall* 1705.
Dimethylamarin, Darst., Eig., Salze, Verh. geg. Ammoniak, Platindoppelsalz (Anal.), Verh. gegen Alkylhalogenüre *Claus* u. *Elbs* 1419.
Dimethylamidoanisole, Einw. v. Methyljodid *P. Griess* 649.
o-Dimethylamidophenol, Bild., Eig. *ders.* 219.
Dimethylamidotriphenylmethan, Einw. v. Salzsäure, v. Methyljodid, Salze *O. Fischer* und *L. Roser* 674.
Dimethylamin, Einw. v. Chlorhydrin *H. F. Morley* 223. 1023; von Chlorkohlensäureäther *L. Schreiner* 572; Einw. v. Metallsalzlösg. *C. Vincent* 1034.
Dimethylanilin, Einw. v. Cuminol u. Zinkchlorid *J. Zieyler* 786; von Benzoësäureanhydrid *O. Fischer* 809; v. Bromacetylbenzol *W. Städel* und *O. Siepermann* 841; Verhalt. gegen Schwefelsäureäthyläther, Entst. von Dimethyläthylphenylammoniumsalz *Claesson* u. *Lundvall* 1705; Uebf. in Trimethylphenylammonium-methylschwefels. durch Schwefels.methyläther *ders.* 1703; Einw. v. Stickoxyd *Lippmann* und *Lange* 2136; Uebf. in Tetramethyldiamidodiphenyläthan dch. Aethylenbromid *Schoop* 2196; Uebf. in Oktomethyltetramidotetraphenyläthan durch Acetylentetrabromid *ders.* 2199.
Dimethylanilinferrocyanat, Eig. *Eisenberg* 2420.
Dimethylbutyron aus Butyron dch. Zinkstaub *Jahn* 2116.
Dimethyldioxäthylenamin, Darst., Eig., Platindoppelsalz *H. F. Morley* 223. 1023.
Dimethylharnsäure, Oxyd. *C. F. Maberg* u. *H. B. Hill* 739.
Dimethylhydrazin, Darst., Eig., Salze, Uebf. in Dimethylthiocarbazins., in Harnstoffverb. *Renouf* 2171.
Dimethylhydrazinphenylcarbamid, Darst., Eig., Anal. *ders.* 2172.
Dimethylhydrazinsulfos. Kalium, Darst., Eig., Anal. *ders.* 2173.
Dimethylhydrochinondisulfos., Darst., Eig., Anal., Salze des Ba, K, NH_3, Zn *Kariof* 1673.
Dimethylnaphtalin, Entsteh. aus santoniger u. iso-santoniger Säure, Pikrins.verb., Verh. gegen Brom, Ident. *Cannizzaro* u. *Nasini* 1516.
Dimethylnaphtol, Entst. aus santoniger u. isosantoniger Säure durch Barythydrat *Cannizzaro* u. *Carnelutti* 1516.
Dimethylnaphtylamin, Darst. *Hantzsch* 1348.
Dimethyl-α- u. β-naphtylamin,

Verh. gegen Benzotrichlorid *Doebner* 2229.
Dimethyl-β-naphtylamin, Darst. aus β-Naphtol, Eig., Salze *Hantzsch* 2054; Verh. gegen Jodmethyl *ders.* 2055; geg. Brom u. Salpeters. *ders.* 2056.
Dimethylnitrosamin, Darst., Chlorhydrat, Uebf. in Hydrazinverb. *Renouf* 2170.
Dimethylphenylendiamin, Oxyd. in Mischung mit Anilin oder Dimethylanilin *R. Bindschedler* 207.
Dimethyl-*i*-propylcarbinol, Entst. aus Dichloracetylchlorid dch. Zinkmethyl *Bogomolez* 2393.
Dimethylpyrrol, Vork. im animal. Theer, Reindarst, Eig., Zus., Acetylirung *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 78.
Dimethylrechtsweinsäther, Drehungsvermögen, Berichtigung *Anschütz* 1538.
Dimethylresorcin, Darst. *Tiemann* u. *Parrisius* 2362.
Dimethyl-β-resorcylaldehyd, Darst. aus *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd u. aus β-Resorcylaldehyd, Eig., Anal. *Tiemann* und *Parrisius* 2370.
Dimethyl-β-resorcyls., Darst., Eig., Anal., Salze *Tiemann* u. *Parrisius* 2378.
Dimethylresorcin, s. Resorcindimethyläther.
Dimethylthiocarbazins., Darst. aus Dimethylhydrazin, Eig., Anal. *Renouf* 2172.
Dimethyltoluidin, Einw. v. Benzaldehyd *O. Fischer* u. *C. Riedel* 807; auf Bromacetylbenzol *W. Städel* u. *O. Siepermann* 814.
Dimethyl-*o*-toluidin, Verh. geg. Benzotrichlorid *Doebner* 2229.
Dimethyl-*p*-toluidin, Verh. geg. Benzotrichlorid *ders.* 2229.
Dimethyltoluylendiamin (*m*-), Oxydt. *C. Riedel* 126.
β-Dinaphtylamin, Darst. aus β-Naphtol u. Chlorzinkammoniak, Eig., Chlorhydrat *Merz* u. *Weith* 1300.
Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureäther, Darst., Eig. *G. Bender* 701.
α-Dinaphtylenoxyd, Darst., Eig., Uebf. in Dichlor-, Dibrom-, Pikrinsäure-, Dinitro-, Sulfos.- Verbindung *Knecht* u. *Unzeitig* 1724; Darst. aus α-Naphtol dch. Bleioxyd, Eig. *dies.* 1724.
β-Dinaphtylenoxyd, Darst., Eig., Uebf. in Dichlor-, Dibrom-, Dinitro-, Pikrins.-, Tetrasulfos. Verb. *dies.* 1725.
β-Dinaphtylketon, Uebf. in β-Dinaphtylmetan *M. Richter* 1728.
β-Dinaphtylmethan, Darst. aus β-Dinaphtylketon durch Reduktion *M. Richter* 1728.
α-Dinitranilin, Const. dch. Uebf. in α-Dinitrophenol *Losanitch* 1297.
Dinitroacetanisid, Darst., Eig., Zus. *O. Mühlhäuser* 921.
Dinitrodiacetylhydrochinon, Bild., Eig. *O. Hesse* 436.
Dinitroäthyloxanthranol, Darst., Eig., Anal. *Liebermann* 1599.
Dinitroäthylsäure, Darst. *Frankland* u. *Graham* 1985.
Dinitroamidophenol, Einw. von Diazoxylol *Stebbins* 1994.
m-Dinitrobenzoësäure, Bild., Eig., Nachw., Aethyläther *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 355. 1136.
p-*o*-Dinitrobenzoësäure, Darst., Eig., Red., Salze (Baryum, Calcium, Magnesium) *H. Hübner* u. *A. Strohmeyer* 461.
o-*p*-Dinitrobenzoësäure, Darst., Eig., Baryumsalz *A. Claus* und *W. Halberstadt* 815.
m-*p*-Dinitrobenzoësäure, Darst., Eig., Salze (Ammonium, Baryum, Calcium, Kalium, Natrium) *dies.* 815.
Dinitrobenzol, Oxyd. zu α- u. β-Dinitrophenol *Hepp* 2347.

α-Dinitrochlorbenzol, Einw. v. α-Dinitrophenolkalium *C. Willgerodt* 887.
Dinitro-*o*-chlorbenz-*p*-toluid, Darst., Eig., Zus. *H. Schreib* 466.
Dinitrodesoxybenzoin, 2 isomere Darst., Eig. *Golubeff* 2403.
Dinitrodiphenylenketon, Darst., Eig. *G. Schultz* 1750.
Dinitro-α-dinaphtylenoxyd, Darst., Eig. *Knecht* u. *Unzeitig* 1725.
Dinitro-β-dinaphtylenoxyd, Darst., Eig. *dies.* 1726.
i-Dinitrodiphensäure, Darst., Eig., Baryumsalz, Methyläther *G. Schultz* 1750.
β-Dinitrodiphensäure, Darst., Eig., Baryumsalz, Dimethyläther *ders.* 1750.
Dinitrodiphenyldisulfochlorid, Darst. aus Diphenyldisulfochlorid, Eig., Anal., Redukt.versuch *Gabriel* u. *Dambergis* 1412.
Dinitrofluoren, Uebf. in Diamidofluoren *G. Schultz* 1749.
Dinitrohydrazophenetol, Bild., Eig. *H. Andreae* 819.
Dinitrohydrozimmtsäure, Darst. *Gabriel* u. *Zimmermann* 1680.
Dinitroindolin, Darst. *Giraud* 1750.
Dinitroisophtalophenon, (α- u. β-), Darst., Eig., Zus., Red. *E. Ador* 322. 1023.
Dinitro-*o*-kresol, Bild. aus Diazotoluolsulfos., Eig., Salze, Const. *Neville* u. *Winther* 1946.
Dinitro-*p*-kresol, Entstehen aus *p*-Diazotoluolsulfos. *dies.* 1948.
Dinitronaphtalin (α- u. β-), Oxyd. *F. Beilstein* und *A. Kurbatow* 353. 1136.
Dinitronaphtol, Bild. aus Naphtylaminsulfos. *Neville* u. *Winther* 1949.
Dinitro-α-naphtylenphenylenoxyd, Darst., Eig. *v. Arx* 1727.
Dinitro-α-naphtylphenylamin, Darst., Eig. *Streiff* 1853.
Dinitrophenetol, Darst., Eig. *H. Andreae* 819.
α-Dinitrophenol aus Dinitranilin *Losanitch* 1297.
Dinitrophenolazo-*o*-phenolsulfosäure, Darst., Eig. *Stebbins* 1994.
Dinitrophenolsulfosäure, Darst. aus Diazoverb. d. Hydrazobenzolsulfos. *Balentine* 1359; Darst. aus Hydrazo-*m*-benzoldisulfos., Kalisalz *Brunnemann* 1361.
Dinitrophtalsäure, Bild., Eig., Einw. von alkohol. Salzsäure, Salze (Baryum, Calcium) *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 354. 1136.
Dinitro-*p*-toluidin (*v*- u. *s*-), Darst., Eig., Zus., Oxyd., Const. *F. Beilstein* 242.
Dinitrotoluole, Red. *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 962.
Dinitro-*p*-tolylguanidin, Darst., Eig. *Perkin* 2423.
Dinitro-*p*-tolylharnstoff, Entst. aus *p*-Tolylguanidin *ders.* 2423.
Dioktylacetessigäther, Darst., Eig. *Guthzeit* 1983.
Dioktylaceton, Entst., Eig. *ders.* 1984.
Dioktylessigsäure, Bild., Eig., Ident. mit Isostearinsäure *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 597; Darst. *dies.* 2079.
Dioktylmalonsäure, Eig., Umw. in Isostearinsäure, Aethyläther *dies.* 597; Darst. *dies.* 2079.
Diosphenol, Darst., Eig. *Flückiger* 2089.
Dioxyäthylmethylen, Darst., Eig. *Greene* 201; Darst., Eig. *ders.* 1139.
Dioxybenzoësäure (α- u. β-), Bild., Eig., Einw. von Schwefelsäure *C. Senhofer* u. *C. Brunner* 930; s. a. Resorcylsäuren.
β-Dioxybenzophenon, Darst., Eig., Einw. von Benzoylchlorid, von Acetylchlorid, Kalischmelze *W. Städel* u. *E. Sauer* 836.

Dioxy-*i*-citronensäure, Darst. aus Mannit *Pabst* 2425.

Dioxyfumarsäure, Reindarst., Nickelsalz *S. Tanatar* 159; Nichtexistenz *Kekulé* u. *Anschütz* 2150.

Dioxynaphtalindisulfos., Darst., Eig., Anal., Baryumsalz, Verh. geg. Diazoverb. *Griess* 1959.

Dioxyorcyldiessigsäure, Darst., Eig., Einw. v. Salpetersäure, Aethyläther *L. Saarbach* 776.

Diphenäthylamin, Darst., Eig. *P. Spica* 204.

Diphenäthylharnstoff, Darst., Eig. *ders.* 204.

Diphenantrenazotid aus Phenanthrenchinon u. Ammoniak, Schmp., Verh. geg. Schwefels. *v. Sommaruga* 1243.

Diphenantrenoxytriimid, Darst., *ders.* 1242.

Diphenol, Entst. aus Phenol-*o*-sulfos. dch. Kaliumhydroxyd *Herzig* 2234.

p-Diphenol, Oxyd., Einw. v. Chlor, Brom *G. Magatti* 224.

Diphensäure, Uebf. in *i*-Dinitrodiphensäure *G. Schultz* 1750.

i-Diphensäure, Bildung, Oxyd., Aethyl- u. Methyläther *R. Fittig* u. *H. Liepmann* 437.

Diphens.anhydrid, Bild. aus Diphens. u. PCl_5, aus Diphens. dch. Dest., aus Diphens. und Schwefels., Verh. beim Erhitzen, Uebf. in Diphenylenketon *Gräbe* u. *Mensching* 1302; Verh. geg. Phenol u. Zinnchlorid, geg. Resorcin u. Phosphorchlorid *dies.* 1304.

Diphens.dimethyläther, Eig. *G. Schultz* 1749.

Diphenyl, Uebf. in *p*-Nitro—, Azoxy—, Hydrazo—, Azoverb. *J. Zimmermann* 1760.

Diphenylamin, Darst. aus Phenol, Anilinchlorzink *Merz* u. *Weith* 1298.

Diphenylamin, Verh. geg. α-Naphtochinon *Plimpton* 2085.

Diphenylbiuret, Bild. *R. Leuckart* 572.

Diphenylbrommethan, Darstell., Ueberf. in Aethylbenzhydroläther, Amylbenzhydroläther, Essigs.benzhydroläther u. Benzhydrol *Friedel* u. *Balsohn* 1241; Uebf. in Aethylbenzhydroläther, in Dibenzhydrylamin u. Benzhydrylamin *dies.* 1480.

Diphenyldibrommethan, Darst., Uebf. dch. Wasser in Benzophenon *dies.* 1241.

Diphenyldiimidonaphtol, Darst., Eig., Red, Verh. zu Reag., Platindoppelsalz *B. Goës* 123.

Diphenyldisulfacetsäure, Darst., Eig., Zus. *S. Gabriel* u. *A. Deutsch* 390.

Diphenyldisulfamid, Darst., Eig., Zus. *dies.* 390.

Diphenyldisulfhydrat, Darstell., Eig., Zus. *dies.* 390.

Diphenyldisulfid, Darst, Eig., Zus. *dies.* 387.

Diphenyldisulfochlorid, Darst., Eig., Zus., Red. *dies.* 390; Uebf. in Mono- u. Dinitrodiphenylsulfochlorid *Gabriel* u. *Dambergis* 1411.

Diphenylenketon, Bild. aus Diphens.anhydrid dch Erhitzen *Gräbe* u. *Mensching* 1303; Uebf. in Nitro— u. Dinitro— *G. Schultz* 1750.

Diphenylenketoncarbonsäure, Darst., Eig., Nitrirung, Kalischmelze, Red. *R. Fittig* u. *H. Liepmann* 437.

Diphenylenphenylmethan, Darst. *Hemilian* 2389.

Diphenylessigsäure, neue Synth. aus Diphenylbrommethan *Friedel* u. *Balsohn* 1479.

Diphenylfumarimid, Darst., Eig. Zus. *C. L. Reimer* 746.

Diphenylfumarsäure, Darst., Eig., Zus., Anhydrid, Oxyd., Aethyläther, Einw. von Ammoniak, Salze (Ammonium, Baryum, Calcium, Kalium, Silber) *ders.* 743.

Diphenylharnstoff, Bild. *C. Liebermann* 688.

Diphenylmethan, Darst. aus Benzylchlorid, Benzol und Aluminium *Friedel* u. *Balsohn* 1241.
Diphenylphtalid, Eig., Einw. von Kalilauge und Zinkstaub *A. Baeyer* 1025.
Diphenylsenföl, Darst. aus Didiphenylthioharnstoff, Eig., Anal. *J. Zimmermann* 1965.
Diphenylsulfacetsäure, Darstell., Eig., Zus. *S. Gabriel* u. *A. Deutsch* 389.
Diphenylsulfamid, Darst., Eig., Zus. *dies.* 386.
Diphenylsulfhydrat, Darst., Eig., Oxyd., Bleiverb., Einw. von Jodcyan, von Chloressigsäure *dies.* 386.
Diphenylsulfid, Darst., Eig., Zus., Oxyd. *dies.* 387.
Diphenylsulfinsäure, Darst., Eig., Zus., Oxyd. *dies.* 388.
Diphenylsulfochlorid, Darst., Eig., Zus., Einw. von Ammoniak, Red. *dies.* 386.
Diphenyl-*p*-sulfochlorid, Uebf. in *p*-Nitrodiphenyl-*p*-sulfochlorid *Gabriel* u. *Dambergis* 1410.
Diphenylsulfocyanid, Darst., Eig., *S. Gabriel* u. *A. Deutsch* 389.
Diphenylsulfon, Darst., Eig., Zus. *dies.* 387.
Diphenylsulfosäureäthyläther, Bild., Eig., Zus. *dies.* 388.
Diphenylthioharnstoff, Uebf. in Hydrocyancarbodiphenylimid *Laubenheimer* 2155.
Diphenylentolylmethan, Darst. *Hemilian* 2389.
Diphenylurethan, Darstell., Eig., Anal., Ueberführ. in Diphenylcyanat *Zimmermann* 1965.
Diphenyl-*p*-xylylmethan, Darst., Eig. *Hemilian* 2389.
Dipropionylhydrochinon, Darst., Eig., Einw. v. Salpeters. *O. Hesse* 456.
Dipropionyldicyanid, Darst. aus Propionylchlorid, Eig., Anal., *Claisen* u. *Moritz* 2121.
Dipropargyl, Verbrennungswärme *Berthelot* u. *Ogier* 2416.
Dipropylcarbinol, Entst. aus Zinkpropyl u. Chlorbutyryl *Markownikoff* 2405.
Dipropyloxamid, Umw. in Chloroxalpropylin *O. Wallach* u. *E. Schulze* 516.
Di-norm-propylrechtsweinsäureäther, Drehungsvermögen, Berichtigung *Anschütz* 1538.
Dipropylresorcin, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Eisenchlorid, geg. Cl u. Br *Kariof* 1677.
i-Dipyridin, Darstell., Eig., Salze *A. Cahours* u. *A. Etard* 777.
Diresorcinphtalin, Darstell., Eig., Anal. *Link* 1654; Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Schwefels., Uebf. in resp. Phtalin *ders.* 1654.
Disalicylamid, Entst. aus Salicylamid dch. Salzs. *Schulerud* 1987.
Dissociationswärme des Kohlenstoffs *J. Thomsen* 1327. 1330.
Dissociation d. Butylchloralhydrats *Engel* u. *Moitessier* 1355.
Ditain s. a. Echitamin; Spaltg. dch. Salzs. u. Emulsin, Formel, Verh. geg. Bleiessig *Harnack* 1648; Verh. geg. Salzs. *Hesse* 1841.
Ditamin in Rinde von Alstonia spectabilis, Gew. aus Ditarinde, Eig. *ders.* 1750.
Ditarinde, Verarbeit. auf Ditamin, Echitamin *Hesse* 1750.
Ditartrantimonigesäure, Const. *Clarke* u. *Stallo* 1794.
Dithiodidimethylanilin, Redukt., *Merz* u. *Weith* 209.
o-Ditolyl, Darst. *A. Claus* 897.
o-p-Ditolyl, Entst., Schmp. *Carnelley* 2423.
m-Ditolylamin, Darst., Eig., Zus. *J. Cosack* 1091.
Ditolyldiimidonaphtol, Darstell., Eig., Verh. zu Reag. *B. Goës* 123.
m-Ditolylharnstoff, Darst., Eig., Zus. *J. Cosack* 1090.

p-Ditolylhydrazin, Darst., Eig., Anal., Chlorhydrat, Benzoylderiv., Verhalten geg. Brom, Salpetriges. u. Salpeters. *Lehne* 1516.
p-Ditolylnitrosamin, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Brom, Uebf. in Tetrabromditolylamin u. Hexanitro-*p*-ditolylamin Ident. *ders.* 1544.
Dolium galea, Sekret *R. Maly* 1033.
Doppelsalze niederer Fettsäuren *Fitz* 1312; s. a. Salze selbst..
Drachenblut, Verh. geg. Zink *Bötsch* 2234.
Drehungsvermögen, Umkehrung d. Richtung durch Aenderung der Concentration *G. H. Schneider* 620; spec. der Laktose *Meissl* 1760; opt. der Santoninderiv. *Carnelutti* u. *Nasini* 2208; molekulares d. Santoninderiv. *dies.* 2210; spec., opt. aktiv. Subst. bei versch. Temp. u. Lös. *Landolt* 2329.
Druck, kritischer *Pettersson* 2141.
Druckregulator, *W. Städel* 839.
Duboisia, Alkaloid *A. Ladenburg* 909; Alkaloide *ders.* 1137.
Duboisin, Darst., Eig., Zus., Ident. mit Hyoscyamin, Salze (salzs., pikrins., Gold- u. Platindoppels.) *ders.* 257; Ident. mit Daturin u. Hyoscyamin *A. Ladenburg* u. *G. Meyer* 380; Ident. mit Hyoscyamin *A. Ladenburg* 909.
Dünndarm, hydrolyt. Wirk. *Brown* u. *Heron* 2090.
Dynamische Seite d. chem. Reaktionen *Beketoff* 2404.

E.

Echitamin, s. a. Ditaïn in Rinde von Alstonia spectabilis *Hesse* 1750; Gew. aus Ditarinde, Eig., Chlorhydrat, Bromhydrat, Rhodanid, Bicarbonat, Oxalat, Sulfat, Acetat, Benzoat, Pikrat, Salicylat, Tannat, Uebf. in Oxyechitamin *ders.* 1751.
Echitammoniumchlorid, Verhalt. geg. Salzs. *ders.* 1841.
Echitammoniumhydroxyd, vergl. auch *Harnack* 1648.
Echitin in Alstonia spectabilis Rinde *Hesse* 1750; Gew. aus Ditarinde, Eig., Pl- und Hg-doppelsalz *ders.* 1752.
Eichenroth, Darst., Ident. mit Phlobaphen *Böttinger* 1361.
Eis, Existenz b. hoh. Temperatur *Carnelly* 2230.
Eisen, Best. des Kohlenstoffs *Justum* 441. 1133; Passivität *L. Varenne* 924; Stickstoffgehalt *Allen* 1247; Aufnahme u. Ausscheidung durch Thierkörper *Hamburger* 1753; Fällg. mit Ammoniumsuccinat *Young* 2093; arsensaures, Darst. *A. Verneuil* u. *L. Bourgeois* 1021.
Eisenhydroxyd, Bild. aus Gusseisen, Eig., Zus. *H. Brunck* u. *C. Gräbe* 725; Kryst. Unters. *Groth* 725.
Eisenoxyd, Trenn. von Phosphors. u. Thonerde *Derosne* 197; Trenn. von Phosphors. *C. Mohr* 1035;
Eisenoxydhydrat in Lösg. *Magnier de la Source* 1741.
Eisenoxydul, quantitative Best. bei Gegenwart von organ. Säuren und Zucker 500.
Eisensulfid, Bild. *V. Merz* und *W. Weith* 723.
Eiweiss, Fäulnissprod. *E.* u. *H. Salkowski* 189; Fäulniss *F. Selmi* 206; Bild. von Hypoxanthin *E. Drechsel* 241; Fäulniss *E. Baumann* 279; Fäulniss *J. Ossikovsky* 328; Umw. in Fett *N. Sieber* 779; Oxyd. *F. Lossen* 935; chem. Const. *Danilewsky* 2002; Gehalt der Lös. nach Filtration durch Membranen *Gottwalt* 2238; Best. im Blutserum *Fredericq* 2440.
Eiweissstoffe, verschiedener Samen *H. Ritthausen* 577; Zers. *M. Bleunard* 1032; Einw. von Xanthogensäure *P. Zöller* 1062; Quantit. Best. mit Kupferoxydhydrat *Fassbender*

1321; d. Milch *ders.* 2002; Krystallinisches Spaltungsprodukt, Darst., Eig., Anal., Zers. dch. Schwefels. *ders* 2132; im Nierengewebe, quant. Best. *Gottwalt* 2239; *Danilewsky* 2402.
Ekabor, Ident. mit Scandium *Nilson* 1442.
Elektrischer Strom, Anw. in der analyt. Chemie *C. Luckow* 440.
Elektrolyse organ. Subst. *Habermann* 2081.
Elektrolytische Metallbest. *E. F. Smith* 751.
Elemente, gegenseitige Bindung univalenter — *Beketoff* 2405.
Ellags., Verh. geg. nasc. Wasserstoff *Cobenzl* 2233.
Emetin, Darst., Eig., Salze *Podwyssotzky* 1997.
Epichlorhydrin, Const., Einw. von Phosphortrichlorid, v. Natrium *Hanriot* 202; Einw. von Brom *E. Grimaux* u. *P. Adam* 927.
Erbin, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Erbiumammoniumsulfat, Zus., Eig. *Clève* 1973.
Erbiumformiat, Zus., Eig. *ders.* 1973.
Erbiumkaliumsulfat, Zus., Eig. *ders.* 1973.
Erbiumnitrat, Zus., Eig. *ders.* 1973.
Erbiumoxalat, Zus., Eig. *ders.* 1973.
Erbiumoxyd, Eig. *ders.* 1973.
Erbiumplatocyanat, Zus., Eig. *ders.* 1974.
Erbiumselenat, Zus., Eig. *ders.* 1973.
Erbiumsulfat, Zus., Eig., *ders.* 1973; spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1462.
Erde, essbare, Zus. *E. G. Love* 1020.
Erden, alkalische, Verh. geg. Schwefligsäure *K. Birnbaum* u. *C. Wittich* 651.
Erwiderung auf Hrn. *W. Hempel's* Abwehr *v. Meyer* 1487.
Erythrit, Aetherificationsgrenze *Menschutkin* 1814.
Erythrodextrin, Eig., Zus. *Musculus* u. *Meyer* 2239.
Essig, Unters. auf freie Schwefels. *Casali* 2439.
Essigsäure, Bild. *A. Cahours* und *E. Demarçay* 428; Einw. v. Brom *C. Heil* u. *F. Urech* 531; auf Mineralien *H. C. Bolton* 726; der Chloride von Titan, Zinn und Antimon *A. Bertrand* 926; Trenng. v. Ameisens. *Plöchl* 1646; (Eisessig) Verh. geg. Zinkstaub *Jahn* 2109.
Essigsäthyläther, continuirl. Darst., Verh. zu Chlorcalcium *Pabst* 1240.
Essigsäthylester, Bromirung, Substitutionsgeschwindigkeit *Urech* 1690.
Essigsaethyläther, Verh. gegen Zinkstaub *Jahn* 2114.
Essigsanhydrid, Einw. d. Chloride v. Titan, Zinn u. Antimon *A. Bertrand* 926; Bromirg., Substitutionsgeschwindigkeit *Urech* 1687; Zers. dch. Zinkstaub *Jahn* 2113.
Essigs. Baryum, Doppelsalz m. propions. Ba, Darst. *Fitz* 1315; mit *i*-butters. Ba, Zus., Anal., Krystf. *ders.* 1316.
Essigsaurer Benzhydroläther aus Diphenylbrommethan *Friedel* u. *Balsohn* 1242.
Essigsaures Blei, Doppelsalz mit ameisens. Blei, Darst. *Plöchl* 1645. (basisches) Darst., Eig., Anal. *Plöchl* 1647.
Essigsaures Calcium, Doppelsalz mit Calciumchlorid *Fitz* 1315.
Essigs. kresyläther, Verh. geg. Natrium *Perkin jun.* u. *Hodgkinson* 1869.
Essigsäureglycerinäther, Darst. *H. Schmidt* 430.
Essigsaures Natrium, Doppelsalz, mit ameisens. Natrium, Zus., Anal. *Fitz* 1315.

Essigs.phenyläther, Einw. von Natrium *Perkin jun.* u. *Hodgkinson* 1869.
Essigsulfos. Kalium, saures, Darstell., Eig., Anal. *Andreasch* 1425.
Eucalyptus rostrata, Anal.; — globulus, Anal. *Smith* 1487; modificirtes Chlorophyll aus *Schunk* 1881.
Eugenol, Einw. von Chloressigsäure *L. Saarbach* 776.
Euxenit, Verarbeit. auf Ytterbium *Nilson* 1431.
Explosionsofen *L. v. Babo* 1219.
Explosivstoffe, Zers. *Sarrau* und *Vieille* 1369.
Extraktionsapparat *C. Scheibler* 337; *L. Medicus* 1041.

F.

Farbstoff aus der Base $C_{20}H_{32}N_2$, Darst., Eig., Salze (essigs., pikrins., salzs.) *J. Ziegler* 788.
Farbstoffe, Auffindung im Wein *Dupré* 2004.
Fehling'sche Lös. als qualitatives Reagens auf Zucker *Müller* u. *Hagen* 2096.
Feigenbaum, Geh. an verdauendem Ferment im Milchsaft *Bouchut* 1880.
Ferment, Bild. bei der Brodbereit. *Scheurer-Kestner* 823.
Fermente, Verh. im Thierkörper *J. Bechamp* u. *E. Baltus* 823.
Fermentwirkung, Wärmetönung *Nägeli* 2089.
Fermentzucker *Musculus* und *von Mehring* 824.
Ferrisulfat, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1462.
Ferrocyanwasserstoffsaures Dimethylanilin, saures, Eig. *Eisenberg* 2420; neutrales *ders.* 2421.
Ferrocyanwasserstoffsaures *m*-Toluidin, *o*-Toluidin u. Xylidin *Eisenberg* 2421.
Fettbildung bei niederen Pilzen *C. v. Nägeli* u. *O. Löw* 439.
Fett, Bild. aus Eiweiss *N. Sieber* 779; Bild. *A. Funaro* 824; Best. u. Nachweis in käufl. Oelen *Remont* 1367; Verseifung *van der Becke* 1759.
Fetterbse, chines., s. Soja hispida.
Fettsäuren, Dest. mit Dampf *A. Cahours* u. *E. Demarçai* 428; Best. u. Nachweis in käufl. Oelen *Remont* 1367; (ungesättigte), Phosphorescenz *Bronisl. Radziszewsky* 1742; in der Galle, Verh geg. Taurochols. und Chols. *Latschinoff* 1913.
Fettsäurereihe, Substitutionsgeschwindigkeit des Broms *C. Hell* u. *F. Urech* 531.
Fibrin, Pankreasverdauung *J. Ossikovsky* 326.
Fibrinogen, Verh. *Hammarsten* 2091.
Flavescin, Indicator *Lux* 2243.
Flavopurpurin, Erk. neben Alizarin u. Isopurpurin *E. Schunck* und *H. Römer* 41.
Fledermäuse, Kupfergehalt ders. u. ihrer Exkremente *M. Giunti* 204.
Flüssigkeiten, Best. des spec. Gewichts *H. Sommerkorn* 143.
Fluoranthen, Reindarst., Dampfd., Oxyd. *R. Fittig* u. *H. Liepmann* 437.
Fluoranthenchinon, Bild., Eig. *R. Fittig* u. *H. Liepmann* 437.
Fluorensäure, Bild., Eig., Oxyd., Dest. mit Kalk, Aethyläther, Salze (Baryum, Calcium) *dies.* 437.
Fluorescenz in der Anthracenreihe *C. Liebermann* 913.
Fluoride, Verh. gegen Sauerstoff *Schulze* 1239.
Fluorverbindungen des Urans *Ditte* 1977.
Fluorwasserstoffuranhexafluorid, Darst., Eig., Zers. *ders.* 1977.
Fluoxyhypovanadsaures Ammonium, Eig. *H. Baker* 1136.
Fluoxyvanadsaures Ammonium, Eig. *ders.* 1135.
Fluoxyvanadsaures Kalium, Eig. *ders.* 1135.

Fluoxyvanadsaures Zink, Eig. *ders.* 1136.
Flusswasser, Einfluss der Fische, niederer Organismen u. Luft, Geh. an Mineralstoffen im Winter und Sommer *Warington* 1366; Besch., Reinig. *Tidy* 1484.
Fötus, Fäulnissprodukte *Demant* 2002.
Forges-les-Eaux, Zus. des Mineralwassers *A. Houzeau* 1145.
Formobromanilid, Darstell., Eig., Zus., Kryst. best. *M. Dennstedt* 234.
Formyl-p-amidodiphenyl, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Phosphors.-anhydrid *Zimmermann* 1968.
Fruchtsäfte, Verh. geg. Reag. *F. v. Lepel* 442; Nachw. von Salicyls. *L. Weigert* 442.
Fuchsin s. Rosanilin, Nachweis im Wein *König* 2263.
Fünffachschwefelnatrium, Darst, Zers. in Vierfachschwefelnatrium, Verh. an der Luft *Jones* 1500.
Fumarsäure, Uebf. in Traubens. dch. Oxyd. *Kekulé* u. *Anschütz* 2150; Entst. aus Chloräthenyltricarbons.-ester *Bischoff* 2163; a. Dibrombernsteins. durch Redukt. in sauren Medien *Ossipoff* 2403.
Fumarsaures Silber, Verh. gegen Jod *Birnbaum* u. *Gaier* 1271.
Fumarsäureanhydrid, Bildungsversuch *Markownikoff* 1845.
Furfuracrylsäurealdehyd, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Silberoxyd *Schmidt* 2342.
Furfuran, Vork. *A. Atterberg* 879.
Furfurol, Uebf. in Farbbasen *H. Schiff* 820; 931; Uebf. in Furoïn *E. Fischer* 1334; Verh. geg. Aldehyd *Schmidt* 2340.
Furil, Darst. aus Furoïn dch. Alkalien, Zus., Anal., Zers. dch. Alkali, Verh. geg. Brom *E. Fischer* 1337.
Furildibromid, Darst., Eig., Zus., Anal. *ders.* 1338.
Furiloktobromid, Darst. aus Furoïn, Eig., Zus., Anal., Verh. b. Erhitzen *ders.* 1338.
Furoïn, Darst. aus Furfurol, Eig., Zus., Anal., Verh. geg. Red., geg. Essigs.anhydrid, gegen Alkali *ders.* 1335.
Fuselöl, Nachw. i. Alkohol *Jorissen* 2439.
Futterpflanzen, Chlorgehalt *Nolte* 197.

G.

Gährung, Einfluss des Sauerstoffs u. v. weinsaurem Kalinatron *A. Mayer* 1163; (alkoholische) Ausbleiben b. Zugabe v. filtrirtem Bierhefenwasser zu Zucker *Cochin* 1879; (alkoholische) Bemerkung *Berthelot* 1879; (alkoholische) beschleunigte *Boussingault* 1982.
Gallensäuren, Abwesenheit im Blut *Kufferath* 1033.
Galliumoxyd, spec. Gewicht, spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Galliumsulfat, spec. Wärme, molek. Wärme *dies.* 1462.
Gallussäure, Bild., Verh. beim Ueberhitzen, Aethyläther *H. Schiff* 454; Dichte *H. Schröder* 1074.
Gardeniasäure, Darst., Eig., Red., Acetylirung *J. Stenhouse* u. *C. E. Groves* 575.
Gardenin, Zus., Oxyd. *dies.* 575.
Gasdichte, Verhältniss zum Molekulargew. *A. Naumann* 468.
Gase, Dichte bei hohen Temp. *J. M. Crafts* 776; App. zur Verflüssigung *H. Schulze* 44; im Aluminium und Magnesium *Dumas* 1369.
Gasgebläselampe *J. Schober* 1041.
Gelose, Eig. *H. Morin* 1141; Zus., Verh. geg. Wasser, geg. Erhitzen, geg. Schwefels. *Porumbaru* 1362.
Georgina, Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. v. Lepel* 766.
Gerbsäure, Einw. von Schwefelwasserstoff *H. Schiff* 454, *C. Schiap-*

parelli 456; Vork. im Sumachlaub *H. Macagno* 578.

Gerste, Verh. d. keimenden *Day* 2092.

Geschwindigkeit d. Reaktionen *B. Pawlewski* 334; *C. Hell* u. *F. Urech* 531.

Getreide, amerikanisches, Unters. *Goessmann* 1889.

Getreidemehl, Anwesenheit d. Kornrade *A. Petermann* 829.

Gewebe, (thierisches), Urs. der sauren Reaktion *Ekunina* 1481.

Gewicht, specif., Neue Method. zur Best. *H. Sommerkorn* 143; molekulares, Verhältn. zu d. spec. Gew. im flüss. Zustande *Thorpe* 1477; spec. der Sulfate von Be, Al, Sc, Cr, Fe, Y, In, La, Ce, Di, Er, Yb *Nilson* u. *Pettersson* 1462; spec. von Berylleerde, Thonerde, Saphir, Chrysoberyll, Scandin, Galliumoxyd, Yttererde, Indiumoxyd, Erbin, Ytterbin, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Cerbioxyd, Thonerde *dies.* 1461; specifisches, permanenter Gase, Best. *V. Meyer* 2019.

Gleichgewicht, chemisches *Pattison Muir* 1478.

p-Globulin, Best. im Blut *Fredericq* 2440.

Globulinsubstanzen, Vork. in den Kartoffelknollen *P. Zöller* 1064.

Glucinsaures Calcium, Bild., Eig. *Peligot* 196.

Gluconsäure, Entst. aus Traubenzucker durch Milchs.ferment, Salze des NH_3, Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Ca, Pb *Boutroux* 1880.

Glucose, Milchs.gährung bei Gegenwart v. Harn *Cazeneuve* 1880; angebl. Synth. *Valente* 2431; Best. im Harn *Battandier* 1884; s. a. Traubenzucker; s. a. Dextrose.

Glycerin, Umw. in normalen Propylalkohol *A. Fitz* 36; Einw. von Eisessig *H. Schmidt* 430; von Nitrobenzol, Anilin u. Schwefels. *W. Könnigs* 912; Best. im Wein *H. Raynaud* 940; Uebf. in norm. Butylalkohol (norm. Propylalkohol) *Fitz* 1311; Best. im Wein *Reynaud* 1370; Lösungsmittel für Stärke *Zulkowsky* 1395; Gehaltsbest. *Lenz* 1758; Aetherificationsgrenzen *Menschutkin* 1814; Einw. von Natrium *Fernbach* 1983; quant. Best. *Morawsky* 2439; der vierten Kohlenstoffreihe, Versuche *Markownikoff* 1843; der sechsten Kohlenstoffreihe *ders.* 1842.

Glycerinphosphorsäure, Vork. im Harn *Sotnitschewsky* 1143.

Glycerinsäure, Bild., Eig., Zus., Salze (Baryum, Calcium, Silber) *P. Melikoff* 273; *Hell* u. *Hermanns* 1721; Bild. *E. Erlenmeyer* u. *Kinkelin* 459; Entst. aus Dichlormilchs. dch. Baryt *Grimaux* u. *Adam* 1864.

Glycerins. Kalk, Uebf. in Ameisens. dch. Spaltpilzgährung *Fitz* 1312.

Glyceroditartersäure *Clarke* und *Stallo* 1795; Const. *dies.* 1795.

Glycidsäure, Bild., Eig., Const. *E. Erlenmeyer* u. *F. Kinkelin*, Kryst.-best. *K. Haushofer* 1077; Const., Einw. v. Brom- u. Chlorwasserstoff *P. Melikoff* 956; Auftr. bei Darst. v. Amidomilchs. aus α-Chlormilchsäureäther *ders.* 1265; Uebf. in Amidomilchs. *ders.* 1265.

Glycocoll, Verh. im Organismus *E. Salkowski* 778; Einw. von Phenylcyanamid *F. Berger* 992.

Glycogen bei Infusorien *A. Certes* 578; Einw. von Ferment *Musculus* u. *von Mehring* 823.

Glycole, Isomerieeinfluss auf Essigs.-ätherbildung *Menschutkin* 1812.

Glycolsäure, Bild., Eig. *G. C. Thomson* 428; Darst. aus Zucker *Kiliani* 2424.

Glycolylphenylguanidin, Darst., Eig., Zus. *F. Berger* 992.

Glycose p. e. s. Dextrose.

Glycosamin, Darst., Eig., Zus., Red., Salze *G. Ledderhose* 821.
Glycyrretin, Darst. aus Glycyrrhizin, Verh. geg. Kali, Zus., Uebf. in Diacetylglycyrretin, Nitroglycyrretin, Tetrabromglycyrretin *Habermann* 1362.
Glycyrrhizin, Uebf. in Glycyrretin u. Parazuckers. durch Säuren *ders.* 1362.
Glycyrrhizinbitter, Darst. *ders.* 1364.
Glyoxylsäure, Verh. geg. Kaliumhydroxyd *Böttinger* 1931.
Gold, Einw. von Ozon *A. Volta* 203; Strahlen dess., Reinig. *A. D. van Riemsdyk* 936; Molekularzustand dch. Ueberschmelzung *Riemsdyk* 1365.
Granat, grüner, von Val Malenco, Analyse *Cossa* 2413.
Gratwurzelrinde, Bestandtheile *C. Tanret* 1031.
Grosslüderer Mineralquelle, Analyse *E. Reichardt* 825.
Grubengas s. Methan.
Guajacharz, Anw. zur Prüf. von Blutflecken *Vitali* 1887; Verh. geg. Zink *Bötsch* 2234; Verarb. auf Pyroguajacharz *Wiesner* 2234.
Guajen, Entst., Eig., Uebf. in Chinon *ders.* 2234.
Guajenchinon, Darst., Eig. *ders.* 2235.
Guanidin, Bild. *F. Lossen* 935; kohlensaures, Dichte *H. Schröder* 1072.
Guanin, Verbindung mit Pikrinsäure, chroms. Kalium u. Ferrocyankalium, Unterscheidg. v. Xanthin u. Sarkin *Capranica* 1752.
Guano von Curacao, Vork. von Jod *H. Steffens* 443.
Guanyldiphenylguanidin, Darst. aus Guanylphenylsulfoharnstoff, Eig., Anal., salpeters. Salz (Eig., Anal.) *Bamberger* 1584.
Guanylphenylguanidin, Darst. aus Guanylphenylthiocarbamid, -Sulfat (Anal.) *ders.* 1583.
Guanylphenylthiocarbamid, Darst. aus Guanidincarbonat und Phenylsenföl, Eig., Krystfm., Anal., Chlorhydrat, Pikrat, Oxalat, Sulfat, Verh. geg. Salze. *ders.* 1581; Entschwefig. dch. Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Uebf. in Guanylphenylguanidin *ders.* 1582.
Guanylthioharnstoff, Bezeichnung *ders.* 1580.
Gummi, Einspritzung in die Venen *Moutard-Martin* u. *Richet* 576.
Gummilack, aus Arizona u. Californien, s. Arizonastocklack.
Gusseisen, Einw. von Aetznatron *H. Brunck* u. *C. Grübe* 725.

H.

Hämoglobin, Krystallinisches *Hüfner* 2001; Vork. i. wasserführ. System e. Echinoderma d. Ophiactis virens *Foettinger* 2435; Molekulargewicht *Hüfner* 2435.
Halbrotation, d. wasserfreien Milchzuckers *Schmoeger* 1917.
Halogene, Nachw. in organ. Substanzen in Gegenw. von Schwefel u. Stickstoff *P. Spica* 205; gegenseitiger Austausch *Berthelot* 1858; Best. in Chloraten, Bromaten u. Jodaten *Fleissner* 2093.
Halogenverbindungen, Bildungswärme *Berthelot* 1131.
Hanf, ätherisches Oel *Valente* 2431.
Harn, Bestandth. *E. Baumann* 279; Neugeborener, Zus. *H. Senator* 438; Ammoniakausscheidung *C. Gähtgens* 438; Ausscheidungen, *C. Richet* u. *Moutard-Martin* 576; Geh. an Urobilin *E. Salkowski* 823; Best. kleinster Mengen von As, Pb, Cu u. s. w. im — *Reichardt* 2094; Auffindg. von Phosphor im — *Selmi* 2094; Unters. auf Zucker, veränderte Methode *Carnelutti* und *Valente* 2440; Best. der Chloride

Habel u. *Fernholz* 2441; Best. d. schwefels. *E. Salkowsky* 2442.
Harne, rechtsdrehende zuckerfreie *Borntträger* 2096.
Harnsäure, Dichte *H. Schröder* 1072.
Harnstoff, Best. *E. Salkowski* 778, *E. Pflüger* 780, *A. Fauconier* 1038, *Jay* 1039; Verb. mit Goldchlorid *W. Heintz* 1137; Bild. *M. Nencki* 1143; Best. *C. Méhu* 1146; Veründ. bei Phosphorvergift. *Thibaut* 1481; Einw. v. Resorcin, Entst. v. Cyanursäuredioxyphenylenäther *Birnbaum* u. *Gurie* 1618; Einw. auf Benzolsulfochlorid u. auf α-Naphtylsulfochlorid *Elander* 1989; Best., Einfluss der Glycose *Jay* 1885; Gehalt der Muskeln *Demant* 2237; Titration *Pflüger* 2442; Ausscheidung beim Menschen unter verschieden. Beding. *H. Oppenheim* 2436; Bildung im thier. Organismus; aus carbamins. Ammoniak durch elektr. Strom *Drechsel* 2436; Best., vergl. *Cazeneuve* 1880; durch ammoniak. Fehling.lös. *Battandier* 1884.
Harz, $C_2H_{21}O_6$ aus Polisanderholz, Darst., Eig. *A. Terreil* u. *A. Wolff* 1142; Best. u. Nachweis in käufl. Oelen *Remont* 1367.
Harzessenz, Zerlegung dch. Dest. in *i*-Butylaldehyd, Terpen, Heptan(?) *Tilden* 1604; Reinigung dch. Schwefels., Verarb. auf *α-m-i*-Cymolsulfos. u. auf Toluol *Kelbe* 1829.
Harzöl, Verseifung *W. Kelbe* 888; Nachweis u. Best. in käufl. Oelen *Remont* 1367; Untersuchungsrecht, Erwiderung *Kelbe* 1827; Reinigung *ders.* 1829.
Hauyn, Bezieh. zum Ultraminblau *Heumann* 1740.
Heidelbeeren, Farbstoff *A. Andrée* 582.
Hefennuclein, s. Nuclein.
Heptan, a. amerik. Petroleum, Anal. *Beilstein* u. *Kurbatow* 2028.
Hepten, Darst. a. Colophonium, Eig., Uebf. in Dihepten *Renard* 2000.
Heptylacetessigäther, Bild., Eig., Einw. von Kalilauge *F. Jourdan* 434; Darst., Siedp. *Venable* 1651.
Heptylbromid, (secundär), Darst. aus Abiëtin, Eig., Anal., Verh. geg. Natriumäthylat *Venable* 1650.
Heptylessigsäure, Darst. aus Heptylmalons., Eig., Baryumsalz *ders.* 1652.
Heptyljodid, Darst. aus Abiëten, Eig., Anal. *ders.* 1650.
Heptylmalonsäure, Darst., Eig., Salze des Ag, Ba, Ag *ders.* 1651.
Heptylmalonsäureäther, Darst., Siedep. *ders.* 1651.
Hexamidooxyhomofluorescein, Darst., Eig., Zus. *H. Schwarz* 565.
Hexabromhomoeosin, Darst., Eig., Zus., Natriumsalz *ders.* 554.
Hexabromphenol, Bild., Eig. *Benedikt* 2084.
Hexabromresorcin, Darstell., Eig. *ders.* 2084.
Hexachlorbenzol, Verhalt. gegen Wasser u. geg. Silberoxyd *Leeds* u. *Everhart* 1870.
Hexachlorcarbazol, Darst., Eig., Einw. von Antimonpentachlorid *C. Grübe* 1025.
Hexahydroäthylpyridin, Entst. aus Aethylpyridin, Verb. mit Jodäthyl *Wischnegradsky* 2401.
Hexahydro-*p*-xylol, Darst. aus Bromcampher, Eig., Anal., Dampfd., Uebf. in Trinitro-*p*-xylol *R. Schiff* 1406.
Hexmethylbenzol, Bild. aus Xylidinchlorhydrat und Methylalkohol, Anal., Dampf., Verhalt. geg. Oxyd., geg. Brom *A. W. Hofmann* 1729; Synth., Uebf. in Mellithsäure *Friedel* u. *Crafts* 1990.
Hexanitrobromfluorescincyaninsäure, Darst., Eig., Zus., Kaliumsalz *H. Schwarz* 566.
Hexanitro-*p*-ditolylamin, (Au-

rantia), Darst. aus *p*-Ditolylnitrosamin, Eig., Anal. *Lehne* 1545.
Hexanitrooxyhomofluoresceïn, salpetersaures, Darst., Eig., Zus., Red., Verh. geg. Wasser, geg. Ammoniak, gegen Kaliumcyanid *H. Schwarz* 558.
Hexanitrooxyhomofluoresceïnhydrat, Darst., Eig., Zus., Salze (Kalium, Natrium, Silber) *ders.* 560.
Hexanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan, Darst., Eig., Zus. *J. Ziegler* 787.
γ-Hexaoxydiphenyl, Entst. aus Ellags., Uebf. in Acetylverb. *Cobenzl* 2233.
Hexerinsäure, Bild., Eig., Salze (Baryum, Calcium, Kupfer) *A. B. Howe* 432.
Hippursäure, Ausscheid. i. Fieber *T. Weyl* u. *B. v. Anrep* 1092, 1143.
Hippurs.-*i*-butyläther, Darstell., Eig. *Campani* u. *Bizzari* 1867.
Hippurs.(norm)-butyläther, Darstell., Eig. *ders.* 1867.
Hirschhorn, Zus. *Bléunard* 197.
Holmin, fehlende Reindarst. *M. Delafontaine* 570.
Holzgeist, Einfl. der Nebenbestandtheile auf d. Methylirung des Anilins *G. Krämer* und *M. Grodzky* 1005.
Holzöl, Bestandth. *A. Atterberg* 879.
Holzsubstanz, Einw. auf Salicylsäure *H. Kolbe* 1142; zerstörende Wirkung auf Salicyls. *ders.* 1759.
Homatropin, Darstell., Eig., Zus., Verh. zu. Reag., Salze (pikrinsaures, Golddoppel) *A. Ladenburg* 107; Schmp., Anal. *ders.* 1340; s. a. Oxytoluyltropeïn.
Homocinchonidin, Ident. mit Cinchonidin *Z. H. Skraup* 933.
Homofluoresceïn, Darst., Eig., Zus., Red., Oxyd., Einw. v. Reag., Salze *H. Schwarz* 543.
Homofluoresceïndiacetanhydrid, Darst., Eig., Zus. *ders.* 557.
o-Homo-*p*-oxybenzaldehyd, Acetylirung *Staats* 138; Einwirk. von Essigsäureanhydrid *P. Barbier* 435. 1023.
Homopyrrol, Vork. i. animal. Theer, Reindarst., Eig., Zus., Dampfd., Acetylirung *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 77.
o-Homosalicylaldehyd, Einw. v. Essigsäureanhydrid *P. Barbier* 435. 1023.
m-Homosalicylsäure, Entst. aus Aldehydharz durch Kali *Ciamician* 1865.
Hopfenbitter, Gew. aus Hopfendrüsen, Zus., Zers. dch. Säuren in Lupuliretin, Lupulins. *Issleib* 1243.
Hopfenharz, Gew. a. Hopfendrüsen, Zus *ders.* 1243.
Hopfensorten, des südl. Europas, Tanningehalt *Cech* 2405.
Hühnerei, Zersetzungsprocess des faulenden *ders.* 2435.
Hyacynthe, Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. v. Lepel* 766.
Hydantoinsäure, Verh. im Organismus *E. Salkowski* 779.
Hydracrylsäure, Bild. *G. C. Thomson* 428.
Hydratropasäure, Oxyd. *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 374.
o-Hydrazinbenzoësäure, Darst. Eig., Zus., Anhydridbild, Verh. geg. Reag., salzs. Salz *E. Fischer* 679.
α-Hydrazo-*m*-benzoldisulfos., Darst., Salze d. K, Ba u. Pb, Uebf. in *m*-Benzoldisulfos. *v. Reiche* 1746.
p-Hydrazodiphenyl, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Salzs., Uebf. in Azoverb. *Zimmermann* 1961.
o-Hydrazo-*p*-toluolsulfosäure, Darst., Eig., Salze des K, Ba, Ca, Pb, Verh. gegen Chlorirung *Neale* 1747.
Hydroäthylcrotonsäure, Darst., Eig., Salze (Baryum, Calcium) *A. B. Howe* 431.
Hydrobenzamid, Uebf. in Diimido-

dinitril u. in Phenylamidoessigsäure *Plöchl* 2119.

Hydrobilirubin, *L. Disque* 577.

Hydrocamphen, Darst., Eig., *J. Kachler* u. *F. V. Spitzer* 615; Siedep., Schmp., Verh. gegen polar. Licht *dies.* 2236.

Hydrocarbostyril, Entst. aus *o*-Nitrohydrozimmts. dch. Reduktion *Gabriel* u. *Zimmermann* 1682.

Hydrochinon, Einwirk. von Brom *Sarauw* 209; Oxyd., Einw. von Propionsäureanhydrid *O. Hesse* 436; Einw. von Benzotrichlorid *O. Döbner* 613; Einw. von Chlorkohlensäureäther *G. Bender* 697.

Hydro-*p*-cumarsäure, Bild., Eig. *E.* u. *H. Salkowsky* 189; Vork. im Harn, Darst., Verh. im Organismus *E. Baumann* 279; aus Tyrosin dch. Fäulniss, Ident., Verh. geg. Kupferlös., Vork. im menschlichen Harn, Vork. im frischen Eiter, Verh. bei Fäulniss *ders* 1881.

Hydrocyanaldin, Bild., Eig. *S. C. Passavant* 428.

Hydrocyancarbodiphenylimid, Darst. aus Diphenylthioharnstoff, Eig. *Laubenheimer* 2155; Darst. aus Carbodiphenylimid *ders.* 2157; Zers dch. Salzs. *ders.* 2158.

Hydrogardeniasäure, Bild., Eig., Oxyd. *J. Stenhouse* u. *C. E. Groves* 576.

Hydromuconsäure, Ident. m. Allylmalons. *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 598.

Hydrooxycamphoronsäure, Bild., Ammoniumsalz *J. Kachler* 487.

Hydrophtalidinchlorid, Darst., Eig. *A. Baeyer* 1029.

Hydroschweflige Säure, Darst., Kritik. Bernthsen 2277; Best. ders. 2279 u. 2281.

Hydrosorbinsäure, Const., Aetherific. *N. Menschutkin* 162. 163; Einw. von Brom- und Jodwasserstoff *K. Stahl, L. Landsberg* u. *F. Engelhorn* 432.

Hydrotoluchinon, Bild., Eig., Zus. *C. Riedel* 126.

Hydroxybenzenylamidophenylmercaptan, Darst. aus Amidophenylmercaptan u. Salicylaldehyd, Eig., Chlorhydr. (Pt-Salz), Darst. aus Phenylsalicylamid und Schwefel, Zers. durch Kali *A. W. Hofmann* 1237.

Hydroxy-*i*-butylessigsäure, Bild., Eig. *M. Conrad* und *C. A. Bischoff* 600.

Hydroxylamin, Darst., Oxyd. *G. Bertoni* 206.

Hydroxylchinon, Darst., Eig., Zus., Oxyd. *R. Nietzki* 472.

Hydroxylirung dch. direkte Oxydation *R. Meyer* u. *Baur* 1495.

Hydroxyvaleriansäuren, *W. von Miller* 572.

Hydroxy-*i*-valeronitril, Bild., *A. Lipp* 905.

Hydrozimmtsäure, Aetherific. *N. Menschutkin* 162; Darst. *Gabriel* u. *Zimmermann* 1680; *Conrad* und *Bischof* 2080.

Hypoxanthin, Bild., Verh. *E. Drechsel* 240.

Hyoscin, Eig., Ident. mit Tropin, Platindoppelsalz *A. Ladenburg* 607; Kryst. best. *Bodewig* 607; Gew., Eig., Zus., Salze (pikrins., Gold- u. Platindoppel) *A. Ladenburg* 255; Reinig., Goldsalz, (Anal. Krystallis.) Pikrat, Zers. in Tropas. (Anal.) u. Pseudotropin *ders.* 1551; isomer. m. Atropin u. Hyoscyamin *ders.* 1553; Verh. geg. Kaliumquecksilberjodid, Quecksilberjodid, Jodlösung, Ferrocyankalium *ders.* 1554.

Hyoscinsäure, Darst., Eig., *ders.* 110; Darst. Eig., Ident. mit Tropasäure *ders.* 254.

Hyoscyamin, Reindarst., Zus., Isom. mit Atropin, Einw. von Baryt., Golddoppelsalz *ders.* 109; Eig.,

Einw. von Baryt, Ident. m. Duboisin *ders.* 254; Ident. mit Daturin und Duboisin *A. Ladenburg* u. *G. Meyer* 380; Umw. in Atropin, Ident. mit Daturin *A. Ladenburg* 607; Vork. in Datura stramonium, Ident. mit d. leichten Atropin und Duboisin *ders.* 909.

Hyoscyamus, Alkaloide *ders.* 909. 1137.

Hypochlorin, Vork., Eig. *Pringsheim* 578.

Hypoxanthin aus Eiweisskörpern, Nichtexistenz in frischem Blute, Verhinderung d. Fällung dch. Pepton *G. Salomon* 1160.

I.

Idialin, Darst., Eig., Zus., Red., Oxyd., Einw. von Salpetersäure, v. Brom, von Schwefelsäure *G. Goldschmiedt* 929.

Idryl, Verh. geg. Chlor, Wasserstoff, Schwefels., Uebf. in Idrylcarbons. *ders.* 1876.

Igasurin, Zus. *W. A. Stenhouse* 1032.

Imidopropionsäure, Bild., Eig., Const. Salze (Baryum-, Calcium-) *S. C. Passavant* 429.

Imidopropionitril, Bild., Eig., Einw. von Salzsäure *S. C. Passavant* 428.

Imido-*i*-valeronitril, Bild., Einw. von Ammoniak *A. Lipp* 906.

Inanition, Respiration in der — *Finkler* 2432.

Indicator, Flavescin *Lux* 2243.

Indigo, Verh. im Thierkörper *E. Baumann* u. *F. Tiemann* 408; Uebf. in Skatol *Baeyer* 2339; Best. mit Hydrosulfitlös. Versuche *Bernthsen* u. *Drews* 2283.

Indigoblau, Darst. aus *o*-Nitrophenylpropiols. *Baeyer* 2260; aus *o*-Nitrophenylpropiols.dibromid *ders.* 2260.

Indigoweiss, Verh. zu Reag. *E. Baumann* u. *F. Tiemann* 408.

Indigweissschwefelsäure, Kaliumsalz, Darst., Eig. *dies.* 408.

Indiumoxyd, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.

Indiumsulfat, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *dies.* 1462.

Indol, Bild *C. Gräbe* u. *H. Caro* 100.

i-Indol, Darst., Eig., Dampfd. *W. Städel* u. *F. Kleinschmidt* 836.

Indolin, Entst. aus Flavindin, Uebf. in Dichlorindolin, Dinitroindolin, Indolindisulfos. *Giraud* 1750.

Indoxylschwefelsaures Kalium, Darst., Eig. *E. Baumann* u. *F. Tiemann* 408.

Infusorien, Geh. an Glycogen *A. Certes* 578.

Inulin, Darst., Drehungsverm. Anal., Uebf in Levulose, Verh. geg. Salpeters., Brom u. Silberoxyd, Baryt *Kiliani* 2426.

Invertirung von Rohrzucker durch Salze., Geschwindigkeit bei gewöhnl. Temperatur *Urech* 1696.

Invertzucker, Verh. zu alkal. Kupfer- u. Quecksilberlösungen *F. Soxhlet* 826; Bild. *U. Gayon* 933; *P. Horsin-Déon* 934; Drehungsgrösse *v. Lippmann* 1824; Umkehrung der Rotationsrichtung dch. Temperaturverschiedenheiten u. durch Alkohol *Landolt* 2334.

Isatin, Darst. aus *o*-Nitropropiols. *Baeyer* 2259.

Isatindiamid, Uebf. in Monamidoisatin *v. Sommaruga* 2235.

Iserit, Vork., Zus. *J. V. Janovsky* 139.

Isomere Kohlenwasserstoffe, Const. *J. Thomsen* 1388.

Isomere Flüssigkeiten, Constitution *Brühl* 1520.

Isomerie d. Alkohole u. Säuren, Einfluss auf Bild. der zusammenges. Aether *Menschutkin* 2414.

Isomorphismus *H. Baker* 1130.

Isothiamide; Darst. *O. Wallach* 527.

Isoverbindungen, s. a. Verb. selbst.
Isophtalophenon, Darst., Eig., Const., Umsetz. *E. Ador* 320. 1023.
Isophtalsäure aus Cymol des leicht. Harzöls *W. Kelbe* 1159; Ueberf. in isom. Nitroisophtals. *Br. Beyer* 2236; Entst. aus Aldehydharz durch Salpeters. *Ciamician* 1865.
Isophtalsanhydrid, Bild.versuche *Markownikoff* 1845.
Isophtalsulfosäure, Bild. *J. Remsen* 347; *O. Jacobsen* 703; (Darst., Eig., Kalischmelze, Salze (Baryum-, Blei-, Kalium-) *K. Heine* 491); Darst., Eig., Salze (Baryum-, Blei-, Eisen-, Kalium-, Kupfer-, Natrium-, Quecksilber-) *H. Lönnies* 703.
Isophtalylamid, Entst., Eig., Uebf. in Dicyanbenzol *Br. Beyer* 2236.
Itaconsäure, Dichte *H. Schröder* 1072; Ueberf. in -anhydrid durch C_2H_3OCl *Anschütz* 1539.
Itaconsanhydrid *ders.* 1539; Darst. aus Itacons. dch. C_2H_3OCl, Eig. *ders.* 1539; Destillationsprodukt d. Citronens. *ders.* 1541; Bild. aus itacons. Silber durch Acetylchlorid *Markownikoff* 1844.

J.

Jaborandiblätter, Alkaloide aus — *Harnack* u. *Meyer* 1997.
Jaborin, Darst., Eig. *dies.* 1997.
Jalapaharze, Zerlegung *Stevenson* 1998.
Jalapin, Darst., Eig. *ders.* 1998.
Jod, Verh. in hoher Temp., Dampfd. *V. Meyer* 394. 401; *ders.* und *C. Meyer* 403; Best. neben Chlor und Brom *G. Vortmann* 325; Erk. und Best. neben Chlor und Brom *E. Donath* 442; Vork. *H. Steffens* 443; Dampfd. *F. Meier* u. *J. M. Crafts* 851; *V. Meyer* 1010; *J. M. Crafts* u. *F. Meier* 1018; *V. Meyer* 1103; Dissociation des Dampfes *A. Naumann* 1050; Dampfd. *Troost* 1973; Einäscherung -enth. Meerpflanzen *Tiercelin* 1488; Dichte in hoher Temperatur, Bemerkg. *V. Meyer* 1723; Darst. aus Varecsäften dch. Dialyse *Pellieux* u. *Allary* 1979.
Jodäthyläthylcinchonin, s. Aethylcinchonin.
Jodäthylcinchonin, s. Cinchoninjodäthyl.
Jodalkyle, Verh. geg. Quecksilberäthyl *Suida* 2233.
Jodallylalkohol, Bild., Eig. *H. Hübner* u. *E. Lellmann* 460.
Jodbenzol, Bild. *W. H. Greene* 435.
Jodcapronsäure, Bild., Eig., Red. *K. Stahl, L. Landsberg* u. *F. Engelhorn* 432.
Jodessigsäureäthyläther, Einw. von Aethyljodid *L. Aronstein* und *J. M. A. Kramps* 489.
Jodide, Zers. bei höherer Temp. *V. Merz* u. *W. Weith* 721; Verh. der — Metalle gegen Sauerstoff *Schulze* 1239; Zers. dch. Säuren *Leeds* 1974.
Jodmethyl, Verh. geg. Methylamin, Entst. v. Tetramethylammoniumsalz *Duvillier* u. *Buisine* 1744.
Jodmethylhydrat, Darst., Zus. *de Forcrand* 1744.
Jodmethylmethylcinchonin, s. Methylcinchonin.
Jodobernsteinsäure, Darst., Einw. auf Resorcin *J. Rosicki* 208.
Jodoform als Mittel zum Nachw. v. Aceton im Methylalkohol *G. Krämer* 1000; Verh. geg. Quecksilberäthyl *Suida* 2233.
Jod-β-Orcin, Darst., Eig. *Stenhouse* u. *Groves* 1749.
Jodphosphonium, Verhalt. gegen Benzalchlorid *Fleissner* 1665.
β-Jodpropionsäure, Umw. in Acryl- u. Hydracryls. *G. C. Thomsen* 428.
Jodwasserstoffsäure, Aetherifikationsgeschwindigkeit *Villiers* 1743; Darst. aus Jod u. Colophen *Etard* u. *Moissan* 1862; Verh. geg. Phosphor *Damoiseau* 2410.
Jute, Anal., Verh. *Bevan* u. *Cross* 1998.

K.

Kältemischung, aus wasserhaltigem Salz u. Säure, Ursache; aus zwei krystallisirten Salzen *Ditte* 1353.

Kaffee, Röstprodukte *Bernheimer* 2082.

Kaffeeöl, Ausbeute *Cech* 2236.

Kalisalze des Handels, Methode zur Anal. *Corenwinder* u. *Contamine* 195.

Kalisalzbergwerke, Stassfurter, Bild. v. Wasserstoff *Precht* 2326.

Kalium, Gehalt an Kaliumsulfid *H. Schiff* 205; Vers. zur Bestimm. d. Dampfd., Einw. auf Platin u. Silber *V. Meyer* 391; Best. kleiner Mengen mit Platinchlorid *Morrell* 1886.

Kaliumaluminat in Lösung, Zus. *Prescott* 1739.

Kaliumboroduodeciwolframat, Darst., Zus., Krystallform 1239.

Kaliumchlorid, Beseitig. bei Mineralanalysen *F. Muck* 1035.

Kupferchromate, basische, Darst., Anal. *Rosenfeld* 1472.

Kaliumcyanat s. Cyans. Kalium.

Kaliumcyanid, Einw. v. übermangans. Kalium *L. Baudrimont* 927.

Kaliumferrocyanür, Nachw. nach dem Genuss *Bruneau* 2437.

Kaliumhydroxyd, Verb. mit Zinkoxyd in Lösg., Zus. *Prescott* 1739.

Kaliumjodid, Verh. geg. Schwefels. u. geg. Salzs. *Leeds* 1974.

Kaliumkupferchromat, Nichtexistenz *Rosenfeld* 1469.

Kaliumplatinbromid, Darst., Eig. *L. Pitkin* 568.

Kaliumplatinchlorbromide, Darstell., Eig. *ders.* 1860.

Kalk s. Calciumoxyd.

Kanitzerbrunnen, Anal. *Hulva* 2007.

Kartoffelknollen, Globulingehalt *P. Zöller* 1064.

Kartoffelstärke, Löslichmachung, Eig., Verh. geg. Kalk u. Baryt *Zulkowsky* 1395.

Keton, $C_{13}H_7NO$ a. Acridin, Bild., Eig. *C. Gräbe* u. *H. Caro* 103.

Kieselfluorwasserstoffs.hydrat (Kryst.), aus Fluorsilicium u. Fluss., Zus. *Kessler* 1353.

Kieselsäure, Abscheidung bei Anal. v. Kalksteinen, Eisenerzen u. s. w. *Rocholl* 1247.

Kindermehl, Zus. *N. Gerber* 442.

Kleber, Bild. *T. Weyl* u. *Bischoff* 367.

Knallquecksilber, Eig. *Berthelot* u. *Vieille* 1138.

Knochenkohle, Einwirk. auf reine Zuckerlös. *P. Casamajor* 583; Absorpt. v. Zucker *H. A. Mott* 1147; Wirkung b. Zuckerfabrikation *Pellet* 1885.

Kobalt, Trenn. v. Nickel *Deville* 195; quantit. Best. *C. Rössler* 579; elektrolytische Best. *Fresenius* u. *Bergmann* 1755.

Körper, $C_5S_7P_6H_6O_{12}$, aus dem rothen Körper, aus Phosphoniumjodid u. Schwefelkohlenstoff, Bild., Eig., Zus. *H. Jahn* 132. 614; aus Phosphoniumjodid u. Schwefelkohlenstoff, Bild., Eig., Einw. v. Wasser *ders.* 132. 614; $C_{14}H_{16}O_3$, Bild., Eigensch., Zus. *F. Landolph* 147; $C_{16}H_{18}O_3$ aus Anethol, Bild., Eig., Zus. *ders.* 147; $C_{16}H_{20}O_3$ a. Chloranethol, Bild., Eig., Zus. *ders.* 148; $C_5H_6N_2O_3$ aus Dimethylharnsäure, Bild., Eig., Zus. *C. F. Maberg* und *H. B. Hill* 740; $C_{16}H_{14}N_2$ aus Dicyanstilben, Darst., Eig., Zus. *C. L. Reimer* 747; $C_3H_4O_2N_2S + H_2O$ aus Sulfhydantoin, Darst., Eig., Zus. *J. M. A. Kramps* 788; $C_4H_8O_2N_4 + HCl$ aus Chloracetyl- und Thioharnstoff, Darst., Eig., Zus. *ders.* 790; $C_6H_{12}O_2N_4 + HCl$ aus Chloracetyldimethyl- und Thioharnstoff, Darstell., Eigensch., Zus. *ders.* 791; $C_{21}H_{17}ClN_2O_6$ aus Orcin, Darst., Eig., Zusammens. *S. Reymann* 809; $C_{28}H_{69}ON_6$ aus Isobutylaldehyd, Darst., Eig., Zus., trockne Destill.,

Einw. von Blausäure *A. Lipp* 905; $C_{10}H_{18}O_6$ aus Hopfenbitter *Issleib* 1244; $C_{10}H_{18}O_2$ Säure, aus Natriumamylat durch Kohlenoxyd, Siedep. *Geuther*, *Fröhlich* und *Loos* 1356; $C_{15}H_{30}O$, Keton, Entst. aus Natriumäthylat u. -valeriat durch Kohlenoxyd, Siedepunkt *dies.* 1357; $C_{23}H_{42}O$, Keton, Entst. aus Natriumäthylat und -valeriat durch Kohlenoxyd, Siedepunkt *dies.* 1357; $C_{27}H_{46}O$, Keton, Entst. aus Natriumäthylat u. valeriat dch. Kohlenoxyd, Siedepunkt *dies.* 1357; $C_{22}H_{20}BaO_6$ aus Campherkohlens., dch. Aetzbaryt *Kachler* u. *Spitzer* 1412; $C_{22}H_{31}NaO_6$ aus Campherkohlensäure durch Na *dies.* 1413; $C_{15}H_{11}N_3$ resp. $C_{15}H_{12}N_2$ aus Phtalimid durch Zinkstaub, Eig., Anal. *Gabriel* 1684; $C_{16}H_8O_3$ aus α-Naphtylenphenylenoxyd dch. Oxyd. *v. Arx* 1727; $C_6H_{11}NO_2$ a. kaukas. Petroleum *Beilstein* und *Kurbatow* 1820.

Kohlehydrate, Multipla im opt. Drehungsverm. *Th. Thomsen* 2168. 2264. 2266. 2269; Beziehung zw. Krystfrm. u. opt. Drehungsverm. *Scheibler* 2319.

Kohlengas, Verbrennungsprodukte *Wright* 1488.

Kohlenoxyd, Verh. zu Gemischen von Alkoholaten u. Salzen *A. Geuther* 323; Umw. in Ameisensäure *V. Merz* u. *J. Tibiriçà* 23; *A. Geuther* 323; *V. Merz* 594; Umw. in Ameisens., Verdrängung v. Wasserstoff *V. Merz* u. *W. Weith* 719; Bild. *H. Jahn* 983; Einw. auf die Natriumalkoholate *Geuther*, *Fröhlich* und *Loos* 1356.

Kohlenoxydhämoglobin, Verhalt. gegen oxyd. Mittel, Unterscb. von Sauerstoffhämoglobin *Weyl* u. *Anrep* 1294.

Kohlenoxydmethämoglobin *dies.* 1295.

Kohlenoxydvergiftung, Diagnose *dies.* 1296.

Kohlensäure, Dichte b. hoh. Temp. *J. M. Crafts* 776; Red. dch. Zinkstaub *H. Jahn* 985; Best. *E. Schrader* 1041; Gehalt der Luft, Constanz *Schlösing* 1762; Verb. m. Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Phosphortrichlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chlormethyl, Acetylen, Chlorwasserstoff, Brom, Campher unter Druck *Dewar* 1859.

Kohlensaure Salze, thermochem. Unters. *J. Thomsen* 570.

Kohlensäureäther, Verh. gemischter — geg. Phosphorpentachlorid *Geuther* 2418.

o-Kohlensäureäthyläther, Einw. von Anilin *G. Bender* 699.

o-Kohlens.-*i*-butyläther, Darst., Eig. *Geuther* 2419.

Kohlensäuremethyläther, Darst. aus Chlorkohlensäuremethyläther u. Bleioxyd, Eig., Anal., *Councler* 1697; Darst., Eig. *Schreiner* 2081.

o-Kohlens.propyläther, Darst., Eig. *Geuther* 2419.

Kohlenstoff, Bestimm. in Eisen u. Stahl *C. S. Justum* 441; *Spear Parker* 2006; numerischer Werth der 4 Valenzen des — im gasförm. Molekül *J. Thomsen* 1331; Best. in Ackererde *Warington* u. *Peake* 2096; Zust. im Stahl *Hogg* 2232; Best. in Steinkohlen *Tschirikoff* 2399.

Kohlenstoffchlorid, $C_{21}C_{36}$, Darstell., Eig., Einw. von Anilin *E. F. Smith* 33; Dichte *H. Schröder* 1070.

Kohlenstoffhexabromid, Einw. auf Petroleumkohlenwasserstoffe *G. Gustavson* 158.

Kohlenstoffsäuren, Synth. durch Einw. v. Kohlenoxyd auf d. Natriumalkoholate *Geuther*, *Fröhlich* und *Loos* 1356.

Kohlenwasserstoffe, isomere Const. *J. Thomsen* 1388; $C_{10}H_{16}$ aus animal. Theer, Darst., Eig., Zus., Oxyd.

H. Weidel und *G. Ciamician* 72; $C_{11}H_{18}$, aus animal. Theer, Darst., Eig., Zus., Dampfd., Oxyd. *dies.* 80; $C_{19}H_{36}$, Anzahl *F. Hermann* 792; $C_{13}H_{28}$, Anzahl *ders.* 792; $C_{20}H_{34}$ Bild., Eig., Zus. *E. A. Letts* 793; Anal. d. ger. Harzöls *Kelbe* 888; $C_{13}H_{10}$, Darstell. aus Sequoia gigantea (isomer zu Fluoren), Eig., Dampfd. *Lunge* u. *Steinkauler* 1656; Oxyd. der arom. — im Thierkörper *Nencki* u. *Giacosa* 2001.

Korksäuren (isom.), Bild., Eig., Aethyläther, Salze (Ammonium, Silber) *C. Hell* und *A. Mühlhäuser* 473. 479.

Korksäure, Oxydations-, Darst. aus Palmkernfett, Eig., Zus., Salze *F. Gantter* u. *C. Hell* 1165.

Korksäureäthylester, Darst., Sied. *dies.* 1170.

Kornrade, Anwesenheit der Samen im Getreidemehl *A. Petermann* 829.

Kreatin, Umw. in Aethylguanidin u. Methylamin im Harn *Schiffer* 1753.

Kreatinin, Eig. *E. Salkowski* 822.

Kreosol, Bild. aus Guajacharz durch Zink *Bötsch* 2234; Vork. im Harn *L. Brieger* 1143.

Kresole, Einw. von Benzotrichlorid *O. Döbner* 613.

Kresol (*o*-, *m*- u. *p*-), Einw. v. Chlorkohlens.äther *G. Bender* 699.

p-Kresol, Entst. bei Fäulniss aus Hydro-*p*-cumars. u. Tyrosin *Baumann* 1881.

o-Kresol, Verh. geg. Chinonchlorimid *A. Hirsch* 1909.

o-Kresolphtalein *G. Fraude* 1137.

Kresolsulfosäure, Einw. auf Diazobenzol *J. H. Stebbins* 574. 718.

o-Kresolsulfos., 1., 2., 5. Bild. aus *o*-Diazotoluolsulfos., Verhalten geg. Wasser, geg. Salpeters. *Nevile* und *Winther* 1946.

p-Kresolsulfos. (1., 3., 4.) Entst. aus *p*-Toluidinsulfos., Verhalt. geg. Wasser, geg. Salpeters. *dies.* 1948.

Kritischer Druck e. Stoffes, Defin. *L. Meyer* 1833; Veranschaulichung mittelst Quecksilberchlorid *Haas* 2203.

Kritische Temperatur e. Stoffes *L. Meyer* 1833.

Kryohydrate, Verh. geg. Wasser u. geg. Alkohol *Offer* 2076.

Krystallalbumin, Darstell., Eig. *Béchamp* 1482.

Krystallfibrinin, Darst., Eig. *Béchamp* 1482.

Krystalllinse, Eiweissstoffe der — *ders.* 1482.

Krystallwasser, spec. Vol. *T. E. Thorpe* 569.

Kuhharn; Gehalt an Phosphors. *Chevron* 2137.

Kupfer, Vorkommen in Fledermäusen, deren Exkrementen u. in ihnen zur Nahrg. dienenden Thieren *M. Giunti* 204; Trenn. von Cadmium u. Zink *C. C. Hutchinson* 581; Einw. von Schwefelwasserstoff *V. Merz* u. *W. Weith* 722; Werthbest. *A. Müller* 1014; Vork. in Pflanzen *Dieulafait* 1033; Nachw. *H. Endemann* u. *G. Prochazka* 1144; Best. mit Reflektionscuprimeter *Bayley* 1486; Diffusion u. Vork. im thier. Organismus *Bizio* 1881; Best. als Oxyd *Morrell* 1886; Best. mit Hydrosulfitlösung *Bernthsen* 2282.

Kupferantimoniat, Erglühen bei — *Allen* 2079.

Kupferchlorür, Bild.wärme *J. Thomsen* 138. 199; Lösungswärme, Bild.-wärme *Berthelot* 1858.

Kupferjodür, Bild.wärme *ders.* 1859.

Kupferoxydhydrat, Darst. *Fassbender* 1821.

Kupfer, schwefelsaures, Verh. beim Ueberhitzen mit Wasser *Merz* und *Weith* 210; Anal. des erh. Prod. *Steinmann* 210.

Kupferwasserstoff, Nichtbestehen *Berthelot* 199; Bestehen *Wurtz* 200.

Kyanäthin, Darst. aus Cyanäthyl

dch. Natrium, Eig., Salze *v. Meyer* 1985.
Kyanconiin, Darst., Eig. *ders.* 1987.
Kynurensäure, Einw. v. Brom, v. Salzsäure *L. Brieger* 823.

L.

Lactone, Const. *J. Bredt* 748; Darst., Eig. *R. Fittig, Messerschmidt* u. *Amthor* 955.
Lactons., Darst. *Kiliani* 2307.
Lactose, Verh. zu alkal. Kupfer- u. Quecksilberlösung *F. Soxhlet* 827; spec. Drehungsvermögen *Meissl* 1760; Milchs.gährung bei Gegenwart von Harn *Cazeneuve* 1880; Ident. mit Arabinose *Kiliani* 2304; Oxyd. zu Oxals. u. Glycols. dch. Silberoxyd *ders.* 2307.
Lanthan, Vork. im menschl. Körper *Cossa* 2414.
Lanthanoxyd, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Lanthansulfat, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *dies.* 1462.
Lapachosäure, Krystallform *R. Panebianco* 818.
Larrea Mexicana, s. Arizona-Stocklack.
Laudanin, Dichte *H. Schröder* 1074.
Laurinaldehyd, Darst., Eig., Anal. *Krafft* 1414.
Leber, postmortale Zuckerbild. *Boehm* u. *Hoffmann* 2433.
Leberzucker, Natur *Seegen* und *Kratschmer* 2090.
Lecithin in Hefe *Loew* 2089.
Legirung von Rhodium mit Pb und mit Zn, Verh. geg. Säuren *Debray* 1354.
Legumin, Zers. durch Ba-hydrat *Bleunard* 1245.
Leim, trockne Dest. *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 85.
Lepidin, Gew. aus Cinchonin dch. Kali, Hydrosulfat, Hyperchromat, Platindoppelsalz, Silbernitratverbdg., Schmp. *Hoogewerff* und *van Dorp* 1640.
p-Leukanilin, Synth., Oxyd. mit Chloranil *O. Fischer* u. *P. Greiff* 669.
ps-Leukanilin, s. Triamidotriphenylmethan.
Leukaurin, Bild. *C. Zulkowsky* 931.
Leukobase, $C_{26}H_{32}N_2$, aus Cuminol u. Dimethylanilin, Darst., Eig., Oxyd., Einw. v. Methyljodid, Salpeters., Salze (pikrins., salzs., Platindoppel-).
Leukomethylaurin, Bild., Eig. *C. Zulkowsky* 931.
Levulose, Verh. zu alkal. Kupfer- u. Quecksilberlösg. *F. Soxhlet* 827; Reindarst. *C. Girard* 1030.
Levulosekalk, Darst., Eig. *E. Péligot* 434.
Lignocerins., Darst. aus Buchenholztheerparaffin *Hell* 1709; Anal., Salze des Na, NH_3, Ca, K, Cu, Pb, Ag (Analysen) *ders.* 1711; Reinig. *Hell* u. *Hermanns* 1713; Aethyl- u. Methylester *dies.* 1715; vollständige Analysen und Eig. d. Salze des Cu, Pb, Ag, K, *dies.* 1718.
Lignocerins.chlorid, Darst., Eig., Anal. *dies.* 1720.
Liqeur, Nachw. v. Aloë 1040.
Lithiumbromid, Volumencontraktion *Müller-Erzbach* 1658.
Lithiumchlorid, Volumencontraktion *ders.* 1658; Verh. geg. menschl. Haut *Hüfner* 2003.
Lithiumjodid, Volumencontraktion *Müller-Erzbach* 1658; Verh. gegen Schwefels. und gegen Salzs. *Leeds* 1974.
Lithiumultramarin, Darst. *K. Heumann* 925.
Lophin, Oxyd., Red., Dampfd., Einw. v. Schwefels., v. Brom *E. Fischer* u. *H. Troschke* 706.
Lophindisulfosäure, Darst., Eig., Red., Einw. v. Salzsäure, Natrium-

salz *E. Fischer* u. *H. Troschke* 709.
Löslichkeit *D. B. Dott* 1018.
Lösungsmittel, Behandlung v. Substanzen mit flüchtigen in offenen Gefässen *A. W. Blyth* 826.
Luft, Ozonisation *H. Mac Leod* und *A. R. Leeds* 568; Einw. von Phosphor *A. R. Leeds* 1066. 1132; Gehalt an Kohlens. *Reiset* 1366; Kohlens.gehalt *Schlösing* 1762.
Lungengewebe, Zus. *Sotnitschewsky* 1143.
Lupulins. aus Hopfenbitter, Barytsalz *Issleib* 1244.
Lupuliretin aus Hopfenbitter *Issleib* 1244.
Lutidin, Vork. *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65; Darst., Eig. *Richard* 197; im Tabakrauch *Vohl* u. *Eulenberg* 1882; Darst., Eig. *Oechsner de Coninck* 1996.
Lutidins., Darst. aus anim. Theer, Eig., Uebf. in γ-Pyridincarbons. *Weidel* u. *Herzig* 2422.
Lychnis Githago, s. Kornrade.
Lymphcyste, Inhalt, Analyse *Preusse* 1754.

M.

Magenverdauung d. Fische *Richet* u. *Mourrut* 1246.
Magnesium, Gehalt an Gas *Dumas* 1369.
Magnesiumchlorid, Verh. bei hoh. Temp. *V. Meyer* u. *H. Züblin* 811.
Magnesiumdisulfit, Zers. durch Wärme *Barbaglia* u. *Gucci* 2326,
Magnesiumoxyd, Einw. v. Schwefligs. *K. Birnbaum* u. *C. Wittich* 651.
Magnesiumsalze, Pflanzenfarbstoffe als Reagentien *F. v. Lepel* 763. 766.
Magnium, Lösungsgeschwindigk. in Säuren *Kajander* 2387.
Makrokarpin, Darst. aus Thalictrum makrocarpum, Eig., Anal. *Hanriot* u. *Doassans* 1878.
Malachitgrün, Basen, Darst. aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin dch. Chlorzink, Anal., Eig., Salze, Jodmethylat *Doebner* 2222; Uebf. in Benzoyldimethylanilin dch. Salzs. *Doebner* 2225; — Sulfos., Darst., Eig., Salze d. Na, Mg, Ca, Ba, Cu *ders.* 2226; Verh. gegen Salpeters., Chlor u. Brom *ders.* 2227; — Hydrobase, Darst., Jodmethylat *ders.* 2228.
Maleïnsäure aus α-Dibrompropions., Bild., Eig., Salze (Baryum-, Natrium-, Silber-) *S. Tanatar* 159; Uebf. in Trioxymaleïns. durch übermangans. Kali *ders.* 1383; Const. *ders.* 1387.
Maleïns.anhydrid, Uebf. in *i*-Dibrombernsteins. *Pictet* 1670.
Maleïns. Silber, Verh. gegen Jod *Birnbaum* u. *Gaier* 1271.
Malonsäure, Elektrolyse *E. Bourgoin* 1022. 1136; Darst., Recept. *ders.* 1358; Einw. von Brom *ders.* 1985.
Malons.äthyläther, Darst., Verh. zu Reag. *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 595.
Malons.ester, Verh. gegen Wasser *Hjelt* 1949; Synth. *Conrad* u. *Bischoff* 2079; Darst. *Conrad* 2079.
Malons. Silber, Verh. geg. Jod *Birnbaum* u. *Gaier* 1271.
Maltose, Verh. zu alkal. Kupfer- u. Quecksilberlösg. *F. Soxhlet* 828.
Mandelsäure, Bild., Eig., Methyläther *A. Breuer* u. *T. Zincke* 685; Uebf. in Benzoylameisens. dch. Kaliumpermanganat 1500.
Mangan, Best. *C. R. A. Wright* u. *A. E. Menke* 427; quantit. Best. *C. Rössler* 579; Gehalt der Reipertswiller Mineralquelle *Willm* 1248.
Mangandioxyd, Regenerat. *J. Post* 53; Eig., Zus. v. künstl. *C. R. A. Wright* u. *A. E. Menke* 425.
Mangandioxydhydrat, Zus. *v. Bemmelen* 1466.
Manganhydroxydul, freiwill. Oxyd. *J. Post* 53.
Manganhyperoxyd, Anw. z. Trenn.

der Halogene *G. Vortmann* 325; aus Manganacetat dch. Chlor, Zus., Verh. geg. Sauerstoff *Veley* 1975.
Manganigsäure, Existenz *J. Post* 50.
Manganschlamm, s. Weldon-.
Mannit, Verh. zu Silberoxyd *E. Salkowski* 822; Aetherificationsgrenzen *Menschutkin* 1814; Umkehrung der Rotationsrichtung durch Alkalien *Landolt* 2336; Oxyd. zu Dioxy-*i*-citronens., Const. *Pabst* 2425.
Manometercontrolle mit Wassergefrierpunktsveränderg. dch. Druck *Dewar* 1859.
Mekons., Doppelverb. durch Eisenchlorid m. Chlorcalcium *Rennie* 1876.
Melanthigenin, Darst., Eig. *Greenish* 1998.
Melanthin, Darst. aus Nigella sativa, Eig. *ders.* 1998.
Melliths, Entst. aus Hexamethylbenzol *Friedel* u. *Crafts* 1990.
Mennige, s. Bleimennige.
Mesitylens., Entst. aus Natriumacetat, Natriumäthylat, durch Kohlenoxyd, durch Zink *Geuther, Fröhlich* u. *Loos* 1357.
Metanitrile *O. Wallach* 522.
Metaverbindungen, s. *m*-Verbindungen.
Metalle, Einw. v. Wärme im Vacuum *T. A. Edison* 569; Angriff dch. Oele *Watson* 2243.
Metamerie, zwei bemerkensw. Fälle *Schreiner* 2080.
Methacryls., Bild. *G. C. Thomson* 428; Einw. v. Bromwasserstoff, Polymeris. *F. Engelhorn* 433; Entst. aus Chlor-*i*-butters.äthyläther *Testa* 1984; Polymeres, Entst. *Balbiano* u. *Testa* 1984.
Methan, Synth. *H. Jahn* 127. 614; Verbrennungswärme *Thomsen* 1323.
Methenylamidophenylmercaptan, Darst., Eig., Anal., Const., Einw. v. Brom, Jodmethyl, Phosphorpentachlorid u. -bromid, v. Kalihydrat, Gold- u. Platindoppelsalze *A. W. Hofmann* 8; Darst. aus Formanilid *ders.* 1224; Darst. aus Amidophenylmercaptan u. Cyankalium *ders.* 1238.
Methämoglobin, Red. *Weyl* u. *Anrep* 1295.
o-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Ammoniak *Tiemann* u. *Parrisius* 2366; Uebf. in Dimethyläther *dies.* 2370.
o-Methoxy-*p*-oxybenzoësäure, Darst., Eig., Salze *dies.* 2375.
p-Methoxysalicyls., Darst, Eig., Anal., Salze *dies.* 2376.
Methyläthylcarbinol, Entst. aus *i*-Butylalkohol *Konowaloff* 2395.
Methyläthylketon, Uebf. in Aethylmethyloxyessigs. *Böcking* 1983.
Methyläthylkohlensäureäther, Darst., Metamerie *Schreiner* 2080.
Methyläthylharnstoff, Darst., Metamerie *ders.* 2080
Methyläthylmalons., Eig., Umw. in Methyläthylessigs., Aethyläther *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 596; Darst. *dies.* 2079.
Methyläthyloxyessigs., Synth. aus Aethylmethylketon und aus Aethylmethylessigs *Böcking* 1983.
p-Methyläthylphenol, Darst. aus *p*-Aethylmethylbenzolsulfos., Eig., Verh. gegen Eisenchlorid *Mazzara* 1871.
Methylaldehyd, Darst. aus Chlormethylacetat *Michael* 1864.
Methylalkohol, Nachw. v. Aceton *G. Krämer* 1000; Einw. v. Zinkstaub *H. Jahn* 983.
Methylalloxan, Bild., Eig., Zus. *C. F. Mabery* u. *H. B. Hill* 739.
Methylamarin, Darst., Schmp. *Claus* u. *Elbs* 1418.
Methylamarinmethyljodid, Eig., Anal, Uebf. in Dimethylamarin *dies.* 1418.
Methylamido-α-butters., Darst. aus α-Brombutters., Eig., Chlor- u.

Bromhydrat, Nitrat, Salze des Pt, Au, Cu *Duvillier* 1865.

α-Methylamidocaprons., Darst., Eig., Salze (salzs., schwefels., Platindoppel, Kupfer) *E. Duvillier* 1029.

Methylamin, Einw. v. Chlorhydrin *H. F. Morley* 222. 1023; Einw. v. Chlorkohlens.äther *L. Schreiner* 572; Entst. aus Schwefelsäuremethyläther dch. Ammoniak *Claesson* u. *Lundvall* 1700; Verh. gegen Brom- u. Jodmethyl, Entst. v. Tetramethylammoniumsalz *Duvillier* u *Buisine* 1744; Vork. u. Entst. durch Kreatin im Harn *Schiffer* 1753.

Methylanilin, Entst. aus Schwefels.-methyläther durch Anilin, methylschwefels. Salz (Anal.), oxalat (Anal). *Claesson* u. *Lundvall* 1703; Einw. von Bromanil *Stebbins* 1870.

Methylaurin, Bild., Eig., Verh. zu Reag. *C. Zulkowsky* 931.

m-Methylbenzaldehyd, Bild. *A. Etard* 930.

o-Methylbenzglycocyanidin (α- u. β-), Darst., Eig., Verh. zu Reag., Salze (salzs. Platindoppel) *P. Griess* 978.

Methylbenzylessigsäure, Bild., Eig., Const. *M. Conrad* und *C. A. Bischoff* 598.

Methylbenzylmalonsäure, Bild., Eig., Umw. in Methylbenzylessigsäure *dies.* 598.

Methylbromnaphtol (α- und β-), Eig. *C. Marcheti* 204.

Methyl-*ps*-butylketon, Entst. aus *i*-butters. Calcium durch trockne Dest., Anal. *Barbaglia* und *Gucci* 1572.

Methylcarbazol, Darst., Eig., Pikrinsäureverb. *C. Gräbe* 1024.

Methylchinhydron, Zus. *O. Hesse* 437.

Methylcinchonin, Darst., Eig., Anal., Salze, Verb. mit Jodmethyl *Claus* u. *Müller* 2292.

Methyl-*h*-cinchonidin, Darst., Eig., Anal., Salze, Platinverb. *Claus* u. *Bock* 2192.

Methyl-*h*-cinchonidinjodmethyl, Darst., Eig., Anal. *dies.* 2193.

Methylcrotonsäure *A. Rücker* 431.

Methylcyanid, Verh. im Gemisch mit Alkoholen *C. Vincent* u. *Delachanal* 1022. 1136.

Methyldiheptylcarbinketon, Darst., Eig. *F. Jourdan* 434.

Methylen-β-dinaphtyläther, Darst., Eig., Anal. *Koelle* 1953.

Methyldioxäthylenamin, Darst., Eig., Platindoppelsalz *H. F. Morley* 222. 1023.

Methyldiphenylamin, Einw. von Bromanil *Stebbins* 1870; Verh. geg. Benzotrichlorid *Doebner* 2229.

Methylenchlorid, Darst., Umw. in Dioxyäthylmethylen *Greene* 201. Darst., Eig. *ders.* 1139.

δ-Methylendiphenylen, Entst., Eig., Chinon, Ident. mit Benzhydrolen *Carnelley* 2423.

γ-Methylendiphenylen, Entst., Eig., Pikrat, Chinon, Dibromid *ders.* 2423.

Methylen-α-homohydrokaffees., Darst., Eig. Zus., Salze (Ammonium, Blei, Kupfer, Zink, Silber) *C. Lorenz* 760.

Methylen-α-homokaffeesäure, Darst., Eig., Zus., Red., Salze (Ammonium, Blei, Calcium, Kupfer, Silber, Zink) *ders.* 759.

Methylenhydrokaffesäure, Darst., Eig., Zus., Salze (Ammonium, Blei, Kupfer, Silber, Zink) *ders.* 758.

Methylenkaffeesäure, Darst., Eig., Zus., Red., Salze (Ammonium, Baryum, Kupfer, Silber, Zink) *ders.* 757.

Methylenjodid, Verh. geg. Quecksilberjodid *Sakurai* 2088.

Methylfluorescein, Vers. z. Darst. *Pastrovich* 549.

Methylharnstoff, Bild. *C. F. Mabery* u. *H. B. Hill* 739; Entst. dch. Kreatin im Harn *Schiffer* 1753.
Methylhydantoïnsäure, Verh. im Organismus *E. Salkowski* 779.
Methylkohlens.äther, Darst., Eig. *Röse* 2418.
Methylketol, Darst., Eig., Zus., Const. *A. Baeyer* u. *O. R. Jackson* 187.
Methyllignocerins.ester, Darst., Eig., Anal. *Hell* u. *Hermanns* 1715. 1717.
Methylmorphinhydrat, Darst., Eig., Zus. *K. Brookmann* u. *K. Polstorff* 96.
Methylmorphinjodid, Einw. von ferricyanwasserstoffs. Kalium *Polstorff* 93; v. Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, schwefels. Silber- u. Baryumhydrat *K. Brookmann* u. *K. Polstorff* 96.
Methylnaphtalin, Entst. aus Aldehydharz durch Zinkstaub *Ciamician* 1865.
Methylnitrothymolat, Darst. aus Nitrothymol, Eig., Uebf. in Methylnitrooxytoluyls. *Paternò* u. *Canzoneri* 1872.
Methylnitrocamphothymolat, Darst., Uebf. in Nitrooxymethylpropylbenzoës. *Paternò* u. *Canzoneri* 1872.
Methylnonylketon, Entst. aus Oktylacetessigäther *Guthzeit* 1983.
Methyloktylketon, Bild., Eig. *F. Jourdan* 434; Darst. aus Heptylacetessigäther durch Baryt., Eig. *Venable* 1651.
α-Methyloxybernsteinsäure, Darst., Eig., Einw. v. Jodwasserstoff, Dest., Const. *G. H. Morris* 427.
Methyloxydimorphinhydrat, Darst., Eig., Zus., Salze (Jodid, schwefels.) *K. Polstorff* 93.
p-Methyloxysalicylaldehyd, Darst., Eig., Verh. geg. Metallsalze *Tiemann* u. *Parrisius* 2366 u. 2367; Const. *dies.* 2371.
Methylparaban, Bild., Zus. *C. F. Mabery* u. *H. B. Hill* 740.
Methylpelletierin, Eig., Trennung *C. Tanret* 1031.
m-Methyl-*i*-propylbenzol, Synth. aus Toluol dch. Aluminiumchlorid und *i*-Propyljodür, Ident., Uebf. in *i*-Phtals. *Ziegler* u. *Kelbe* 1399.
m-Methyl-*i*-propylbenzolsulfamid, Synth., Eig., Ident. *dies.* 1399.
m-Methyl-*i*-propylbenzolsulfosaures Baryum, Synth., Eig., Ident., Uebf. in Sulfamid *dies.* 1399.
Methylpropylcarbinol s. Amyl-Amylalkohol.
Methyl-*i*-propylcarbinol, Entst. aus Chloracetylchlorid durch Zinkmethyl *Bogomolez* 2393.
Methylpulvinsäure s. a. Vulpins., Darst. aus Pulvins.anhydrid *Spiegel* 1633.
Methylpyridindicarbonsäure, Entst. aus Lepidin dch. Oxyd., Uebf. in resp. Tricarbopyridins. *Hoogewerff* u. *van Dorp* 1640.
α-Methylresorcendialdehyd, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Metallsalze *Tiemann* u. *Parrisius* 2366. 2369; Const. *dies.* 2373.
β-Methylresorcendialdehyd, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Metallsalze *dies.* 2366. 2369; Const. *dies.* 2373.
Methylresorcin, Darst., Eig., Anal., Uebf. in Tribrom- u. ätherschwefels. Verb. *dies.* 2362.
Methylresorcinschwefelsaures Kalium, Darst., Eig., Anal. *dies.* 2364.
Methylschwefelsäure, Eig., Entst. aus Schwefels.methyläther dch. Ammoniak, Methylaminsalz (Anal.) *Claesson* u. *Lundvall* 1701.
Methylsenföl, Darst. dch. Erhitzen v. Sulfocyanmethyl *A. W. Hofmann* 1349.

Methylsulfat s. Schwefels.methyläther.
Methyl-*i*-thiacetanilid, Darst., Eig., Einw. v. Methyljodid *O. Wallach* 528.
Methylthioharnstoff, Darst. aus Sulfocyanmethyl *A. W. Hofmann* 1350.
Methylthymol, Verh. gegen Brom *Paternò* u. *Canzoneri* 1872.
Methyltribenzylammonium-methylschwefels. Platindoppelsalz (Anal.) *Claesson* u. *Landwall* 1703.
Milch, condens., Zus. *N. Gerber* 442; Eiweissstoffe *Danilewsky* 2002.
Milchsäure, Bild. *G. C. Thomson* 428; Einw. v. Phosphors. *B. Vangel* 356; Bild., Eig., Zus., Salz (Calcium, Zink) *A. Breuer* u. *T. Zincke* 635; Uebf. in Lactonsäure *Kiliani* 2307; Gesch. *Klime* 2405.
Milchsaurer Kalk, Uebf. in Propions., Valerians., Aethylalkohol, norm. Butylalkohol u. norm. Buttersäure durch Spaltpilzgährung *Fitz* 1309.
Milchzucker, Verh. zu alkal. Kupfer- und Quecksilberlösungen *F. Soxhlet* 827; wasserhaltiger, Uebergang in wasserfreien *Schmoeger* 1915; spec. Drehungsvermögen *ders.* 1922; Eig. *ders.* 2130; Löslichkeit in Wasser, Krystallform *Erdmann* 2182; wasserfreier, Entst. aus wasserhaltigem, Verh. geg. Polar. Halbrotation *ders.* 1915; wasserfreier, Drehungsvermögen *Erdmann* 2180.
Milzbrandbacillen, Verh. gegen Sauerstoff, Ozon u. Kohlens. *Szpilman* 2002.
Mineralanalysen, Beseitigung von Kalium- od. Natriumchlorid *F. Muck* 1035.
Mineralien, Einw. organ. Säuren *H. C. Bolton* 726.
Mineralöle, Best. in käufl. Oelen *Remont* 1367.
Mineralwasser, Wasser der Bourboule, Quellen v Crausac *E. Willm* 939; Grosslüderer, Anal. *E. Reichardt* 825; v. Rouen u. Forges-les-Eaux, Zus. *A. Houzeau* 1145; von Niederbronn im Unterelsass, Anal. *Buri* 2244.
Molekulargewicht, Verhältniss z. Gasdichte *A. Baumann* 468; Verh. zum spec. Gew. *T. E. Thorpe* 817. 1018; Verhältniss zum spec. Gew. d. Substanzen im flüssigen Zustande *ders.* 1238.
Molekularrefraktion *J. W. Brühl* 1119.
Molekularrotation d. Stärke (aus Glycerinlösung gewonnen) *Zulkowsky* 1398.
Molekularstruktur, Beziehung z. Refraktionsvermögen *Janowsky* 2415.
Molekularvolumen flüssiger organischer Körper *Wiebe* 1263; s. a. Volumen.
Molekularwärme s. Wärme.
Molybdän, elektrolyt. Best. *E. F. Smith* 753.
Molybdänoxychloride, Darst., Eig. *W. Püttbach* 425.
Monoverbindungen, s. die Verbindungen selbst.
Morphin, Einw. von ferricyanwasserstoffs. Kalium *K. Polstorff* 86; von übermangansaurem Kalium, von Sauerstoff *K. Broockmann* und *K. Polstorff* 91, 92; Pseudo-, Zus. *dieselben* 93; Einw. von Benzoylchlorid *K. Polstorff* 98; Reakt. *F. Tattersall* 582; Dichte *H. Schröder* 1074; Einwirk. v. Benzoylchlorid *Wright* und *Rennie* 1996; Uebergang in den Harn *Bornträger* 2095; Nachweis in Vergiftungsfällen *Landsberg* 2437; salzsaures, Eig. *O. Hesse* 1032.
Mosandrin, Nichtexistenz *M. Delafontaine* 570.
Mucobromsäure, Einw. von Brom, Oxyd. *H. B. Hill* 734.
Muskeln, Harnstoffgehalt *Demant* 2237; Milchsäuregehalt u. Säurebild. *Astaschawsky* 2237.

Muskelfleisch, Glycogengeh., Milchsäuregehalt *Böhm* 2433.
Myosin, Einw. auf die Kleberbildung *T. Weyl* u. *Bischoff* 367.
Myristamid, Darst., Eig. *F. Masino* 820, 1136.
Myristanilid, Darst., Eig. *ders.* 820, 1136.
Myristin, Eig. *ders.* 820, 1136.
Myristinaldehyd, Darstell., Eig., Anal. *Krafft* 1415.
Myristinsäure, Eig., Einw. v. Chlor *F. Masino* 820, 1136.
Myristolsäure, Darst., Eig., Einw. von Brom *ders.* 820, 1136.

N.

Naphtalin, α- u. β-Stellung in dems. *F. Reverdin* u. *E. Nölting* 36; Vork. im animal. Theer *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 80; Einw. von Benzhydrol und Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure *A. Lehne* 358, *V. Hemilian* 678; Ueb. die α- u. β-Stellung *F. Reverdin* u. *E. Nölting* 1023; Einw. v. Untersalpetersäure *Leeds* 1993.
Naphtalinsulfosäureazoresorcin, Darst., Eig. *Stebbins* 1994.
α-Naphtanisol, s. α-Naphtolmethyläther 1347.
Naphtochinon, Verh. geg. Anilin, *p*- u. *o*-Toluidin, Methylamine, Diphenylamin, tertiäre Amine *Plimpton* 2084.
Naphtochinonchlorimid. Doppelverbdg. mit Naphtochinon, Darst., Eig., Anal. *A. Hirsch* 1910.
α-Naphtol, Uebf. in α-Dinaphtylenoxyd *Knecht* u. *Unzeitig* 1724; Uebf. in Aethylen(α)dinaphtyläther *Koelle* 1956.
Naphtol, (α- u. β-), Einwirk. von Chlorkohlensäureäther *G. Bender* 700; Einw. v. Benzotrichlorid *O. Döbner* 613.
β-Naphtol, Einw. auf diazotirtes Säuregelb *W. von Miller* 542, 803, 930; *R. Nietzki* 800; Uebf. in β-Naphtoltetrazobenzol u. deren Sulfosäuren *Nietzki* 1838; Uebf. in -Aether *Koelle* 1953; Einw. auf *p*-Diazodibrombenzolsulfosäure *Stebbins* 1994; Uebf. in Dimethylnaphtylamin *Hantzsch* 2054.
Naphtolazonaphtalinsulfosäure, aus Rouge français, Reindarst., Eig., Zus. *W. v. Miller* 278.
Naphtoldiazosulfanilsäure, aus Rouge français, Reindarst., Eig., Zus. *ders.* 278.
Naphtoldisulfosäure, Einw. auf diazotirtes Säuregelb *ders.* 542, 803, 980; *Nietzki* 800.
β-Naphtol-α-disulfosäure, Darstell., Eig., Salze des Ba u. Na, Anal. *Griess* 1956; Verh. geg. Diazoverb. *ders.* 1959.
β-Naphtol-β-disulfosäure, Darstell., Eig., Salze des Ba u. Na, Anal. *ders.* 1956; Verh. geg. Diazoverb. *ders.* 1959,
β-Naphtoldisulfosäure, Einw. auf Diazosulfanils. *Stebbins* 1994; Einw. a. Diazobenzolnitrat *ders.* 1994.
β-Naphtoldisulfosäureazosulfanils., Darst., Eig. *ders.* 1994.
α-Naphtolmethyläther, Darst. aus α-Naphtylamin durch CH_4O und $ZnCl_2$, Eig., Anal., Verh. geg. Salzs. *Hantzsch* 1347.
Naphtolsulfosäure, *Nevile* und *Winther* 1949.
β-Naphtolsulfosäure, Einw. von Diazoamidoazobenzol *L. Vignan* u. *J. B. Boasson* 1060; Einw. von Diazobenzoldisulfos. *Stebbins* 1994; Uebf. in Nitroso- *Meldola* 1994; Verh. gegen Nitrosodimethylanilin *Stebbins* 2179.
β-Naphtoltetrazobenzol, Darst. Eig., Anal., Verh. gegen Schwefels., geg. Redukt. *Nietzki* 1838.
β-Naphtoltetrazobenzolsulfos. Darst. aus Diazoazobenzolsulfosäure Natriumsalz (Eig., Anal.), Salze des

Ca u. Ba, Verh. geg. Redukt., geg. Schwefels. *ders.* 1839.

β-Naphtoltetrazobenzoldisulfosäure, Darst. aus Amidoazobenzoldisulfos. Natriumsalz (Eig., Anal.), Salse des Ca u. Ba, Verh. geg. Redukt., geg. Schwefels. *ders.* 1839.

α-Naphtyläther, *Grübe* 1851.

β-Naphtyläther, Darst. a. β-Naphtol dch. Schwefels., Eig., Pikrins.-verb. *ders.* 1850.

Naphtyläthylkohlensäureäther, Darst., Eig., Verh. beim Kochen *G. Bender* 702.

Naphtylamin, Verh. geg. Chinonchlorimid *A. Hirsch* 1909; Uebf. in Sulfosäure *Nevile* u. *Winther* 1948.

α-Naphtylamin, Uebf. in α-Naphtolmethyläther durch CH_4O und $ZnCl_2$ *Hantzsch* 1347.

β-Naphtylamin, Darst. aus β-Naphtol u. Chlorzinkammoniak *Merz* u. *Weith* 1300.

Naphtylaminsulfosäure, Bildung *W. v. Miller* 268; Darst. a. Naphtylamin, Eig., Natriumsalz, Verh. geg. Wasser, Uebf. in Diazoverb., Naphtolsulfos. u. Dinitronaphtol- *Nevile* u. *Winther* 1949.

Naphtyldiphenylmethan, Darst., Eig., Oxyd. *A. Lehne* 358; *V. Hemilian* 678; Darst., Eig. *ders.* 2389.

Naphtylendiamin, Einw. v. Diazonaphtalin *J. H. Stebbins* 574; 717.

α-Naphtylenphenylenoxyd, pikrins., Darst., Eig. *v. Arx* 1727; Darst., Eig., Uebf. in Dichlor-, Dibrom-, Dinitro-, Pikrins-, Tetrasulfos, Verbdg., Verh. geg. Oxyd. *ders.* 1726.

β-Naphtylenphenylenoxyd, Darstell., Ident. *ders.* 1727.

α-Naphtylenphenylentetrasulfosäure *ders.* 1727.

α-Naphtylphenylamin, Darst. a. Anilin u. salzs. Naphtylamin, Eig., Chlorhydrat, Pikrat, Acetyl-, Benzoyl-, Tribrom-, Dinitro-, Tetrasulfoverbdg. *Streiff* 1852.

β-Naphtylphenylamin, Darst. aus β-Naphtol u. β-Naphtylamin *Graebe* 1849; Brom- u. Trisulfos.verbindg. *Streiff* 1853.

α-Naphtylphenylamintetrasulfosäure, Darst., Baryumsalz *ders.* 1858.

α-Naphtylphenylcarbinol, Darstell., Eig., Einw. v. Phosphorsäureanhydrid *A. Lehne* 359, *V. Hemilian* 678.

α-Naphtylsulfochlorid, Einw. v. Harnstoff *Elander* 1989.

Narkotin, Dichte *H. Schröder* 1075.

Natrium, Vers. zur Best. d. Dampfdichte, Einw. auf Platin und Silber *V. Meyer* 391; Atomvolumen bei, s. Siedep. *Ramsay* 2145; Verh. geg. Quecksilberoxyd *Beketoff* 2392.

Natriumaluminat, in Lösg., Zus., *Prescott* 1739.

Natriumchlorid, Beseitigung bei Mineralanal. *F. Muck* 1035.

Natriumchlormalonsäureester, Uebf. in Phenylmilchs. und Zimmts. *Conrad* 2159.

Natriumhydroxyd, Verbindg. mit Zinkoxyd in Lösg., Zus. *Prescott* 1739; Reinig. d. Lös. *H. Endemann* und *G. Prochazka* 1144.

Natriumdisulfit, Zers. dch. Wärme *Barbaglia* u. *Gucci* 2325.

Natriumlevulosat, Darstell., Eig., Verh. gegen Acetochlorhydrose der rechten Glycose *Kolli* 2389.

Natriumoxyd, Verh. geg. Wasserstoff und gegen Kohlens. *Beketoff* 2391.

Natriumphenylat, Einw. auf Kohlenoxyd *A. Geuther* 323.

Natriumpentasulfid, s. *Jones* 1859.

Natriumsulfat, saures, Bedingung zur Bildung *Ostwald* 2230.

Natriumthiacetanilid, Verh. zu Metallsalzen *O. Wallach* 527.

Nekrolog, auf P. Mendelssohn

Bartholdy *A. W. Hofmann* 297; auf N. Zinin *ders.* 449.
Nickel, Trenn. von Kobalt *Deville* 195; Nachw. *G. Papasoyli* 203; elektrolytische Best. *Fresenius* u. *Bergmann* 1755.
Nicotin, Einw. von Schwefel *A. Cahours* und *A. Etard* 777; Bromderivate *R. Laiblin* 1212; Uebf. in Tetrabrom- *Cahours* u. *Etard* 1744; Bromderivate. *Laiblin* 1996; Const., Reduktionsversuch *Butlerow* u. *Wischnegradsky* 2315.
Nicotinsäure, Bild. aus Chinolin und a. Pyridindicarbonsäure, Eig., Salze (Calcium, Platindoppel) *L. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* 64; Entst. aus anim. Theer *Weidel* und *Herzig* 2422.
i-Nicotinsäure, Entst. aus anim. Theer *dies.* 2422.
Nierengewebe, Quant. Anal. der Eiweissstoffe im — *Gottwalt* 2239.
Nigella sativa, Zerlegung in Melanthin *Greenish* 1998.
Niobit, vom Isergebirge, Vork., Zus. *J. V. Janovsky* 139.
Nitrification, *Schlösing* u. *Müntz* 194, 201.
Nitrile, Darst.-Methode *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65.
Nitrilbasen, Darst. *O. Wallach* 522.
Nitroäthylbenzol, Ueberf. in *o*-Aethylphenol *Suida* u. *Plohn* 1871.
Nitroamidobenzolsulfosäure, (*o*- u. *m*-), Darst., Eig., Red., Salze (Baryum, Calcium, Kalium) *J. Post* u. *E. Hardtung* 38.
Nitroamidophenetol, Bild., Eig., *H. Andreae* 819.
Nitroamidohydrozimmtsäure, Darst., Chlorhydrat *Gabriel* u. *J. Zimmermann* 1680.
Nitroamidophenol, Umwandl. in Trimethylnitrophenolammonium *P. Griess* 647.
Nitroanilin, (*o*- u. *m*-), Sulfurirung *J. Post* u. *E. Hardtung* 38.
m-Nitrobenzalchlorid, Darstell., Eig., Red. *O. Widmann* 676.
o-Nitrobenzaldehyd, Red. *C. Rudolph* 310.
m-Nitrobenzaldehyd, Einw. von Anilin u. Zinkchlorid *O. Fischer* u. *J. Ziegler* 671; Darst., Umw. in *m*-Toluidin *O. Widman* 676.
p-Nitrobenzaldehyd, Darst., Einwirk. von Anilin u. Zinkchlorid *O. Fischer* u. *P. Greiff* 669.
Nitrobenzenylamidophenylmercaptan, Darst., Eig. *A. W. Hofmann* 1223.
o-Nitrobenzoësäure, Einw. von Brom *A. Claus* u. *Lade* 816.
p-Nitrobenzoësäure, Nitrirung *H. Hübner* und *A. Stromeyer* 461; Nitrirung, Einw. v. Brom *A. Claus* u. *W. Halberstadt* 815.
Nitrobenzoësäure, vierte, Nichtexistenz *A. Claus* 891; Bemerkg. *Fittica* 1537.
Nitrobenzole, substituirte, Einw. v. Schwefels. *Post* 2415.
m-Nitrobittermandelölgrün, Bild., *O. Fischer* u. *J. Ziegler* 672.
Nitrocampher, Darst. aus Bromnitrocampher, Eig., Anal., Zus., Verh. gegen Salpetersäure, gegen Wasserdampf, Uebf. in Amidocampher *R. Schiff* 1402.
Nitrocellulosen, s. Cellulosenitrate.
o-Nitrochlorstyrol, Entst. aus *o*-Nitrozimmts. durch Chlor *Baeyer* 2261.
Nitrocuminsäure, Darst. *v. Lippmann* u. *Lange* 1661; Darst. aus Cumins., Schmp., Uebf. in Amidocumins. *Lippmann* u. *Lange* 1876.
Nitrodiäthyl-*p*-oxysalicylaldehyd, Darst., Eig. *Hantzsch* 2420.
p-Nitrodiamidotriphenylmethan, Darst.. Eig., Red. *O. Fischer* u. *P. Greiff* 669.
m-Nitrodiamidotriphenylmethan, Darst., Oxyd., Red.,

Umw. in Nitrobittermandelgrün *O. Fischer* u. *J. Ziegler* 671.
Nitrodi-*p*-chlorazobenzol aus Nitrodi-*p*-chlorazoxybenzol *A. Calm* u. *K. Heumann* 1183.
p-Nitrodiphenyl, Darst., Eig., Uebf. in Azoxy-, Hydrazo-, Azoverb. *J. Zimmermann* 1960.
p-Nitrodiphenyl-*p*-sulfamid, Darst., Eig. *Gabriel* u. *Dambergis* 1410.
p-Nitrodiphenyl-*p*-sulfochlorid Darst. aus *p*-Nitrodiphenyl, Eig., Anal., Uebf. in Sulfamid, Ident. *Gabriel* u. *Dambergis* 1409; Darst. aus Diphenyl-*p*-sulfochlorid Ident. *dies.* 1410.
p-Nitrodiphenyl-*p*-sulfos.äthyläther, Darst., Schmp. *dies.* 1410.
Nitrodiphenyldisulfochlorid, Darst. aus Diphenyldisulfochlorid Eig., Anal., Uebf. in Amidodiphenyldisulfhydrat *dies.* 1411.
Nitrodiphenylenketoncarbonsäure, Darst., Eig., Baryumsalz *R. Fittig* u. *H. Liepmann* 437.
Nitrodiphenylsulfos., Darst. aus *p*-Nitrodiphenyl, Salze des Na, Cu, Ba, Mg, Ueberf. in Nitrodiphenylsulfochlorid *Gabriel* u. *Deutsch* 1409.
Nitrodipropionylhydrochinon, Darst., Eig. *O. Hesse* 486.
Nitroglycerin, Zers. im geschl. Gefässe *Sarrau* u. *Veille* 1370.
o-Nitrohydrozimmts., Darst aus Dinitrohydrozimmts., Eig., Anal., Silbersalz, Uebf. in Hydrocarbostyril *Gabriel* und *Zimmermann* 1680.
o-Nitrohydrozimmtsäthyläther, Darst. aus Diazonitrohydrozimmts. *dies.* 1681.
Nitrooxymethylpropylbenzoes., Darst. aus Methylnitrocamphothymolat *Paternò* u. *Canzoneri* 1872.
Nitrophenol (viertes), Darst., Eig., Zus., Red. *F. Fittica* 711.
o-Nitrophenol, Einw. auf Diazonaphtalinsulfos. *Stebbins* 1994.
Nitrophenol (*Fittica's* viertes), Darst., Eig., Ident. mit *o*-Nitrophenol, Salze (Calcium, Kalium) *S. Natanson* 415; viertes, Nichtexistenz *A. Claus* und *Bütke* 895; Siedep., Salze, Anal. *Fittica* 1535; fünftes, Darst., Eig., Anal. *ders.* 1536.
o-Nitrophenolazonaphtalinsulfos. Darst., Eig. *Stebbins* 1994.
o-Nitrophenylacetylen, Darst. aus *o*-Nitrophenylpropiols. Eig., Anal., Redukt. *Baeyer* 2259.
o-Nitrophenylchlormilchs., Darst. aus *o*-Nitrozimmts. durch Chlor, Eig., Anal., *Baeyer* 2261; Uebf. in Indol, in Oxyacryls. *ders.* 2262.
Nitrophenylenketon, Darst., Eig. *G. Schultz* 1750.
o-Nitrophenyloxyacyls., Darst. aus *o*-Nitrochlormilchs. durch alkoh. Kali, Eig., Silbersalz, Uebf. in Indigoblau *Baeyer* 2262.
o-Nitrophenylpropiols., Darst. aus Nitrozimmtsäuredibromid, Eig., Anal., Salze, Aethyläther *ders.* 2258; Uebf. in *o*-Nitroacetylenverb., *ders.* 2259; in Isatin *ders* 2259; in Indigo *ders.* 2260.
Nitrophtalsäuren, Const. *F. Reverdin* u. *E. Nölting* 36.
Nitroisophtals., isom. Bild. Eig. *Br. Beyer* 2236.
Nitroprussidnatrium, Dichte *H. Schröder* 1073.
α-Nitrosalicylanilid, Darst., Eig. *C. Mensching* 462.
Nitrosoanthron, Darst. aus Anthracensalpeters. u. Anthracenuntersalpeters., Eig., Anal. *Liebermann* u. *Lindemann* 1586.
Nitrosobenzylmalonsäure, Bild., Eig., Dest., Aethyläther, Kaliumsalz *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 599.
Nitrosodimethylanilin, Verh. geg. β-Naphtolsulfos. *Stebbins* 2179.
Nitrosodimethyl-*m*-toluidin, *C. Riedel* 126.

Nitroso-*p*-ditolylamin, Darst., Eig., Zus. *J. Cosack* 1092.
Nitrosohydranthron, Darst., Eig., Zers., Anal., Natriumsalz, Darst. aus Nitrosoanthron *Liebermann* u. *Lindemann* 1586.
Nitrosomalonsäure, Darst., Eig., Const., Dest., Aethyläther, Kaliumsalz *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 599.
Nitroso-β-naphtolsulfos., Darst., Salze *Meldola* 1994.
Nitroso-β-orcin, Darst., Eig. *Stenhouse* u. *Groves* 1749.
Nitrosopropionitril, Darst. Eig. *S. C. Passavant* 429.
α-Nitrosopropionsäure, Darst., Eig., Oxyd., Red., Salze (Baryum-, Kalium-, Kupfer-, Silber) *H. Gutknecht* 1116.
Nitrososulfhydantoin, Einw. von Baryt *R. Maly* u. *R. Andreasch* 601.
m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan, Bild., Eig. *O. Fischer* u. *J. Ziegler* 672.
Nitrosothioglycolsäure, Darst., Eig., Zus., Zers., Salze (Baryum-, Blei-, Eisen-, Silber) *R. Maly* und *R. Andreasch* 601.
Nitrosothymol, Krystallform *R. Panebianco* 818.
Nitrosylchlorid, Ident. mit Unterchlorsalpetersäure *H. Goldschmidt* 925.
Nitrotoluidine, Einw. von Brom, Red. *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 968.
o-Nitrotoluol, Einw. von Brom, Umw. in Anthranilsäure *P. Greiff* 288.
o-Nitrotoluol, Verh. geg. Natrium u. geg. alkoh. Kali *Perkin* 1875.
m-Nitrotoluol, Red. *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 962; Red. *J. Cosack* 1089.
p-Nitrotoluol, Verh. geg. alkoh. Kali *Perkin* 1875.
Nitro-α-toluylsäure (*o*- und *p*-), Darst., Eig., Oxyd., Red., Aethyl- u. Methyläther *P. P. Bedson* 574.
α-Nitrouvitins., Methyläther, (Eig.), Uebf. in Oxyuvitins. *Böttinger* 1934.
Nitroxylol, s. a. Nitroäthylbenzol.
Nitro-*m*-xylol, Darst. aus *m*-xylol, Eig., Uebf. in 1, 3, 4 *m*-Xylenol, in Nitroxylolsulfos. *Harmsen* 1558.
Nitroxylol (festes) Oxyd. zu Nitroisophtals., Redukt. *Wroblewsky* 2397.
Nitro-*m*-xylolsulfos, (1, 2, 4, 5) Darst., aus *m*-Xylol, Eig., Salze des Ca, Mg u. Na, Ident. mit -α-*m*-Xylolsulfos., Const. *Harmsen* 1558.
o-Nitrozimmts., Darst. Schmp., Uebf. in Amidoverb. *Tiemann* und *Oppermann* 2059; Schmp. Krystfrm., Ueberf. in *o*-Nitrozimmts.dibromid *Baeyer* 2257, in *o*-Nitrophenylchlormilchs. *ders.* 2261.
m-Nitrozimmts., Darst, Kryst., Uebf. in Amidoverb. *dies.* 2060.
p-Nitrozimmts., Darst., Eig., Uebf. in *p*-Nitrobenzoës., Uebf. in Amidoverb. *dies.* 2059.
o-Nitrozimmts.dibromid, Darst., Eig., Anal., Aethyl- u. Methyläther, Uebf. in *o*-Nitrophenylpropiolsäure *ders.* 2257; Uebf. in Indigo *ders.* 2260.
Nomenklatur, v. Azoverbindungen *Heumann* 2023.
Nonylsäure, Darst., Eig. *F. Jourdan* 434.
Nordmeerexpedition, norwegische, Resultate *Schmelk* 1863.
Norwegium, Vork., Eig. *C. Rammelsberg* 250; in amerikan. Blei *Prochatska* 1861.
Nucleïn, Anal., Zers. *Kossel* 1879; in d. Hefe *Loew* 2089.

O.

Oele, Verh. geg. Metalle *Watson* 2243.
Oelsäure, Phosphorescenz *Bronislaus Radziszewsky* 1742.
Oenanthylsäure, Lacton, Darst., Eig. *R. Fittig* u. *Amthor* 955.

Oenoglucin, Darst., Eig. *A. Gautier* 1140.
Oktacetyldextrose, Darst., Eig., Zus. *A. Herzfeld* 266.
Oktacetylmaltose, Darst., Eig., Zus. *A. Herzfeld*; Kryst.unters. *Lüdecke* 267.
Oktacetylmilchzucker, Darst., Eig., Zus. *A. Herzfeld*; kryst. Unters. *Lüdecke* 266.
Oktacetylsaccharose, Darst., Eig. *A. Herzfeld* 267.
Oktochlorcarbazol, Darst., Eig. *C. Gräbe* 1025.
Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan, Darst. aus Dimethylanilin durch Acetylentetrabromid, Eig., Anal., Salze, Platinverb., Pikrins., Salz *Schoop* 2199.
Oktylacetessigäther, Darst., Eig., Uebf. in Methylnonylketon (Rautenöl) u. Dekatyls. (Caprins.) *Guthzeit* 1983.
Oliven, Reifen *A. Funaro* 824.
Olivenöl, Entd. v. Baumwollsamenöl im — *Nickles* 1889.
Onodaphne californica, ätherisch. Oel *J. M. Stillmann* 629.
Optische Constante *Janowsky* 2272.
Orcin, Nachw., Umw. in Homofluorescëin *H. Schwarz* 543; Einw. von Benzotrichlorid *O. Döbner* 613; Einw. v. Chlorkohlensäureäther *G. Bender* 700; Einw. von Chloressigsäure *L. Saarbach* 776; Einw. von Königswasser *S. Reymann* 809; Constitut. *Stenhouse* u. *Groves* 1307; Uebf. in in *p*-Orcellins. *Senhofer* u. *Brunner* 1875.
β-Orcin, Darst. aus Usnea barbata; Eig., Uebf. in Tetrachlor-, Dichlor-, Tetrabrom-, Dibrom-, Jod-, Nitrosoverb. *Stenhouse* u. *Groves* 1748.
Orcincarbonsäure, Darstell. aus Orcin deh. Kali u. Kohlens., Ident. Eig., Anal. *Schwarz* 1643.
β-Orcinol, s. β-Orcin.
Organische Körper, Beziehung der Const. zur Dichte u. Fähigkeit das Licht fortzupflanzen *J. W. Brühl*; 427; Best. im Wasser *E. Lechartier* 826; Leuchten im Dunkeln *Bronislaus Radziszewsky* 1742; Säuren, Einw. auf Mineralien *S. C. Bolton* 726.
Organisirte Körper, Phosphorescenz *ders.* 1742.
Origanum vulgare, Best. des äther. Oeles *E. Jahns* 1141.
p-Orsellinsäure, Darst. a. Orcin durch Ammoniumcarbonat, Salze d. Cu, K, NH_3, Ag *Senhofer* und *Brunner* 1875.
Pseudoorsellins., s. Orcincarbons.
Orthoverbindungen, s. *o*-Verbindungen.
Osmosezucker, Gehalt an Saccharin *v. Lippmann* 1826.
Oxaläthylin, Darst., Eig., Doppelsalze (Cadmium, Gold, Platin, Silber) Salze (jodwasserstoffs., salpeter-, salzs.) *O. Wallach* u. *G. Stricker* Einw. v. Methyljodid, v. Brom, Zinkchloriddoppelsalz *O. Wallach* u. *E. Schulze* 514; Wirk. auf d. Organismus *Schulz* 2353.
Oxalsäure, Bild. aus Kohlenoxyd *V. Merz* u. *J. Tibiriçá* 23; Einw. auf Quecksilberchlorid im Licht *J. M. Eder* 166; Bild. aus Ameisens. *V. Merz* u. *W. Weith* 720; Einw. auf Mineralien *H. C. Bolton* 726; Darst. kryst., wasserfreier *A. Villiers* 1030. 1136.
Oxals. Eisenkalium, Darst., red. Eigenschaften *J. M. Eder* 500.
Oxals. Kalk, Verh. geg. Salzs. *Ostwald* 1970.
Oxals. Silber, Verh. geg. Jod *Birnbaum* u. *Gaier* 1270.
Oxamethanchlorid, Einw. v. Benzyl-, v. Isobutyl-, v. Gährungsamylalkohol, von Phenol *O. Wallach* u. *A. Liebmann* 506.
Oxatolyls., Schmelzp., Verh. gegen PCl_5, Acetylchlorid, Ident. mit Di-

benzylglycols. siehe diese *Spiegel* 2219.
Oxanthranole, Verh. gegen Brom *Liebermann* 1599; geg. Schwefels. *ders.* 1601.
Oxindol, Bild. *P. P. Bedson* 574.
Oxyacrylsäure, s. a. Oxypropions.; Darst., Eig., Zus., Umw. in Glycerins., in Chlormilchs., Salze (Calcium-, Kalium-, Silber-) *P. Melikoff* 271; Const, Einw. von Brom- und Chlorwasserstoff *ders.* 956; Const. *E. Erlenmeyer* u. *F. Kinkelin* 1077.
p-Oxybenzoësäure, entst. nicht aus Glycyrretin *Habermann* 1363.
Oxyazobenzol aus Azoxybenzol, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Phosphorpentachlorid *O. Wallach* u. *L. Belli* 525.
o-Oxybenzaldehyd, s. a. Salicylaldehyd.
p-Oxybenzaldehyd, Einw. v. Essigsäureanhydrid *P. Barbier* 435. 1023.
p-Oxybenzoës., nicht anwesend im menschl. Harn *Baumann* 1881.
Oxybenzophenon, s. Benzoylphenol.
Oxybenzoyltropeïne, Darst., Eig., Zus., Salze (Perjodid-, pikrins., salpeters., salzs, schwefels., Gold- u. Platindoppel-) *A. Ladenburg* u. *G. Meyer* 1081.
Oxybenzylsulfid, Schmp., Oxyd. zu Dibenzylsulfon *Otto* 1284.
a-Oxybuttersäure, Bildung *G. C. Thomson* 428; Entst. aus Propionylchlorid *Claisen* u. *Moritz* 2123.
Oxy-*i*-buttersäure, Bild. *G. C. Thomson* 428.
Oxybuttersäureanhydrid (norm.), Bild., Eig. *A. Saytzeff* 1061.
α-Oxybutyrocyamidin, Darst., Eig. *Duvillier* 1990.
α-Oxybutyrocyamin, Darst., Eig. *ders.* 1990.
Oxycampher, Darst. aus Amidocampher dch. Salpeters., Eig., Anal. *R. Schiff* 1404.
Oxycapronsäure, Bild, Eig., Salze (Calcium-, Silber-) *K. Stahl, L. Landsberg* u. *F. Engelhorn* 433.
Oxy-*i*-capronsäurelacton, Bild. *J. Bredt* u. *R. Fittig* 433.
Oxycinchomeronsäure, Bild., Eig., Säurechlorid, Salze (Calcium-, Kupfer-, Silber-) *Z. H. Skraup* 932.
Oxycuminsäure, Darst. aus Amidocumins. dch. Stickoxyd, Eig., Anal., Silbersalz (Anal.), Const., Ident. mit Thymoxycumins. *v. Lippmann* und *Lange* 1663; Darst., Schmp. *dies.* 1876.
Oxydimorphin, Darst,, Eig., Zus., Einw. v. Methyljodid, v. salpetrigs. Silber, Salze (salzs., schwefels.) *K. Polstorff* 86, *ders.* u. *K. Broockmann* 88. 91. 92.
Oxydiphenylphtalid, Darst. aus *o*-Benzoylbenzoës. u. Phenol, Eig., Verh. gegen Schwefels., gegen Kali *v. Pechmann* 1613; geg. Chlorphosphor *ders.* 1614; gegen Essigsäureanhydrid, gegen Brom *ders.* 1615; Redukt. durch Zink zu Oxytriphenylmethancarbons. *ders.* 1616.
Oxyeugenylessigs., Darst., Eig. *L. Saarbach* 776.
Oxyhämoglobin, spektroskopischer Nachw. *C. von Noorden* 439; Molekulargew. *Hüfner* 2435.
Oxyimidochinon $C_{16}H_{11}O_2N$, Red. *A. Breuer* u. *T. Zincke* 631.
Oxykorksäure, Bild., Eig., Silbersalz *C. Hell* u. *O. Mühlhäuser* 477.
o-Oxymesitylensäure, Oxyd. zu *o-o*-Oxyuvitins. *Jacobsen* 2050.
Oxymethylnitrotoluyls., Entst. aus *p*-Xylenolmethyläther dch. Salpeters. *Canzoneri* 2420.
p-Oxymethylphenylzimmtsäure, Darst., Eig. *A. Oglialoro* 203.
Oxymethyltoluyls., Entst. aus *p*-Xylenolmethyläther dch. Salpeters. *Canzoneri* 2420.
Oxymorphin, Darst., Eig. *K. Broockmann* u. *K. Polstorff* 88.

p-Oxyphenetol, Daret. aus *p*-Diazophenetolsulfat, Eig., Uebf. in Aethyl-*p*-oxysalicylaldehyd *Hantzsch* 2419.

Oxyphenylanthranol, Darst. aus Oxytriphenylmethancarbons. durch Schwefels. *v. Pechmann* 1616.

Oxyphenylessigsäure, s. α-Oxytoluyls.

Oxyphenyloxacetanthranol, Darst., Eig., Anal., Verseifg. *v. Pechmann* 1617.

Oxyphenyloxanthranol, Darst., Uebf. in Acetverbdg. *ders.* 1617; Eig. *ders.* 1618.

p-Oxyphenylpropionsäure, s. Hydro-*p*-cumars.

Oxyphenylsenföl, Darst., Eig., Verh. geg. Ammoniak, geg. Essigsäureanhydrid *A. W. Hofmann* 10.

γ-Oxyisophtalsäure, Darst., Eig., Zus., Aethyläther, Methyläther, Salze (Baryum-, Blei-, Magnesium-, Silber-) *K. Heine* 491.

α-Oxyisophtalsäure, Entst. aus Aldehydharz dch. Kali *Ciamician* 1865.

γ-Oxyisophtalsäure, Darst., Eig., Einw. von Metallsalzlös. *O. Jacobsen* 703, *H. Lönnies* 705.

Oxypropionsäure, Darst., Eig., Const., Umw. in β-Chlormilchsäure, Natriumsalz, Einw. v. Schwefelsäure *E. Erlenmeyer* und *Kinkelin* 457; Const. *P. Melikoff* 956; Const. *E. Erlenmeyer* u. *F. Kinkelin* 1077; s. a. Oxyacrylsäure.

Oxypropylbenzoësulfos., Darst. aus Cymol (Campher), Verh. gegen Brom *R. Meyer* u. *Baur* 1495.

Oxystyrol, Const. *E. Erlenmeyer* 306.

Oxytetrinsäure u. Homologe *Demarçay* 1870.

Oxythymolessigsäure, Darst., Eig. *L. Saarbach* 776.

α-Oxytoluylsäure, Bild. *E.* u. *H. Salkowsky* 189; Vork. im Harn, Eig., Baryumsalz *E. Baumann* 279.

p-Oxytoluylsäure, Entst. aus Hydro-*p*-cumars. und Tyrosin dch. Fäulniss *Baumann* 1881.

Oxytoluyltropeïn, Darst., Eig., Salze (bromwasserstoffs., salzs., schwefels.) *A. Ladenburg* 1086; physiolog. Eig. *Völkers* u. *Quincke* 1088; bromwasserstoffsaures, Kryst. best. *von Lasaulx* 1087; s. a. Homatropin.

Oxytrialdin, Const. *Wischnegradsky* 2317.

Oxytriphenylmethancarbonsäure, Darst. aus Oxydiphenylphtalid dch. Zn, Eig., Anal., Verh. geg. Oxyd., geg. Schwefels. *v. Pechmann* 1616.

α-Oxyuvitinsäure, Darst., Eig. *Böttinger* 1933; ident. mit *o-o*-Oxyuvitins. *ders.* 2053.

β-Oxyuvitinsäure, Darst., Eig., Cadmiumsalz *ders.* 1934; ident. mit *o-o*-Oxyuvitins. *Jacobsen* 2053.

α-Oxyuvitinsäuredimethyläther, Darst., ident. mit *o-p*-Oxyuvitins. *Böttinger* 2345.

o-o-Oxyuvitinsäure, Entst. aus *o*-Oxymesitylensäure, Eig., Uebf. in *p*-Kresol, Dimethyläther, Salze des Ag, Ba, Zn *Jacobsen* 2050.

o-p-Oxyuvitinsäure, Darst. aus Sulfaminuvitins., Eig., Uebf. in *o*-Kresol, Dimethyläther, Salze d. Ag, Ba, Zn *ders.* 2050.

i-Oxyvalerocyamidin, Darst., Eig. *Duvillier* 1990.

i-Oxyvalerocyamin, Darst., Eig. *ders.* 1990.

Ozon, Einw. auf Metalle *A. Volta* 203; Bild. *H. Mac Leod* u. *A. R. Leeds* 568; Bild. *A. R. Leeds* 1066. 1132; in der Luft Existenzfrage *Schöne* 1503; Bild. aus Luft dch. feuchten Phosphor *Leeds* 1858; Einfluss der Temp. u. des Drucks bei Bild. von Ozon *Hautefeuille* u. *Chappuis* 1972; Verflüssigung *dies.* 2230; Anwesenheit in der Luft *Schöne* 2400; Darst. dch. elektrischen Strom aus Sauerstoff in Gegenwart e. fremden Gases

Hautefeuille u. *Chapuis* 2408; Verflüssigung bei Gegenwart v. Kohlens. u. seine Farbe im flüssigen Zustande *dies.* 2408.
Ozonometrische Best., mit Thalliumpapieren *Schöne* 1508; Einfluss d. Feuchtigkeit *ders.* 1509.

P.

Palladium, Einw. von Ozon *A. Volta* 203; Darst. aus Platinrückständen *T. Wilm* 1199 ff.
Palladammoniumchlorür, Wärmetönung *Isambert* 2409.
Palladiumammoniumjodür, Wärmetönung *ders.* 2409.
Palmellin, Aufbewahrung von Lös. *T. L. Phipson* 1142.
Palmitinaldehyd, Darst., Eig., Anal. *Krafft* 1416.
Palmitinsäure, Vork. ihres Nitrils im animal. Theer *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65.
Pankreas vom Menschen, Eig. *E. Herter* 822; hydrolytische Wirkung *Brown* u. *Heron* 2090.
Pankreasverdauung des Fibrins *J. Ossikowsky* 326.
Pankreatin, Verh. im Thierkörper *J. Béchamp* u. *E. Baltus* 823.
Papaïn, Darst. aus Carica papaya, Zus., Eig. *Wurtz* 2003.
Papaverin, Dichte *H. Schröder* 1075.
Paraffene *Schützenberger* u. *Jonine* 2429.
Paraffin des Buchenholztheers, Gew. von Lignocerins. *Hell* 1709.
Paraffine C_nH_{2n+2}, Best. der Anzahl der isomeren *F. Hermann* 792.
Paraverbindungen s. *p*-Verbindungen.
Parvolin im Tabakrauch *Vohl* und *Eulenberg* 1882; Darst., Eig. *Oechsner de Coninck* 1997.
Patentberichte *R. Biedermann* 210. 443. 583. 781. 830. 940. 1041. 1148. 1249. 1371. 1488. 1762. 2008. 2097. 2245.
Pelletierin, Eig., Trenn. *C. Tanret* 1031.
i-Pelletierin, Eig., Trenn. *ders.* 1031.
ps-Pelletierin, Eig., Trenn. *derselbe* 1031.
Penicillium glaucum, Einw. auf Methylpropylcarbinol *J. A. le Bel* 1029.
Pentableitetraglycerid, Bild., Eig. *Morawsky* 2429.
Pentableitrinitrat *ders.* 2430.
Pentabromaceton, Bild. *A. Claus* u. *R. Lindhorst* 1211.
Pentabromresorcin, Verh. geg. Erhitzen *Benedikt* 2083.
Pentabromtoluol, Darst., Eig., Zus. *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 974.
Pentachloräthan, Dampftension *W. Städel* 839.
Pentamethyläthol, Entst. aus Trichloracetylchlorid dch. Zinkmethyl *Bogomolez* 2393.
Pentamethylpropionsäure, Entsteh. aus Natriummethylat u. Natriumacetat dch. Kohlenoxyd, Siedep. *Geuther, Fröhlich* u. *Loos* 1357.
Pentanitrodiazoamidooxyhomofluorescëindiammonium, Darstellung, Eig., Zus, Salze (Kalium, Silber) *H. Schwarz* 562.
Pentathionsäure, Existenz *F. Kessler* 424; Nichtexistenz *W. Spring* 924; Existenz *Takamatsu* u. *Smith* 1976.
Pepsingehalt des Fischmagensaftes *Richet* u. *Pellet* 1246.
Pepton, physiolog. Eig. *A. Schmidt-Mülheim* 934; Darst. aus Harn (Eiweiss) *Hofmeister* 1753; Verhältniss zu den Eiweisskörpern *A. Kossel* 577; Z. Lehre d. — *Bekelharing* 2089.
Perchlormethylkohlensäureäther, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Erhitzen *Councler* 1698.
Pereirorinde, *O. Hesse* 1032.
Perhalogenirungen, *Wahl* 210.
Periodisches Gesetz, Geschichte *Mendelejeff* 1796.

Petroleum, Kaukasisches, Eig, Verh. geg. Schwefels., Verarb. auf Trinitro-*i*-xylol *Beilstein* u. *Kurbatow* 1818; amerik., Kohlenwasserstoffe *dies.* 2028; kaukasisches, Zus., Paraffengehalt *Schützenberger* u. *Jonine* 2428.
Petroleumäther, Unterschiede von Schiefernaphta u. Steinkohlenbenzin *Allen* 2096.
Petroleumcokes, Bestandth. *L. Prunier* u. *E. Varenne* 1141.
Petroleumkohlenwasserstoffe, Einw. von Aluminiumbromid, von Kohlenstoffhexabromid *Gustavson* 158.
Pflanzen, Geh. an Kupfer *Dieulafait* 1033; Stätigkeit d. Zus., Anal. *Pellet* 1483. 1484.
Pflanzenanalyse, *Parsons* 1370.
Pflanzenfarbstoffe als Reagentien auf Magnesiumsalze *F. v. Lepel* 766.
Phacozymase, Darst., Eig., *Béchamp* 1482.
Phenacetothiamid, Red. *P. Spica* 204.
Phenäthylamin, Darst., Eig. *ders.* 204.
Phenäthylharnstoff, Darst., Eig. *ders.* 205.
Phenanthren, Const. *F. R. Japp* 573.
Phenanthrenäthylhydrochinon, Darst., Eig., Const., Oxyd., Dest. mit Zinkstaub, Einw. von Kali *ders.* 761.
Phenanthrenbromsulfos.Kalium, —Silber, —Baryum, Darst., Eig. *R. Anschütz* u. *v. Siemiensky* 1179.
Phenanthrencarbonsäure (α- u. β-), Darst., Eig., Oxyd., Salze (Baryum, Natrium) *F. R. Japp* 573.
Phenanthrenchinon, Const. *ders.* 761; Const. *v. Sommaruga* 1243; Uebf. dch. Ammoniak in Phenantrenchinonimid u. d. Körper $C_{28}H_{19}N_3O$ *ders.* 1242; Dichte *H. Schröder* 1071; Einw. von Benzaldehyd *Japp* u. *Wilcock* 2085.
Phenanthrendiimid, aus Phenantrenchinon dch. Ammoniak *v. Sommaruga* 1242.
Phenanthrendisulfosäure, Darst., Reinig., Eig., Kali- u. Natriumformiatschmelze, Dest. mit Kaliumcyanid, Einw. von Resorcin u. Pyrogallol, Salze (Baryum, Kalium, Silber) *Eug. Fischer* 314.
Phenanthrensulfonresorcin, Darst., Eig., Zus., Red,, Einw. von Brom *ders.* 317.
β-Phenanthrensulfosäure, Darst., Eig., Salze des Pb u. Ba, Uebf. in Phenol *Morton* u. *Geyer* 1870.
Phenanthrolchinon, Eig. *R. Anschütz* u. *v. Siemienski* 1180.
Phenetol, physiol. Wirkg., Umw. in Chinäthons. dch. Organismus *Kossel* 1879.
Phenochinon, Zus. *O. Hesse* 436.
Phenol, Umw. in Corallin *C. Zulkowsky* 931; Vork. im animal. Theer *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 75; Vork. im Harn *L. Brieger* 1143; Entst. b. Fäulniss aus Hydro-*p*-cumars. u. Tyrosin *Baumann* 1881; Verh. geg. Chinonchlorimid *A. Hirsch* 1909; Einführung von Carboxylgruppen *Senhofer* u. *Brunner* 2083; Einw. von Chlorkalk *Dianin* 2403.
Phenolglycolsäure, Verh. i. Thierkörper *Nencki* u. *Giacosa* 2001.
Phenolphtalein, Eig., Acetylirung, Chlorid *A. Baeyer* 1027.
Phenolphtalidinchlorid, Bildung, Eig., Red. *A. Baeyer* 1028.
Phenolphtalol, Bild., Eig., Red., Acetylirung *ders.* 1028.
Phenol-*o*-sulfosäure, Einw. von Diazodinitrophenol *Stebbins* 1994; Krystallwasser, Verh. geg. Kaliumhydroxyd *Herzig* 2233.
Phenol-*m*-sulfosäure, Einw. von Resorcin *Eug. Fischer* 318.
p-Phenolsulfosäure aus Hydrazo-*m*-benzoldisulfos., Darst., Salze des Ba, K., Verh. geg. Oxyd., geg. Salpeters. *Brunnemann* 1361.

Phenylacetamid s. α-Toluylamid.
Phenylaceton, Umw. in Methylketol *A. Baeyer* u. *O. R. Jackson* 187.
Phenylacetonitril, Einw. v. Zinkäthyl *Frankland* u. *Tompkins* 1995.
Phenyläthylaldehyd, Bild. *E. Erlenmeyer* 303.
Phenyläthylpropionsäure, Darstellung, Eig., Zus., Const., Umw. in Aethylhydrocarbostyril, Salze (Baryum, Silber) *A. Baeyer* u. *O. R. Jackson* 115.
Phenylamidobuttersäure, Darst., Eig., Verh. geg. Ag u. Hg, Chlorhydrat *Duvillier* 1866.
β-Phenylamidobuttersäure, Darstellung, Schmp. *Balbiano* 1865.
β-Phenylamidobuttersäureanilid, Darst., Eig. *Balbiano* 1865.
Phenylamidoessigsäure, Darst., Eig., Zus., Dest. mit Kalk, Blei- u. Kupferverb., salzs. Salz *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 383; Darst. aus Hydrobenzamid, Ident. *Plöchl* 2120.
Phenylangelicasäure, Reduktion *A. Baeyer* u. *O. R. Jackson* 115.
Phenylanthracen, Bildung, Eig. *A. Baeyer* 1027.
Phenylanthracendihydrür, Darstellung, Eig. *ders.* 1027.
Phenylanthranol, Darstell., Eig., Oxyd., Red., Einw. von Zinkstaub *ders.* 1026.
Phenylbenzenylamidophenylmercaptan, Entst. aus Benzoylamidodiphenyl, Schmp. *J. Zimmermann* 1968.
Phenylborchlorid, Darst., Eig., Einwirkung von Chlor, von Wasser *A. Michaelis* u. *P. Becker* 58.
Phenylbrommilchsäure, Redukt., Einw. von Wasser *E. Erlenmeyer* 305, Zus. *Jutz* 309.
Phenylbromphenylthioharnstoff, Darst., Eig., Zus. *M. Dennstedt* 231.
Phenyl-*h*-cinchonidin (α- u. β-), Darst. dch. Anilin, Eig., Anal, Platinverb., Dijodmethylverb. *Claus* u. *Bätke* 2194.
Phenylcyanamid, Einw. von Glycocoll *F. Berger* 992.
Phenyldisulfid, Gew. aus Thiophenol durch Schwefels. u. Chlorsulfos. *Otto* 1290.
p-Phenylendiamin, Bildung *W. von Miller* 542. 803. 980; *R. Nietzki* 800; Uebf. in Chinondichlordiimid *A. Hirsch* 1009.
Phenylennaphtylenoxyd, Bild,, Eig., Formel *C. Grübe* u. *W. Knecht* 1023.
Phenylessigs., s. α-Toluyls.
Phenylessigsäther, Verh. gegen Natrium *Hodgkinson* 1869.
Phenylessigsbenzyläther, Verh. geg. Natrium *ders.* 1869.
Phenylglycocoll, Einw. v. Cyanamid *F. Berger* 992.
Phenylglycocyamin, Vers. z. Darst. *ders.* 992.
Phenylguanyldiphenylthiocarbamid, Bezeichng. *Bamberger* 1581.
Phenylharnstoffe aus den drei isomeren Chlornitrobenzolen, Darst., Eig. *P. Meyer* 13.
Phenylhydrozimmts., Entst. aus Phenylessigsbenzyläther durch Natrium *Hodgkinson* 1869.
Phenyllactimid, Bild., Eig. *E. Posen* 435.
Phenylmilchs. (α-), Darst., Eig., Const., Einw. v. Schwefels. *E. Erlenmeyer* 303; Const. *A. Ladenburg* u. *L. Rügheimer* 377; Synth. aus Malonsester, Ident. *Conrad* 2159.
Phenyl-β-naphtylamin, Darst. aus Anilin, β-Naphtol u. Chlorzink, Eig., Chlorhydrat *Merz* u. *Weith* 1300.
Phenylnaphtylcarbazol, Umw. in das Azolin, Oxyd. *C. Grübe* u. *W. Knecht* 1023.
Phenylnaphtylcarbazolchinon, Eig. *dies.* 1023.
Phenyloxyacryls., Bild. *E. Erlenmeyer* 305.

Phenyloxanthranol, Darst., Eig. *A. Baeyer* 1026.
Phenylphenylenglycocoll, Darst. aus *p*-Amidodiphenyl durch Chloressigs., Eig., Anal., Aethyläther *J. Zimmermann* 1966.
Phenylphenylsenföl, Darst., Eig. *A. W. Hofmann* 17.
Phenylpropions., s. Hydrozimmts.
Phenylsenföl, Einw. v. Phosphorpentachlorid, v. Benzoylchlorid *A. W. Hofmann* 8; aus den drei isomeren Chlornitrobenzolen, Darst., Eig. *P. Meyer* 13; Einw. v. Glycolid, v. Chloressigs. mit und ohne Alkohol, mit Aether *C. Liebermann* und *M. Völtzkow* 276. 682; Uebf. in Guanylphenylthiocarbamid *Bamberger* 1581.
Phenylsenfölglycolid, Darst., Eig., Zus., Einw. v. Barythydrat *C. Liebermann* u. *M. Völtzkow* 276. 682.
Phenylsulfurethan, Einw. v. Chloressigs., v. Alkohol u. Salzs., v. Chloressigäther *dies.* 276; Verh. gegen Basen, essigsaur. Kupfer, Bleiessig, Silberlös., Quecksilberchlorid, Aethyl- u. Methyljodid, Schwefels., Ammoniak *C. Liebermann* 682.
Phenylsulfurethanäthyläther, Darst., Eig., Einw. v. Schwefels., Platindoppelsalz *ders.* 686.
Phenylsulfurethanmethyläther, Darst., Eig., Platindoppelsalz, Einw. v. Anilin, v. Ammoniak *ders.* 686.
Phenylurethansulfür (halbgeschwefeltes), Darst., Eig., Anal. *Liebermann* u. *Natanson* 1575.
Phenylvalerians., normal, Darst., Eig., Zus., Nitrirung, Salze (Baryum, Silber), *A. Baeyer* u. *J. R. Jackson* 115.
Philippin, Existenz *M. Delafontaine* 570.
Phlobaphen, Darst. aus Gerberlohe, Ident. mit Eichenroth, Eig., Verh. geg. Alkalien, Oxyd., Zus., Triacetylder., Tribenzoylder. *Böttinger* 1361.
Phloroglucin, Einw. v. Sulfodiazobenzol *J. H. Stebbins* 574; Einw. v. Chlorkohlens.äther *G. Bender* 699; Einw. v. *p*-Diazobenzolsulfos. *J. H. Stebbins* 716; Isomere *A. Gautier* 1140.
Phloroglucinphtaleïn, Darst., Eig., Anal., Verh. gegen Zinkstaub *Link* 1652.
Phloroglucinphtalin, Darst. *ders.* 1653.
Phosphate, Verh. zu citronens. Ammoniak *Grupe* u. *Tollens* 1267; geringe, Aufschluss durch Schwefliges. *Alldred* 2006.
Phosphenylchlorid, Verh. geg. Antimonchlorid, Chlorjod, Silicium u. Zinnchlorid, Titanchlorid *Köhler* 1626.
Phosphenylsulfochlorid, Darst., Eig. *ders.* 463.
Phosphenyltetrachlorid, Bild. aus Phosphenylchlorid u. Chlorjod *ders.* 1626; Doppelverb. m. Antimonpentachlorid *ders.* 1626.
Phosphoniumbromid, Entst. aus Phosphor d. Bromwasserstoffs. *Damoiseau* 2411.
Phosphoniumjodid, Einwirk. von Schwefelkohlenstoff *H. Jahn* 127. 614; Entst. aus Phosphor u. Jodwasserstoffs. *Damoiseau* 2410.
Phosphor, Oxyd. *H. Mac Leod* u. *A. R. Leeds* 568.
Phosphors., Best. *C. Mohr* u. *Brunner* 1035.
Phosphor, Nachw. *L. Medicus* 1040; Atomvolumen bei sein. Siedep. u. in Verbindungen *Ramsay* u. *Masson* 2146. 2147; Verh. gegen Jod- und Bromwasserstoffs. *Damoiseau* 2410; Auffindung in Vergiftungsfällen *Selmi* 2440.
Phosphorantimondecachlorid, Darst., Eig., Zus. *H. Köhler* 875.
Phosphorchlorür, Einwirkungsprodukte auf Benzol im Phosphenylapparat *ders.* 1623.
Phosphorchlorürjodid, Darstell.

aus Phosphortrichlorid durch Jod *Sloot* 2229.
Phosphorescenz organischer und organisirter Körper *Bronislaus Radziszewsky* 1742.
Phosphorflecken, Bild. *V. Merz* u. *W. Weith* 723.
Phosphorit, Zers. dch. Torf *Gustavson* 2404.
Phosphoroxychlorid, Einw. von Metallen u. Metalloiden *B. Reinitzer* u. *H. Goldschmidt* 845.
Phosphoroxyd *Leverrier's*, Exist., Bild., Eig., Zus. *dies.* 845.
Phosphorpentachlorid, Einw. v. Aethyläther *C. Liebermann* und *L. Landshoff* 690.
Phosphorpentajodid, Exist., Verhalten geg. Wärme *Hampton* 1976.
Phosphorpentasulfid, Anw. zur Dampfdichtebest. *W. Knecht* 1034.
Phosphorsäure, Trenn. von Eisenoxyd und Thonerde *Derosne* 197; Nachw. *W. A. Ross* 1144; Best. in Citratlösung *Grupe* u. *Tollens* 1269; Fabrikation *Colson* 1487; Best., Gewichtsanal. dch. Magnesialös. *Peitzsch*, *Rohn* u. *Wagner* 2242; Bindung im Boden *Kostitscheff* 2402; Anwesenh. im Kuhharn *Chevron* 2437.
Phosphorsaure Salze, Einw. von Schwefels. *J. Post* 57; Zurückgehen *A. Millot* 1038; *A. Cohlson* 1036; *C. F. Meyer* 1037.
Phosphortrichlorid, Verh. zu Antimonpentachlorid *H. Köhler* 875; Verh. geg. Jod *Sloot* 2029.
Phosphorvergiftung bei Hühnern *Fränkel* u. *Röhrmann* 2238.
Phosphorwasserstoff, Verh. beim Entzünden *V. Merz* u. *W. Weith* 724.
Phosphorwolframsäure, Darst., Eig., Zus. *Sprenger* 2413.
Photometer, neues chemisch. *J. M. Eder* 166.
Phtalanil, Einw. von Benzoylchlorid *O. Döbner* 1011.
Phtalein der Diphens., Darst. aus Diphens.anhydrid, Phenol u. Zinnchlorid, Eig., Zus. *Gräbe* und *Mensching* 1304.
Phtalid, Einw. von Chlor, v. Phosphorpentachlorid *E. v. Gerichten* 418.
Phtalsäure, Dichte *H. Schröder* 1071; Verb. m. Phenolen *A. Baeyer* 1137.
Phtalsäureäthyläther, saurer, Darst., Baryumsalz *A. Michael* 1873.
Phtalsäurephenyläther, Darst., Eig., Zus. *E. v. Gerichten* 419.
Phtalylchlorid, Const., Einw. von Phosphorpentachlorid *ders.* 417.
Phtalyltropeïn, Darst., Eig., Zus., Platindoppelsalz *A. Ladenburg* 108. 1085.
Phylloporphyrin a. Chlorophyllan, Eig. *Hoppe-Seyler* 1245.
Physikalische Eigenschaften, Beziehungen zur chemischen Const. *J. W. Brühl* 1119. 1520.
Physiologischer Chemismus, Topographie *Pflüger* 2432.
Phytolaccinsäure, Darstell., Eig. *Terreil* 2428.
Picrochinon, Darst., Eig., Verh. geg. Schwefels., Anal., *Burg* 1835.
Picen, Darst. aus Braunkohlentheer, Eig., Anal., Zus., Verh. geg. Schwefels., Oxyd., Brom u. Jod *ders.* 1834.
Picolin, Vork. *H. Weidel* und *G. L. Ciamician* 65; Darst., Eig. *Richard* 197; im Tabakrauch *Vohl* u. *Eulenberg* 1882; Entst. aus uvitoninsaur. Kalk, Anal. *Böttinger* 2034.
Pikrinsäure, Einw. von salpeters. Diazobenzol *J. H. Stebbins* 43; Einw. von Diazobenzol *ders.* 574; Einw. auf Mineralien *H. C. Bolton* 426.
Pikrotin, Darst., Schmp., Eig., Zus. *Barth* u. *Kretschy* 1243.
Pikrotoxin, Zerleg. in Pikrotoxin, Pikrotin und Anamirtin, Eig., Zus. *dies.* 1243.

Pilocarpin, Zus., Salze, Zers., Gehalt an Jaborin *Harnack* u. *Meyer* 1997; Darst., Anal., Uebf. in Coniin *Poehl* 2401.
Pilze, Fettbild. *C. v. Nägeli* u. *O. Löw* 439.
Pinakolino *W. Thörner* u. *T. Zincke* 641.
Pinakone, *Thörner* u. *Zincke* 641; Aetherifikationsgrenze *Menschutkin* 1812; des Allylacetons, Darst., Anal. *Markoffnikoff* 1843.
Piperidin, Formel *O. Wallach* 524.
Piperonal, Umw. in Methylen- und Methylen-α-homokaffees. *C. Lorenz* 756.
Platin, Einw. v. Ozon *A. Volta* 203; Einw. von Kalium und Natrium *V. Meyer* 391; sulfocyanwasserstoffsaures, Darst., Eig., Zus. *V. Marcano* 925; Löslichkeit in Schwefels. bei Gehalt an Salpetrigs. *Scheurer-Kestner* 1975.
Platinbromid, Darst., Eig., Zus. *V. Meyer* u. *H. Züblin* 404.
Platinchlorid, Einw. von Kaliumbromid *L. Pitkin* 568.
Platingruppe, Verhinderung des Strahlens beim Golde *A. D. van Riemsdyk* 936.
Platinmetalle, Chemie der *T. Wilm* 1198.
Platinsulfocyanat, Zus. *G. Wyroubloff* 1137.
Platojodonitrite *L. F. Nilson* 775.
Podophyllin, Vorkomm., Eig., Zus. *J. Guaresci* 579.
Polysanderholz, Harz dess. *A. Terreil* u. *A. Wolff* 1142.
Polyverbindungen der anorgan. Chemie *Butlerow* 2402.
Pomeranze, Aschenanalysen *Ricciardi* 1889.
Potasche, Best. des Sodagehaltes *A. van Hasselt* 1040; Gewinn. aus Schafsschweiss *Fleckel* 2397.
Ponceau, S., SS., Sus. *R. Nietzky* 800; *W. von Miller* 542. 803; RR., Darst. *L. Vignan* und *J. B. Boasson* 1060.
Primula farinosa, Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. von Lepel* 766.
Propan, Verbrennungswärme *Thomsen* 1324.
Propargyls. Kalium, Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Lös. v. Silbernitrat u. Kupferchlorür *Bandrowsky* 2340.
Propenylamidophenylmercaptan, Darst., Eig., Zus., Platinsalz *A. W. Hofmann* 21; Darst. aus Propionylanilid u. Schwefel *ders.* 1225.
Propenyltricarbons.ester, Entst. aus Malons.ester u. Chloressigester, Eig. *Bischoff* 2164.
Propepton, Eig. *A. Schmidt-Mülheim* 934.
Propionitril, Vork. im animal. Theer *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65.
Propionsäure, Umw. in Isobernsteinsäure *J. Rosicki* 209; Bild. *A. Cahours* u. *E. Demarçay* 428; Einw. von Brom *C. Hell* u. *F. Urech* 531; Bild aus milchs. Kalk dch. Spaltpilzgährung *Fitz* 1309; Doppelsalz des Ca u. Ba, Ca u. Sr, Ca u. Pb, Mg u. Pb, Eig., Krystfrm., Zus., Anal. *ders.* 1312.
Propionylameisens.amid, Darst., Eig., Anal. *Claisen* u. *Moritz* 2122.
Propionylameisensäure, Darst. aus Propionylchlorid, Anal., Eig., Salze d. Ag, Ba u. s. w. Uebf. in α-Oxybutters. *dies.* 2123.
Propionylcyanid, Darstell., Eig., Anal., Uebf. in Propionylameisens. *dies.* 2121.
Propylacetal, Darst., Eig. *de Girard* 2232.
Propylaldehyd, spec. und molek. Brechungsverm. *Brühl* 1522.
Propylalkohol (norm.), Bild. aus Glycerin *A. Fitz* 36; (norm. u. Iso-), Einw. von Zinkstaub *H. Jahn* 988; (norm.), Bild. aus Glycerin durch Spaltpilzgährung *Fitz* 1311; spec. u. mol. Brechungsverm. *Brühl* 1521.

i-Propylalkohol, spec. und molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1521.
Propylamin, Einw. v. Chlorkohlensäureäther *L. Schreiner* 572.
Propylbenzol, Verh. im Thierkörper *Nencki* u. *Giacosa* 2001.
Propylbromid, spec. u. mol. Brechungsverm. *Brühl* 1521.
i-Propylbromid, spec. und molek. Brechungsverm. *ders.* 1521.
Propylen, Verbrennungsw. *Thomsen* 1324; Entst. aus Eisessig dch. Zinkstaub *Jahn* 2111; aus Aceton dch. Zink *ders.* 2112.
i-Propylenchlorhydrin, Verh. geg. Dimethyl- u. Methylamin *Morley* 1806; Uebf. in Trimethyloxy-*i*-propylammoniumchlorid *ders.* 1805.
Propylenchlorhydrin, Einw. von Trimethylamin *Morley* 1990.
Propylenglycol, Aetherificationsgrenze *Menschutkin* 1812. 1814; Entst. aus Glycerin dch. Natrium *Fernbach* 1983.
i-Propylenneurin, Darst. aus *i*-Propylenchlorhydrin, Uebf. in Hydrat *Morley* 1805.
i-Propylessigs., Darst. *Conrad* u. *Bischof* 2079.
Propyljodid, specif. und molekul. Brechungsvermögen *Brühl* 1521.
i-Propyljodid, specif. u. molekul. Brechungsvermögen *ders.* 1521.
Propylkohlensäther, Darst., Eig. *Röse* 2418.
i-Propylmalons., Darst. *Conrad* u. *Bischof* 2079; Eig., Aethyläther, Umw. in Valerians. *M. Conrad* u. *C. A. Bischoff* 595.
Propylneurin, Darst., Eig. *Morley* 1990.
i-Propylphosphorchlorür, Entst. aus Quecksilberpropyl u. Phosphorchlorür *Michaelis* 2175.
Propylphycit, sog. *A. Claus* u. *R. Lindhorst* 120.
Propylsantonat (norm.), Darst., Eig. *Carnelutti* und *Nasini* 2209; Drehungsverm. *dies.* 2210.
Propyl-*p*-santonat, Darst., Eig., opt. Drehungsverm. *dies.* 2209.
m-*i*-Propyltoluol, Synth., Ident. *Ziegler* u. *Kelbe* 1399.
Proteïnstoffe, Eig., Quant. Best., Trenn. v. anderen Stickstoffverb, Einw. v. saurem Magensaft *A. Stutzer* 251.
Protocatechusäure, Dichte *H. Schröder* 1074.
Protokoll der Sitzung v. 12. Jan 1, v. 26. Jan. 113, v. 9. Febr. 217, v. 24. Febr. 297, v. 8. März 449, v. 22. März 589, v. 12. April 785, v. 26. April 834, v. 10. Mai 945, v. 24. Mai 1045, v. 14. Juni 1153, v. 28. Juni 1257, v. 12. Juli 1381, v. 26. Juli 1493, v. 11. Oktob. 1773, v. 25. Oktob. 1901, v. 8. Nov. 2017, v. 22. Nov. 2105, v. 13. Dec. 2249.
—, d. Vorstandssitzung v. 11. Jan. 6, v. 8. Febr. 219, v. 7. März 453.
—, d. Generalversammlung 2452.
Ptyalin, Eig. *Dufresne* 201.
Pulvins., Darst. aus Vulpins., aus Pulvinsanhydrid, Eig., Anal., Zers., Salze des Ag, Ba *Spiegel* 1637.
Pulvinsäureacetylmethyläther, Darst. aus Vulpinsäure, Eig., Anal. *Spiegel* 1634.
Pulvinamins., Darst. aus Pulvins.-anhydrid, Eig., Anal. *ders.* 1633.
Pulvinsanhydrid, Darst. aus Vulpins. durch Erhitzen, Eig., Anal., Verh. zu Metallalkylaten, Uebf. in Pulvins. *ders.* 1630 Uebf. in Aethylpulvins., in Methylpulvins. (Vulpins.), in Pulvinamins. *ders.* 1633.
Pulvinsdimethyläther, Darst., Eig. *ders.* 1634.
Purpur d. Alten *Schunk* 2087.
i-Purpurin, Erk. neb. Alizarin u. Flavopurpurin *E. Schunk* u. *H. Römer* 41.
Pyren, Kryst.messung, Anal., Dichte-*Smith* u. *Davies* 1480; Darst. versuch *Stebbins* 1875.

Pyridin, Vork. *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65; Darst., Eig. *Richard* 197; Formel *O. Wallach* 524; Entst. aus Apophyllens. durch Erhitzen *v. Gerichten* 1636.

Pyridinbasen aus Cinchonin, Trennung *Oechsner de Coninck* 1996.

Pyridincarbonsäure, s. a. Nicotinsäure u. Pyrocinchomeronsäure.

β-Pyridindicarbons., s. a. *i*-Cinchomerons.

Pyridindicarbonsäure, Gew. aus Apophyllens. dch. Salzs., Eig., Anal., Salze des Cu, Ag. (Anal.), Ba (Anal), Ca (Anal.), Verh. geg. Eisenvitriol, geg. Erhitzen *v. Gerichten* 1636; s. a. Cinchomeronsäure.

Pyridintricarbonsäure aus Chinaalkaloiden, Ident. mit der aus Cinchoninsäure, Eig., Salze (Baryum-, Calcium-, Kalium-, Silber) *S. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* 152; Entst. aus Lepidin dch. Oxyd. *dies.* 1640; Entst. aus Uvitonins., Eig., Verh. geg. Salze d. Fe, Ag, Pb, Cu, Ba, Zus. *Böttinger* 2048.

Pyrit, Best. des Schwefelgehalts *A. Houzeau* 1145.

Pyrocinchomeronsäure, Darst., Eig. Salze (salzs., Platindoppel) *S. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* 63.

Pyrogallocarbons., Darst., Eig. *Senhofer* u. *Brunner* 2083.

Pyrogallol, Einw. von salpeters. Diazobenzol *J. H. Stebbins* 44; Einw. auf Phenanthrendisulfosäure *Eug. Fischer* 318; Einw. v. Diazobenzol *J. H. Stebbins* 574; Einw. v. Benzotrichlorid *O. Döbner* 613; Einw. v. Chlorkohlensäureäther *G. Bender* 698; Einw. auf Mineralien *H. C. Bolton* 726.

Pyrogalluss., Einw. v. Ammoniumcarbonat *Senhofer* u. *Brunner* 1876.

Pyroguajacin, Gew., Eig., Acetylverb., Benzoylverb., Bromderiv., Uebf. in Chinon *Wiesner* 2235.

Pyrophosphorylchlorid, Bild. *R. Reinitzer* u. *H. Goldschmidt* 845.

Pyrotritarsäure, Bild., Eig., Aethyläther Salze (Natrium-, Silber-) *G. H. U. Harrow* 928.

Pyroweinsäure, Dichte *H. Schröder* 1072.

Pyroxylin, Zus. *J. M. Eder* 169.

Pyrrol, Bild., Einw. von Zink *C. A. Bell* 877; Bild. *A. Bernthsen* u. *C. Buch* 1047; Vork. im animal. Theer, Reindarst., Eig., Siedep., Dampfd., Einw. von Säuren, von Silberoxyd *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 65.

β-Pyrrolcarbons., Bild. aus Pyrrolkalium dch. Kohlens., Eig. *Ciamician* 2236.

Pyrrolroth, Eig., Zus. *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 72.

Q.

Quebrachin, Darst. aus Aspidosperma Quebracho, Eig., Anal., Salze *Hesse* 2308.

Quecksilber, Einw. von Ozon *A. Volta* 203; Abwesenheit in d. Rocherquelle zu St. Nectaire *Lefort* 1485; freiwillige Oxydation, Verh. gegen Salzs. und geg. Kochsalz *Berthelot* 2409.

Quecksilberäthyl, Verh. geg. Jodalkyle, Jodoform *Suida* 2233.

Quecksilberäthylmercaptid, Verh. bei höherer Temperatur, Uebf. in Aethyldisulfid Schmp. *Otto* 1289.

Quecksilberbromid, Einw. auf Anilin, *o*- u. *p*-Toluidin *O. Klein* 834.

Quecksilberchlorid, Einw. organ. Substanzen im Licht *J. M. Eder* 166; Dampfd. *V.* u. *C. Meyer* 403.

Quecksilbercyanid, Dichte *H. Schröder* 1073.

Quecksilberdiphenyl, Einw. von Borchlorid *A. Michaelis* u. *P. Becker* 58.

Quecksilberjodid, Einw. auf Anilin, *o*- u. *p*-Toluidin *O. Klein* 834;

Lösl. in Essigs.anhydrid *Rosenfeld* 1476.
Quecksilberoxyd in alten Graupulvermustern *Lindo* 1860; Einw. v. Natrium *Beketoff* 2392.
Quecksilberoxydul, saures schwefels., Entst., Eig. *Braham* 1978.
Quercitglucin, Darst., Eig. *A. Gautier* 1140.
Quercit, Vork. in Eichengerbsäure *Böttinger* 1362.
Quintenylamidophenylmercaptan, Darst., Eig., Zus., Platinsalz *A. W. Hofmann* 22; Darst. aus Valeranilid u. Schwefel *ders.* 1225.

R.

Rauchgasanalysen, Zuverlässigkeit 2245.
Rautenöl, s. Methylnonylketon.
Reaktion, Geschwindigkeit *B. Pawlewski* 334.
Reduktionen, durch oxalsaures Eisenkalium *J. M. Eder* 500.
Referate, s. a. Correspondenzen u. Patentberichte.
—, *E. Mylius* 422. 568 774. 817. 924. 1016. 1130. 1238. 1353. 1477. 1738. 1857. 1970. 2073. 2230. 2406.
Reflektions-Cuprimeter *Bayley* 1486.
Refraktionsvermögen, Beziehung zur Molekularstruktur *Janowsky* 2415.
Reipertswiller Mineralquelle, Anal. *Willm* 1248.
Reisstärke, Löslichmachung, Darstellung, Eig., Verh. geg. Kalk u. Baryt *Zulkowsky* 1395.
Resodicarbonsäure (α- und β-), Bild., Eig., Einw. von Schwefelsäure *C. Senhofer* u. *C. Brunner* 930.
Resorcin, Einw. auf Phenanthrendisulfosäure, Phenol-*m*-sulfosäure *Eug. Fischer* 317; Einw. von Benzotrichlorid *O. Döbner* 610: Einw. v. Chlorkohlensäureäther *G. Bender* 697; Trenn. der entstand. Prod. *E. Custer* 697; Einw. von Königswasser *S. Reymann* 811; von kohlensaurem Ammonium u. Wasser *C. Senhofer* und *C. Brunner* 930; von Harnstoff, Entst. v. Cyanurs.dioxyphenylenäther *Birnbaum* und *Gurie* 1618; Aetherificationsgrenze *Menschutkin* 1812; Verh. geg. Chinonchlorimid *A. Hirsch* 1909; Einw. auf Diazonaphtalinsulfos. *Stebbins* 1994; Uebf. in Methyl und Dimethyläther *Tiemann* u. *Parrisius* 2362.
Resorcinbenzein, Darst., Eig., Zus., Red., Const., Einw. von Brom *O. Döbner* 610.
Resorcindimethyläther, Darst., Eig. *Oechsner de Coninck* 1991.
Resorcin-*i*-succinein, Darst., Eig. *J. Rosicki* 208.
Resorcylsäure, Bild., Eig. *C. Senhofer* u. *C. Brunner* 930.
α-Resorcyls., Const. *Tiemann* und *Parrisius* 2379.
β-Resorcylsäure, Const. *Tiemann* u. *Parrisius* 2379.
β-Resorcylaldehyd, Uebf. in Dimethyläther, Const. *dies.* 2370.
Respiration, in d. Inanition *Finkler* 2432.
Rhinanthin, Vork., Eig. *Hartwich* 2092.
Rhodanquecksilber, Verhalt. geg. Methylsenföl *Michael* 1866.
Rhododendron, Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. von Lepel* 766.
Rinde, v. Alstonia spectabilis, Vork. von Alstonamin, Ditamin, Echitamin u. Echitin *Hesse* 1750.
Roquefortkäse, Reifen *N. Sieber* 779.
Rohzucker, s. Zucker.
Rohrzucker, Inversion dch. Kohlensäure *v. Lippmann* 1822; Umwandlung in Ulminkörper durch Schwefelsäure *Sestini* 1877; spec. Drehung in verschied. Lösungsmitteln *Tollens* 2297.
Rosanilin, Nachw. im Rothwein *V. Wartha* 657; Constit. *Rosenstiehl*

1241; Bild. aus Anilin dch. Zinnperchlorid *Girard* u. *Pabst* 1873; Const. *E.* u. *O. Fischer* 2207.
o-Rosanilin, Nichtexistenz *E.* u. *O. Fischer* 2204.
p-Rosanilin. Const. *dies.* 2206.
Rosanilinsalze, Const. *A. Rosenstiehl* 1137.
Rotationsrichtung, Umkehrung b. opt. aktiv. Substanzen 2329; Ursache d. Aenderung *Landolt* 2336.
Rothwein, künstliche Färbung *A. Andrée* 582; Prüfung *Gänge* 2005; s. a. Wein.
Rouen, Zus. des Mineralwassers *A. Houzeau* 1145.
Rouge français. Red. *W. v. Miller* 268.
Rubeanwasserstoffsaures Natrium, Darst. *O. Wallach* 528.
Rubidin, in Schieferölen *Bong* 2000.
Rubidiumjodid, Volumencontraktion *Müller Erzbach* 1658.
Rubidiumchlorid, Volumencontraktion *ders.* 1658.
Rubidiumbromid, Volumencontrakt. *ders.* 1658.
Rubus Schamaemorus, Farbstoff von — *Cech* 2236.
Rübenzucker, s. Zucker.

S.

Saccharin, Bild., Eig. *Peligot* 196; Krystallform u. opt. Eig. *Des Cloiseaux* 196; Eig. *Berthelot* 198; Drehbarkeit, Verh. geg. Fehl. Lös., H_2SO_4, KOH, übermangans. Kali, NHO_3, Darst. aus Levulose *Peligot* 1364; Vorkommen i. Osmosezucker *v. Lippmann* 1826; Darst., Schmp., Anal., Zus., Const., opt. Drehungsverm., Verh. gegen Jodwasserstoffs. *Scheibler* 2212.
Saccharinsäure, Salze des Ba, Ca, K, NH_4, opt. Drehungsvermögen *ders.* 2215.
Saccharon, Darst., Schmp. *ders.* 2217.
Saccharose, Milchs.gährung b. Gegenwart v. Harn *Cazeneuve* 1880.
Sacchulmigesäure, Darstell., Eig. *Sestini* 2000.
Sacchulmin, Eig. *ders.* 2000.
Sacchulminsäure, Bild. aus Rohrzucker dch. Schwefels., Eig., Formel, Verh. geg. Silbernitrat und Barytwasser *ders.* 1877; Eig. *ders.* 2000.
Sacchulmum, Bild. aus Rohrzucker *ders.* 1877.
Säureamide, Einw. von Phosphorpentachlorid *O. Wallach* 522.
Säuregelb, Diazotirung und Combination mit β-Naphtol od. Naphtoldisulfosäure *W. von Miller* 542, 803, 980; *R. Nietzki* 800.
Säuren, ungesättigte *R. Fittig* 431.
Safranin, Bild. *R. Bindschedler* 207.
Salbei, Aetherisches Oel der — *P. Muir* 2088.
Salicylaldehyd, Einw. von Essigsäureanhydrid *P. Barbier* 435, 1023.
Salicylamid, Verh. geg. Salzs. *Schulerud* 1987.
Salicylanilid, Nitrirung *C. Mensching* 462.
Salicyligsäure, s. Salicylaldehyd.
Salicyl-*o*-nitranilid, Darst., Eig, Red. *C. Mensching* 462.
Salicylsäure, Verh. geg. Phosphorsäure *B. Vangel* 356; Nachw. in Wein und Fruchtsäften *L. Weigert* 442; Einw. von Diazobenzol *J. H. Stebbins* 716; Verh. geg. Bierwürze u. phosphorsaures Natrium *H. Kolbe* u. *E. v. Meyer* 939; Verh. zu Bierwürze *W. Hempel* 994; Zers. durch Holzsubstanz *H. Kolbe* 1142; Zerstörung dch. Holzsubstanz 1759; Löslk. in Wasser *Bourgoin* 1888.
Salicyltropeïn, Darst., Eig., Zus., Verh. zu Reag., Salze (salzs., Gold- u. Platindoppel) *A. Ladenburg* 106; *ders.* und *G. Meyer* 1083.
Saligenin, Synth. *W. H. Syrcene* 435; Umw. in Salireton *P. Giacosa*

777; Uebf. in Aethylderiv. *Bötsch* 2235.
Salireton, Bildung, Eig. *P. Giacosa* 777.
Salpeter, Bild. *Schlösing* u. *Müntz* 194, 201.
Salpetergehalt, der Reipertswiller Mineralquelle *Willm* 1248.
Salpetersäure, Einw. auf die Carbonate von Baryum, Calcium und Strontium *B. Pawlewsky* 334; Bildungswärme *J. Thomsen* 499, 1094; Best. als Stickoxyd m. Eisenoxydulsalz, Bemerkg. *Warington* 1886; Zersetzg. dch. Zinnchlorür *v. Dumreicher* 2231; quant. Best. durch Uebf. in Ammoniak dch. Zinnchlorür *ders.* 2241.
Salpetersäuregehalt, von Thee, Caffee, Valonen u. s. w. *Bing* 2244.
Salpetersäureäther, Zers. durch Zinnchlorür *v. Dumreicher* 2231.
Salpeters. Ammoniak, mit Glaubersalz, m. Soda, m. phosphorsaur. Natrium, Kältemischung *Ditte* 1353.
Salpetrigsäure, Const. *G. Lunge* 208; Bild.-Wärme *J. Thomsen* 499; Zers. dch. Zinnchlorür *v. Dumreicher* 2231.
Salze, Diffus. in wässriger Lösung *J. H. Long* 1016; Zersetzung durch Flüssigkeiten *Ditte* 2231.
Salzsäure, spec. Wärme conc. Lösungen *Hammerl* 195; Einw. auf d. Carbonate von Baryum, Calcium u. Strontium *B. Pawlewski* 334; Dichte bei hoh. Temp. *J. M. Crafts* 776.
Salzsäureabsorption, *Rosenfeld* 1475.
Salzsäure, Verh. gegen oxals. Kalk *Ostwald* 1970; Darstell. in Laboratorien *de Koninck* 2240.
Samarin, Spektralunters. *M. Delafontaine* 570.
Samarium, Vork., Eig. *C. Marignac* 1134.
Samarskit, Zus. *ders.* 1134.
Sambucus niger, Saft als Reag. a. Magnesiumsalze *F. von Lepel* 766.
Samen, Chlorgehalt *Nolte* 197; Geh. an Eiweisskörpern *H. Ritthausen* 577.
Santonige Säure, Uebf. in Dimethylnaphtalin *dies.* 1516.
i-Santonige Säure, Uebf. in Dimethylnaphtalin *Cannizzaro* u. *Carnelutti* 1316.
Santonin, isomeres, Darstell., Eig., Einw. ven Natriumhyhrat *S. Cannizzaro* u. *L. Valenti* 575.
m-Santonine, Darst. aus *p*-Santonid, Dibromderiv. *Cannizzaro* u. *Carnelutti* 2430.
Santoninderiv. opt. Drehungsverm. *Carnelutti* u. *Nasini* 2210.
Santonsäure, Einw. von Phosphorpentachlorid *Cannizzaro* u. *Carnelutti* 2430.
Saphir, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Sarkin, Verb. mit Pikrins., chroms. Kalium u. Ferrocyankalium, Unterscheid. v. Xanthin u. Guanin *Capranica* 1752.
Sarkosin, Verh. im Organismus *E. Salkowski* 779.
Sauerstoff, Best. im Wasser *J. König* u. *C. Krauch* 154; aktiver, Best. *A. Bertrand* 579; Best. des aktiven, im Baryum- und Wasserstoffhyperoxyd *ders.* 1039; Atomrefraktion *J. W. Brühl* 1119; Dichte des flüssigen *J. Offret* 1131; Aufnahme dch. Baryt *Boussingault* 1738; Best. des freien im Wasser, vergleichende Vers. *König* u. *Krunch* 1756; Wirk. auf bromhaltige Moleküle mit mehrfach untereinander gebund. Kohlenstoffatomen *Demole* 1980.
Sauerstoff-Hämoglobin, Verh. geg. Oxyd., Untersch. von Kohlenoxyd-Hämoglobin *Weyl* und *Anrep* 1294.
Sauerstoff-Methämoglobin *dies.* 1295.
Saugpumpe, neue *Bayley* 2443.

Scandin *M. Delafontaine* 570; spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Scandium, Atomgew. *Nilson* 1441; Ident. mit Ekabor *ders.* 1442.
Scandiumdiselenit, Darst., Eig. *ders.* 1447.
Scandiumhydrat, Darst., Eig. *ders.* 1444.
Scandiumnitrat, Darst., Eig. *ders.* 1445.
Scandiumoxalat, Darst., Eig. *ders.* 1447.
Scandiumoxyd, Darst. *ders.* 1439.
Scandiumoxyd, Darst. *ders.* 1439; Eig. *ders.* 1442; Zus. *ders.* 1448.
Scandiumselenit, neutrales, Darst., Eig. *ders.* 1446.
Scandiumsulfat, wasserfreies, Darst., Eig. *ders.* 1444; wasserhaltiges, Darst., Eig. *ders.* 1445; Doppelsalz mit Kaliumsulfat, Darst. *ders.* 1440; Trennung von Ytterbiumsulfat, Eig. *ders.* 1446; spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1462.
Schafschweiss, Verarb. auf Potasche *Fleckel* 2397.
Schieferöle, Bestandtheile *Bong* 2000.
Schiessbaumwolle, Zus. *J. M. Eder* 169; Bild.wärme *Sarrau* u. *Vieille* 1477; Zers. im geschlossenen Gefässe *dies.* 1369.
Schiesspulver, Best. *A. Wagner* 2245.
Schlangenblut, Zus. *Tiegel* 2434.
Schmelzpunkt, Best. *G. Roster* 580.
Schmelzpunkte, hohe, *T. Carnelley* u. *W. Carleton-Williams* 817.
Schmieröle aus kaukas. Petroleum, Verwdg. *Beilstein* u. *Kurbatow* 1818.
Schwefel, Nachw. in org. Substanzen in Gegenwart v. Stickstoff u. Halogenen *P. Spica* 205; Best. in Kiesen *R. Fresenius* 441; Best. *A. Houzeau* 1145; Best. i. Grubengas *Wright* 1488; Best. i. Schwefelkiesen *Deutecom* 1758; *Lunge* 2242; Verbrennungswärme *J. Thomsen* 959; Verbrennungsrückstand *Chapmann-Jones* 1364; Vork. *W. Wallace* 1146; Vork. von freiem — bei Dest. von Steinkohlentheer *Kehlstadt* 1345; Lösl. in Essigs.anhydrid *Rosenfeld* 1476; Einw. auf Wasser *Colson* 1859.
Schwefelarsen, Giftigkeit *Ossikowsky* 2240.
Schwefelhaltige Benzylverbindungen *Otto* 1283.
Schwefelkiese, Best. d. Schwefelgehaltes *R. Fresenius* 441.
Schwefelkohlenstoff, Nachweis u. titrimetr. Methode *Macagno* 2438; Best. dch. Ueof. in Kupferxanthogenat *A. W. Hofmann* 1734; Best. kleiner Mengen mittelst Triäthylphosphin *ders.* 1735; Löslichkeit im Wasser *Page* 2079; Vork. im käufl. Senföl aus Sinapis juncea u. S. nigra; Best. durch Triäthylphosphin *A. W. Hofmann* 1733. 1736; Einw. v. Phosphoniumjodid *H. Jahn* 127. 614; v. Eisenfeile u. Wasser *O. Löw* 324; Entzündung, Schwefelabscheidung *V. Merz* und *W. Weith* 723; Verh. zu Aethylphosphin *A. W. Hofmann* 1737; geg. Antimonpentachlorid *Bertrand* u. *Finot* 1975.
Schwefelphosphor, flüssiger, Darst., Eig., Verh. gegen Alkohol, Aether u. s. w. *Schulze* 1862.
Schwefelsäure, Darst. arsenfreier *F. Selmi* 579; Fabrikation, Best. d. Stickstoffverb. *J. Mactear* 937; Bild. *R. Maly* 1033; Reinigung *F. Selmi* 206; Best. im Harn *E. Salkowsky* 2442; (freie), Entd. im Wein und Essig *Casali* 2439; Verh. geg. Platin *Scheurer-Kestner* 1975.
Schwefelsäureäthyläther (neutr.), Darst. *Villiers* 1355; Verh. gegen Ammoniak *Claesson* und *Lundvall* 1701; geg. Triäthylamin, Entst. v. Tetraäthylammoniumsalz, Verh geg. Aethylamin, gegen Anilin, Entst. v.

Aethylanilinsalz, Verh. geg. Diäthylamin, Entst. von Triäthylamin *dies.* 1704; Verh. geg. *p*-Toluidin, Entst. v. Aethyl-*p*-toluidinsalz *dies.* 1705; Verh. geg. Dimethylanilin, Entst. von Dimethyläthylphenylammoniumsalz *dies.* 1705; Verh. geg. *o*-Toluidin *dies.* 1705.

Schwefelsäuremethyläther, Verh. gegen Ammoniak, Entst. von Methylamin *dies.* 1700; Verh. geg. Aethylamin *dies.* 1702; gegen Triäthylamin, Entst. v. äthylschwefels. Triäthylmethylammonium *dies.* 1702; Verh. gegen Diäthylamin, Entst. v. Diäthyldimethylammoniumplatinchlorid *dies.* 1702; Verh. geg. Anilin, Entst. von Methylanilin *dies.* 1703; Verh. gegen Dimethylanilin, Entst. von Trimethylphenylammonium-methylschwefelsäure *dies.* 1703; Verh. geg. *p*-Toluidin; geg. *o*-Toluidin *dies.* 1703; Verh. gegen Tribenzylamin, Entst. v. Methyltribenzylammoniumsalz *dies.* 1703.

Schwefelsaure Salze, alkalimetr. Best. *J. Grossmann* 824.

Schwefelstickstoff, Uebf. in Chlorschwefelstickstoff *Demarçay* 2412.

Schwefelwasserstoff, Einw. auf Kupfer *V. Merz* u. *W. Weith* 722.

Schwefelwasserstoffapparat *Smith* 1370.

Schwefelsäure, Nachw. im Wein *V. Wartha* 660.

Schwefelsäureanhydrid, Einwirkung auf alkal. Erden *K. Birnbaum* u. *C. Wittich* 651.

Schwefels. Natrium, Verhalten geg. unlösl. Schwefel *Bellamy* 1975.

Schwefligs. salze, Zers. dch. Wärme *Barbaglia* u. *Gucci* 2325.

Schwermetalle, der Schwefelammoniumgruppe, Trennung *C. Zimmermann* 2093.

Seidenraupen, Heilvers. d. Schlafsucht der mit Salicyls. u. Benzoës. *Cech* 2002.

Selenate, Volumconstitution *Schröder* 2413.

Selenigsäure, Const. *A. Michaëlis* u. *B. Landmann* 656.

Selensäurekaliumalaun, Accomod. *A. Polis* 337.

Selenwasserstoff, Darst. aus Selen u. Colophen *Etard* u. *Moissan* 1862.

Senföl, käufl., Gehalt an Schwefelkohlenstoff *A. W. Hofmann* 1732.; künst. Gehalt an Schwefelkohlenstoff *ders.* 1736.

Sesquibleiglycerid, Bild., Eig. *Morawsky* 2429.

Sequoien, Darst., aus Sequoia gigantea; Eig., Dampfdichte (Isomer zu Fluoren) *Lunge* u. *Steinkauler* 1656.

Serin, Eig. *E. Erlenmeyer* u. *F. Kinkelin* 1077; Kryst., Best., *K. Haushofer* 1078.

Serumalbumin, Darst. aus Muskelextrakt *Demant* 2002.

Siedepunkte, hohe *T. Carnelley* u. *W. Carleton-Williams* 817.

Silber, elektrolytische Best. *Fresenius* u. *Bergmann* 1755; Einw. v. Ozon *A. Volta* 203; Einw. von Kalium u. Natrium *V. Meyer* 391; Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd *Berthelot* 1018; Verh. geg. Salzs. u. Luft; geg. Chlornatrium *ders.* 2410.

Silberammoniumoxyd, in Lösg., Ber., Zus. *Prescott* 1740.

Silbercyanid, Dichte *H. Schräder* 1074.

Silberoxyd, Einw. von Wasserstoffhyperoxyd *Berthelot* 1018.

Silberperthiocyanat, Bild. *R. W. Atkinson* 1022.

Silbersalze, zweibas. Säuren der Fetts.reihe, Verh. geg. Jod *Birnbaum* u. *Gaier* 1270.

Silbertrioxyd, Bild., Eig. *Berthelot* 1020.

Silberultramarin, Darst., Umw. in die Lithiumverb. *K. Heumann* 925.

Siliciumchlorid, Verh. geg. Phosphenylchlorid *Köhler* 1626.

Siliciumdioxydhydrat, Zus. *v. Bemmelen* 1466.
Siliciumhexaäthyl, Bild. *C. Friedel* u. *A. Ladenburg* 925.
Silciumhexabromid, Darst., Eig. *dies.* 925.
Siliciumhexachlorid, Darst., Eig. *dies.* 925.
Siliciumhexajodid, Darst., Eig. Einw. von Wasser, von Alkohol, von Zinkäthyl, von Brom, von Quecksilberchlorid *dies.* 925.
Siliciumtetraäthyl, Bild. *dies.* 925.
Siliciumtetrajodid, Darst. *dies.* 925.
Siliciumtriäthyl, Bild. *dies.* 925.
Siliciumwasserstoff, Zers. durch den elektr. Strom *Ogier* 200.
Silicooxalsäurehydrat, Bild., Eig. *C. Friedel* u. *A. Ladenburg* 925.
Simaba Waldivia, Verarb. auf Bitterstoff (Waldivin) *Tanret* 2427.
Skatol, Const. *J. Ossikovsky* 328; Bild. *E.* u. *H. Salkowski* 191; Darst. aus Hirn *Nencki* 2002; aus Indigo *Baeyer* 2339; Trennung vom Indol, Entst. *Brieger* 2238.
Skatolbildende Substanz, Bild., Eig. *E.* u. *H. Salkowski* 191, *E. Baumann* 279.
Skatolcarbons., Darst. aus Blutfibrin dch. Fäulniss, Kryst., Anal. *E.* u. *H. Salkowski* 2217.
Skorodit, künstl. Darst. *Verneuil* u. *Bourgeois* 570.
Soja hispida, Anal. *Pellet* 1483; Bereit. einer Subst., in Glucose leicht überführbar *Levallois* 1484.
Sorbinsäure, Const. *N. Menschutkin* 163; Best. in Potaschen *A. v. Hasselt* 1040; Aetherific. *Menschutkin* 162; Einw. v. Brom- oder Jodwasserstoff *K. Stahl, L. Landsberg* u. *F. Engelhorn* 432.
Spaltpilzgährungen, *Fitz* 1309.
Specifische Drehung des Invertzuckers *v. Lippmann* 1825; des Milchzuckers *Schmöger* 1922.
Specifisches Gewicht, s. Gewicht, Verh. z. Molekulargew. *T. E. Thorpe* 817. 1018.
Spektralanalyse, quantit. *C. von Noorden* 439.
Spektralbeobachtung, Neue Methode *J. N. Lockyer* 938.
Spinell, Vork., Zus. *J. V. Janovsky* 141.
Stärke, Einw. v. Fermont *Musculus* u. *von Mehring* 823; Lösg. in Glycerin, Darst., Eig., Verh. geg. Kalk und Baryt, Molekularrotation *Zulkowsky* 1395; Verzuckerung durch Schwefels. *Allihn* 1761.
Stärkezucker, Uebf. in Saccharin *Scheibler* 2213; Entd. neben raffinirtem *Cassamajor* 1247.
Stahl, Best. des Kohlenstoffs *C. S. Justum* 441; Unters. auf Kohlenstoff *Spear Parker* 2006; Kohlenstoffzustand im —, Wirk. d. Härtens *Hogg* 2232.
Stearinaldehyd, Darst., Eig., Anal, *Krafft* 1417.
Stearinsäure, Vork. ihres Nitrils im animal. Theer *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65; Verh. geg. Phosphorsäure *B. Vangel* 355; gegen chols. Baryum *Latschinoff* 1911.
i-Stearins., Darst., Eig., Salze d. Ba, Ag, Aethyläther *Guthzeit* 1984.
Steinkohlen, Aschenbest. *F. Muck* 1034; Schwefelgeh. *W. Wallace* 1146.
Steinkohle, Bez. zu Chenopodin *Reinsch* 1862.
Steinkohlen, Aschenbest. *A. Wagner* 2245; Best. v. Kohlenstoff, Wasserstoff u. Wasser *Tschirikoff* 2399.
Stere s. Volumenmaass.
Stereocaulum, Vesuvianum, chem. Bestandth. *M. Cappola* 378; Verarb. auf Atranors. *Paternò* 1878.
Stickstoff, Nachw. in organ. Sub-

stanzen in Gegenwart von Schwefel u. Halogenen *P. Spica* 205; Nachw. in organ. Körpern *J. Remsen* 348; Best. *A. Prehn* und *R. Hornberger* 441; Tabelle zur Berechnung *E. Trachsel* 441; Best. *W. H. Perkin* 581; volum. Best. *H. Schwarz* 771; App. zur Best. *E. Ludwig* 883; *H. Schiff* 885; Best. *R. Zulkowsky* 1096; Ermittelung der Genauigkeit der Methode *J. Reis* 1102; Best. in Eisen und Stahl *Allen* 1247; in organ. Substanzen (offnes Rohr) *Groves* 1841; in org. Substanzen *ders.* 1886; m. Natronkalk *Gassend* u. *Quantin* 2241; vol. Bestimmungsapparat ohne Quecksilber 2248.

Stickstoffdioxyd, Bildungswärme *J. Thomsen* 499. 1094.

Stickstoffhaltige organische Körper, Absorpt. d. Stickstoffoxyde bei Anal. *Perkin* 1486.

Stickstoffoxyd, Bildungswärme *J. Thomsen* 498. 1094; Zers. dch. Zinnchlorür *v. Dumreicher* 2231.

Stickstoffoxyde, Bildungswärme *Berthelot* 1477; Absorption durch Kaliumchromat *Perkin* 1486.

Stickstoffoxydul, Bildungsw. *J. Thomsen* 498. 1094.

Stickstoffoxydul, Verh. geg. Zinnchlorür, Dichtebest. *v. Dumreicher* 2231.

Stickstoffsauerstoffverbindungen, Verh. geg. Zinnchlorür *ders.* 2231.

Stickstoffverbindungen bei der Schwefelsäurefabrikation, Best. *J. Mactear* 937.

Stilben, Bild. *C. L. Reimer* 744.

Strahlen des Goldes *A. D. van Riemsdyk* 986.

Strecker'sche Base, $C_9H_{15}N_5$, Nichtbild. *S. C. Passavant* 429.

Strontium, dichromsaures, Darst., Eig., Zus. *K. Preis* u. *B. Raymann* 842; kohlensaures, Einw. v. Salpetersäure oder Salzs. *B. Pawlewsky* 334.

Strontiumnitrat, Krystallwasser *Baker* 2079.

Strontiumoxyd, Einw. v. Schwefligsäure *K. Birnbaum* u. *C. Wittich* 651; Kryst., spec. Gew. *Brügelmann* 1741.

Styracin, Dichte 1072.

Styrol, Bildung *E. Erlenmeyer* 305; Verh. geg. Saltriges. *Tönnies* 1849; Bildung aus Drachenblut dch. Zink *Bötsch* 2234.

Succinamid, Darst., Eig. *Möller* 1988.

Succincyamidsilber, Darst., Eig. *ders.* 1988.

Succincyaminsäure, Darst., Eig. *ders.* 1988; Salze d. K., Na, Ag, Ba, Ca *ders.* 1987.

Succincyanimid, Darst., Eigensch. *ders.* 1988.

Succinimid, Einw. v. Zink, Wasserstoff *C. A. Bell* 877; Verh. geg. Phosphorpentachlorid u. Zinkstaub *A. Bernthsen* u. *C. Buch* 1047.

Succinin, Eig. *A. Funaro* u. *L. Danesi* 820.

Succinylchlorid, Red. *A. Saytzeff* 1061.

Sulfamin-*i*-phtalsäureanhydrid dch. Oxyd. s. *a-m*-Xylolsulfamid, Anal., *Jacobsen* 1554; Eig., Verhalt. geg. Ba *ders.* 1557.

Sulfamin-*i*-phtalsäure, Baryumsalz *Jacobsen* u. *Lönnies* 1557.

Sulfamin-*i*-phtalsäureanhydrid Silberverbdg. *dies.* 1557.

Sulfanilsäure, Bildung *W. v. Miller* 268, 542. 803, 980; *R. Nietzki* 800.

Sulfat, alkalimetr. Best. *J. Grossmann* 824; Volumconstitution *Schröder* 2413.

Sulfhydantoïn, s. a. Thiohydantoïn.

Sulfhydranilin, siehe Amidophenylmercaptan.

Sulfide, Uebf. in Sulfone *Otto* 1275.

Sulfinsäuren, Const. *ders.* 1272.

Sulfinsäureäther, Darst. aus Sulfinsäuren *ders.* 1282.

Sulfoverbindungen, s. a. Thioverbindungen.
Sulfoamidophenolanilide, Darst., Eig. *J. Post* u. *L. Holst* 617.
Sulfone, Synth. aus sulfins. Salzen u. Bromalkylen *Otto* 1272.
Sulfobenzoylamidophenole, Darstell., Eig. *J. Post* und *L. Holst* 617.
Sulfocyanmethyl, Uebf. i. Methylsenföl dch. Erhitzen *A. W. Hofmann* 1349.
Sulfocyanursäuremethyläther, Darst. aus Sulfocyanmethyl, Eig., Anal., Schwefelbest., Verhalt. geg. H_2O, geg. NH_3 *ders.* 1351.
Sulfodiazobenzol, Einw. v. Phloroglucin *J. H. Stebbins* 574.
Sulfonessigsäure, s. Essigsulfos.
α-Sulfo-*i*-phtalsäure, Darst., Eig., Kaliumsalz, Baryumsalz, Verh. geg. Ag *Jacobsen* u. *Lönnies* 1556.
Sulfurethane, Const. *C. Liebermann* 682.
Sumachlaub, Geh. an Tannin *H. Macagno* 578.
Sumpfgas, s. Methan.
Superphosphate, Darstell. *J. Post* 57; Werthbest. *C. Mohr*, *Brunner* 1035; *A. Colsohn* 1036; *C. F. Meyer* 1037; *A. Millot* 1038; Zurückgehen Eisen- u. Thonerdehaltiger, (Berichtigung) *C. F. Meyer* 1758.
Sylvan, Vork., Reindarst., Eig., Zus., Einw. von Reag. *A. Atterberg* 879.

T.

Tabak, Aschengeh. *L. Ricciardi* 207.
Tabakrauch, Geh. an Blaus. *Le Bon* u. *Noël* 1882; Geh. an Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Parvolin, Corindin u. Viridin *Vohl* u. *Eulenberg* 1882.
Tannin, Geh. von Japanischen Galläpfeln, Früchten v. Alnus firma u. versch. Rinden *Johikawa* 2443; s. a. Gerbsäure.
Tanninlösung, Verh. nach Zusatz v. Pilzen in Licht und Dunkelheit *Leeds* 2006.
o-Tartrantimonigesäure, Darst., Eig., Zinksalz, Cobaltsalz (Anal.) *Clarke* u. *Stallo* 1788; Vergleich mit *m*-Tartrantimonigesäure *ders.* 1791; Zers. *dies.* 1792.
o-Tartrantimonigos, Const. *Clarke* u. *Stallo* 1794.
Tartronsäure, Bild., Eig., Kaliumsalz *M. Conrad* und *C. A. Bischoff* 600; Entst. aus Dichlormilchs. dch. Baryt *Grimaux* u. *Adam* 1864.
Taxus baccata, Gehalt an e. Alkaloid u. an Milossin *Amato* u. *Capparelli* 1999.
Tellur, Atomgew. *W. L. Wills* 1133.
Temperatur, Best., calorimetrische *V. Meyer* 407; Einfluss auf den Verlauf chem. Umsetzungen *M. P. Muir* u. *C. Slater* 774; Best. *F. Meier* u. *J. M. Crafts* 851; Best. hoher *H. St. Clair-Deville* u. *L. Troost* 1021. 1034; Messung hoher *J. M. Crafts* und *F. Meier* 1033; Best. hoher *V. Meyer* 1103.
Terbium, Vork. *C. Marignac* 1134.
Terebin, Const. *E. Erlenmeyer* 305.
Terephtalsanhydrid, Bild., Versuch *Markownikoff* 1844.
Terpen (polymer.), aus Harzessenz dch. Dest. *Tilden* 1605.
—, (opt. inaktiv) aus Harzessenz *ders.* 1607.
Terpene, Prüfung auf Cymol *Hartley* 2097.
Terpentin, salzsaures, Einw. von Natrium *E. A. Letts* 793.
Terpentinöl, Verb. mit Aluminiumbromid *G. Gustavson* 158; Einw. von Jod *B. Raymann* und *K. Preis* 344; von Natrium *J. de Montgolfier* 821; Elektrolyse *A. Renard* 932; Umwdlg. in Cymol *Bruère* 1750.
Terpinol, $C_{20}H_{32}H_2O$ aus Umbellaria, Bild., Eig., Zus., Dampfd. *G. B. Wilkutt* 630; *J. M. Stillmann* 629.

Tetraäthylammonium, Entst. aus Schwefels.äthyläther dch. Ammoniak, Platindoppelsalz (Anal.) *Claesson* u. *Lundvall* 1701.
Tetraäthylammoniumäthorschwefels., Entst. aus Triäthylamin u. Schwefels.äthyläther, Platindoppelsalz (Anal.) *dies.* 1704.
Tetraäthylammoniumnitroprussid *O. Bernheimer* 926.
Tetraäthylammoniumsalz, Entst. aus Brom-, resp. Jodmethyl u. Methylamin *Duvillièr* u. *Buisine* 1744.
Tetraäthylcholansäure, Darst., Eig., Zus., Salze (Kalium, Natrium) *P. Latschinoff* 1052.
Tetrabromcapronsäure, Einw. v. Wasser, von kohlens. Natrium *K. Stahl, L. Landsberg* u. *F. Engelhorn* 433.
Tetrabromdiphenol, Darst., Eig., Zus., Acetylirung, Oxyd. *G. Magatti* 224.
Tetrabromdiphenolchinon, Darst., Eig., Zus., Const. *ders.* 224.
Tetrabrom-*p*-ditolylamin, Darst. aus *p*-Ditolylnitrosamin *Lehne* 1545.
Tetrabromhomocosin, Darst., Eig., Zus., Natriumsalz *H. Schwarz* 554.
Tetrabromhydrazo-*m*-benzoldisulfos., Darst., Eig., Zus., Salze des Ag, NH_4, K, Ba, Diazoverb. *Jordan* 1360.
Tetrabromnaphtylphenylamin, Darst., Eig. *Streiff* 1853.
Tetrabromnicotin, Darst., Eig. *Cahours* u. *Etard* 1744.
Tetrabrom-β-orcin, Darst., Eig., Uebf. in Dibrom-β-orcin *Stenhouse* u. *Groves* 1748.
Tetrabromphenolbrom, Verh. *Benedikt* 2084.
Tetrabromphenolphtalin, Eig., Red. *Baeyer* 1028.
Tetrabromresorcinbenzeïn, Darst., Eig., Zus. *O. Döbner* 612.
Tetrabromtoluidine, Darst., Eig., Verh. zu Reag. *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 974.
Tetrabromtoluole, *dies.* 974.
Tetra-*i*-butylen, Entst. aus *i*-Dibutylen dch. Salpeters. *Konowaloff* 2397.
Tetracetylchinid, Darst., Eig. *O. Hesse* 436.
Tetracetylhomofluoresceïn, Darst., Eig., Zus. *H. Schwarz* 557.
Tetrachloräthan (α- u. β-), Dampftension *W. Städel* 839.
Tetrachloranthracen, Darst. aus Dichloranthracentetrachlorid, Eig., Anal., Uebf. in Dichloranthrachinon *Liebermann* u. *Lindemann* 1589.
Tetrachlorchinon, Kryst. aus Benzol, Verh. geg. Salzs. *Levy* u. *Schultz* 1429.
Tetrachlordiphenol, Darst., Eig., Zus., Oxyd. *G. Magatti* 227.
Tetrachlordiphenolchinon, Darstellg, Eig., Zus. *ders.* 227.
Tetrachlordipropylresorcin, Darst., Eig., Anal., Zers. dch. Erhitzen *Kariof* 1678.
Tetrachlorhydrochinon, Darst. aus Trichlorchinon dch. Salzs., Benzoylverb. *Levy* u. *Schultz* 1429.
Tetrachlornaphtalin, Uebf. in neues Dichlornaphtalin dch. Silberoxyd *Leeds* u. *Everhart* 1870.
Tetrachlor-β-orcin, Darst., Eig., Uebf. in Dichlor-β-orcin *Stenhouse* u. *Groves* 1748.
Tetrachlor-*p*-phenylendiamin, Darst. aus Chinondichlordiimid *A. Hirsch* 1909.
Tetrahedrit, mit theilweisem Ersatz des Cu durch Pb, Anal. *Clarke* u. *Owens* 1786.
Tetrahydrochinolin, Darst., Aethyl-, Acetyl-, Benzoylderivate *Wischnegradsky* 2400.
Tetramethylammonium, salpeters., Bild. *E. Duvillier* u. *A. Buisine* 1137.
Tetramethylammoniumnitro-

prussid, Darst., Eig. *O. Bernheimer* 926.
Tetramethyldiamidodiphenyläthan, Darst. aus Dimethylanilin und Aethylenbromid, Eig., Anal., Salze, Platinverb., Oxalat, Pikrins.-verb., Verh. geg. Brom u. Salpeters. *Schoop* 2196.
Tetramethyldiamidotriphenylmethan, Oxyd. *O. Fischer* u. *P. Greiff* 671.
Tetramethyldiamidotritolylmethan, Darst., Eig., Zus., Oxyd., Platindoppelsalz *O. Fischer* u. *C. Riedel* 807.
Tetramethyldiphenyldiamin, Darst. aus Dimethylamin dch. Stickoxyd *Lippmann* u. *Lange* 2137; Eig., Anal. *dies.* 2139.
Tetramethyl-*m*-phenylendiamin, Einw. auf Bromacetylbenzol *W. Städel* u. *O. Siepermann* 844.
Tetramethyltetrazon, Darst., Eig., Salze, Verh. gegen Säuren *Renouf* 2173.
Tetranitrocarbazol, Darst., Eig. *C. Grübe* 1024.
Tetraoxytriphenylmethan, Darstellg., Eig., Zus. *O. Döbner* 611.
Tetraphenyläthan, Entst. *Friedel* u. *Balsohn* 1241; Entst. aus Diphenylcarbinoläther dch. Red., Const. *Sugumenny* 2392.
Tetraphenyläthylen, Entst. *Friedel* u. *Balsohn* 1241.
Tetrinsäure, Oxytetrins. u. Homologe, Darst., Eig. *Demarçay* 1479. 1870.
Thalictrin, Darst. aus unr. Makrocarpin, Eig. *Doassans* 1878.
Thalictrum makrocarpum, Verarb. auf Makrocarpin *Hanriot* und *Doassan* .
Thalliumalaun, kubischer *A. Polis* 367.
Thalliumchromalaun, Accommod. *ders.* 367.
Thalliumoxydulhydrat, Anwdg. zu ozonometrisch. Best. *Schöne* 1508; Ber. *ders.* 1511.
Thebaïn, Dichte *H. Schröder* 1074.
Theer, animalischer, Zus. *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 65. 934; Geh. an 2 isom. Lutidinen *Weidel* u. *Herzig* 2422.
Thermochemische Unters. üb. die Theorie d. Kohlenstoffverb. *Thomsen* 1321.
Thermoregulator, *L. von Babo* 1221—22.
Thiacetmethylanilid, Darst., Eig. *O. Wallach* 528.
Thiacetsäure, Einw. v. Cyanamid *J. M. Crafts* 776.
Thiacettoluidid (*o*- u. *p*-), Darst., Eig. *O. Wallach* u. *Pannes* 529.
o-Thioameisensäurebenzyläther, Krystallf. *M. Dennstedt* 238.
Thiamide, Umw. in Isothiamide *O. Wallach* 527.
Thierische Stoffe, Desinfekt. *Vautelet* 1487.
Thierkörper, Gesch. d. Oxydation im — *Baumann* u. *Preusse* 2239.
Thiobenzoësäurebenzyläther, Darst. aus Benzoylchlorid u. Benzylsulfhydrat, Eig., Krystf., Verh. *Otto* 1285.
Thiobromphenylurethan, Darst., Eig., Zus. *M. Dennstedt* 231.
Thiodicyandiamin, s. Guanylthioharnstoff *Bamberger* 1580.
Thioformobromanilid, Darstellg., Eig., Zus. *M. Dennstedt* 236.
Thioharnstoff, Einw. v. Chloressigsäure, von Chloracetylharnstoff, von Chloracetyldimethylharnstoff *J. M. A. Kramps* 789; Dichte *H. Schröder* 1071.
Thiohydantoïn, Einw. von Chlor, Brom *Kramps* 788; Synth. aus Cyanamid u. Thioglycols., Ident., Anal., Const. *Andreasch* 1421.
Thiohydantoïns., Darst. *ders.* 789.
Thiokohlensäureäther, Bild. *C.*

Liebermann 687; Entst. aus *p*-Tolylsulfurethan dch. Schwefels. *Liebermann* u. *Natanson* 1578.
Thiooxanilid, Reindarst. *O. Wallach* 527.
Thiophenylsulfons. äthyläther, Darst., Verh. *Otto* 1283.
Thiosulfos. äther, Synth. *ders.* 1282.
Thiotetrapyridin, Bild., Einw. v. Salpeters., Dest. mit Kupfer *A. Cahours* u. *A. Etard* 777.
Thiovaleraldehyd, Bild. aus Valeraldehyd und Schwefel, Eig., Anal. *Barbaglia* 1574.
Thonerde, Trenng. von Phosphors. und Eisenoxyd *Derosne* 197.
Thonerdesalze, Störung des Verdauungsprocesses *Molt* 1754.
Thonige Erden, Anal. *F. Sestini* 826.
Thorerde, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.
Thorit-ähnliches Mineral, Gehalt an Uran *Collier* 1740.
Thoriumsulfat, spec. Wärme, molekul. Wärme *Nilson* u. *Pettersson* 1462.
Thulin, fehlende Reindarst. *M. Delafontaine* 570.
Thulium, Eig. *Clève* 1974.
Thymoglycols., Darst., Eig., Salze *Spica* 1992.
Thymol, Einw. von Chloressigsäure *L. Saarbach* 776; Entst. aus Bromcampher dch. Chlorzink, Eig., Anal., Dampfd. *R. Schiff* 1407; Uebf. in Thymoglycols. *Spica* 1992.
β-Thymol in Schieferölen *Bong* 2000.
γ-Thymol in Schieferölen *ders.* 2000.
Thymus serpyllum, Best. des äth. Oeles *E. Jahn* 1141.
Tinte auf Briefen u. Dokumenten, Prüfung *W. Thomson* 1886.
Titanchlorid, Einw. auf Essigsäure u. ihr Anhydrid *A. Bertrand* 926; Verb. mit Acetylchlorid, Eig. *ders.* 1189; Verbdg. mit Aethyläther *ders.* 1479; Verh. geg. Phosphenylchlorid *Köhler* 1626.
Titantetrachlorid, Verbindg. mit Phosphortrichlorid *Bertrand* 1478.
Todtenstarre, Gehalt d. Muskelfleisches an Glycogen u. Milchsäure *Boehm* 2433.
Tolandichlorür, Bild., Eig., Red. *Hanhardt* 209.
Toluchinon, Bild., Eig., Zus. *C. Riedel* 126.
Toluidin, (*o*- u. *p*-), Einw. von Quecksilberbromid u. -jodid *O. Klein* 834; Einw. von Brom *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 962.
o-Toluidin, Umw. in Tolylglycocoll u. Tolylurethan *G. Staats* 137; Verh. geg. Schwefelsäureäthyläther *Claesson* u. *Lundvall* 1705; Uebf. in Sulfos. *Nevile* u. *Winther* 1941; Verh. für Fuchsinbild. *E.* u. *O. Fischer* 2205.
m-Toluidin, Darstell., Eig., Salze (salzs., Platindoppel) *O. Widman* 676; Darst. *J. Cosack* 1088.
p-Toluidin, Einw. v. Benzotrichlorid *J. H. Stebbins* 1140; Verh. gegen Kaliumdichromat *Perkin* 1874; Uebf. in Sulfos. *dies.* 1947; Verh. geg. α-Naphtochinon *Plimpton* 2084.
m-Toluidinferrocyanat, Darstell., *Eisenberg* 2421.
o-Toluidinferrocyanat, Darstell. *ders.* 2421.
o-Toluidinsulfosäure, Darst. aus *o*-Toluidin, Eig., Salze des K, Na, Ba, Ag, Pb, Verh. geg. Brom (Uebf. in Dibromtoluidin *Nevile* u. *Winther* 1941; Const. *dies.* 1943.
o-Toluidin-*m*-sulfosäure, (1, 2, 5) Verh. geg. Alkali resp. Wasser *dies.* 1946.
p-Toluidinsulfosäure, (1, 3, 4), Darst. aus *p*-Toluidin, Uebf. in Diazoverb., *p*-Bromtoluolsulfos., Toluolsulfos. *dies.* 1947; Verh. gegen Brom, geg. Wasser *dies.* 1948.
Toluol, Vork. im animal. Theer *H. Weidel* u. *G. L. Ciamician* 65; Ein-

wirk. von Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid *A. Michaelis* u. *C. Panek* 653; Einw. von Brom *C. L. Jackson* und *A. W. Field* 1217; Auffindg. in Harzessenz *Kelbe* 1830.
α-Toluoldisulfosäure, Constit., Darst., *P. Claesson* und *H. Berg* 1170.
Toluolmetasulfosäure, sog. von Beckurt, Nichtexistenz *Otto* 1292.
p-Toluolsulfinsäure, Natrium, Einw. a. Aethylidenchlorid *ders.* 1281.
Toluolsulfosäure, Entstehung aus *o*-Diazotoluolsulfos. u. aus *o*-Bromtoluolsulfos., Uebf. in Chlorid- u. Amidverbdg. *Nevile u. Winther* 1943.
m-Toluolsulfosäure, Entst. aus *p*-Toluidinsulfos., -chlorid, -amid, Ident. *dies.* 1947.
α-Toluylamid, Darst., Eig., Zus., Einw. von Salzsäure, von Kalilauge, Quecksilberverb. *C. L. Reimer* 741; *A Bernthsen* 817.
p-Toluylchlorid, Verh. geg. Xylidin *Brückner* 2424.
α-Toluylendiamin, Einw. v. Diazobenzol *J. H. Stebbins* 574. 716.
α-Toluylsäure, Aetherific. *N. Menschutkin* 162.
p-Toluylsäure, Aetherific. *ders.* 162.
α-Toluylsäure, Nitrirung, Einw. v. Brom *P. P. Bedson* 574; Einw. von Brom *C. L. Reimer* 747.
Toluylsäureanilid, Oxyd. zu Terephtals. *Brückner* 2425.
p-Toluylsulfamid, Darst. aus Cymol (Campher), Zus., Ident., Schmp. *R. Meyer* u. *Baur* 1499.
m-Toluylsulfaminsäure, Oxyd. *J. Remsen* 347; *O. Jacobsen* 703.
p-Toluylsulfosäure, Darstell. aus Cymol (Campher) dch. Salpeters., Zus., Salze des K, Mg, Ba, Pb, Ag, Sulfamid, Ident. *R. Meyer* und *Baur* 1498.
p-Toluylxylidin, Darst., Eig., Nitroprodukt *Brückner* 2424.
Tolylälthylkohlensäureäther, Darst., Eig., Zus. *G. Bender* 699.
Tolylälthylthioharnstoff, (*o*-u. *p*-), Darst., Eig. *G. Staats* 136.
Tolylarsinsäure, Uebf. in Arsinobenzoës. *La Coste* 2176.
p-Tolylbenzylsulfon, Darst. aus *p*-toluolsulfins. Natrium, Eig. *Otto* 1278.
o-Tolylglycocoll, Darstell., Eig., Zus. *G. Staats* 137; *J. Cosack* 1090.
p-Tolylguanidin, Verh. geg. Salpeters. *Perkin* 2423.
Tolylharnstoff, (*o*- u. *m*-), Darst., Eig., Zus. *J. Cosack* 1089.
Tolylphenylthioharnstoff, (*o*- u. *p*-), Darst., Eig. *G. Staats* 137.
Tolylphosphinsäure, Bild., Eig. *A. Michaelis* u. *C. Panek* 653.
Tolylphosphorchlorür, Darstell., Eig., Verh. geg. Reag. *dies.* 653.
Tolylphosphorigsäure, Bild., Eig. *dies.* 653.
Tolylsenföl, (*o*- u. *p*-), Darst., Eig., Umw. i. Thioharnstoff *G. Staats* 135.
p-Tolylsenföl, Darst. aus Tolylsulfoharnstoff *Liebermann* u. *Natanson* 1576; Uebf. in -Glycolid *Völtzkow* 1579.
p-Tolylsenfölglycolid, Darstell., Const. *C. Liebermann* u. *M. Völtzkow* 682; Darst., Eig., Anal., Verh. geg. Baryt *Völtzkow* 1579.
o-Tolylsenfölglycolid, Darstell., Eig. Verh. geg. Baryt *ders.* 1580.
p-Tolylsulfocarbamid, Uebf. in Tolylsenföl *C. Liebermann* u. *Natanson* 1576.
p-Tolylsulfurethan, Eig., Metallverb. *dies.* 689.
Tolylthioharnstoff, (*o*- u. *p*-), Darst., Eig,. Einw. von Methylamin, Anilin *G. Staats* 136.
Tolyltri-*p*-tolylentriamin, Bild. aus *p*-Toluidin durch Oxyd., Eig., Verh. geg. Platinchlorid *Perkin* 1875.
o-Tolylurethan, Darst., Einw. von Phosphorsäureanhydrid *G. Staats* 138.

o-Tolylurethan, (halbgeschwefelt), Darst., Eig., Verh. geg. K, Ba, Ag, (Anal.), -Methyläther, -Aethyläther *Liebermann* u. *Natanson* 1577.
Tolylurethan, (*o*- u. *m*-), Darst., Eig., Zus. *J. Cosack* 1089.
p-Tolylurethan, (halbgeschwefelt), Darst., Eig., Krystfm., Anal., Verh. geg. Ka, Ba, Ag, (Anal.), -Methyläther, -Aethyläther (Verh. gegen Anilin) *dies.* 1577.
Torf, Verh. geg. Phosphorit in Gegenw. verschied. Salze *Gustavson* 2404.
Transpirationszeit, von isomeren Flüssigkeiten, Verhalt. zur Const. *Brühl* 1529.
Traubensäure, Spalt. *G. J. W. Bremer* 351.
Traubensäureanhydriddiacetyl Eig. *R. Anschütz* u. *A. Pictet* 1178.
Traubensäuredimethyläther, Eig. *dies.* 1178.
Traubensäure, inaktive, spaltbare, Bild. aus Fumarsäure dch. Oxyd. *Kekulé* u. *Anschütz* 2150.
Traubenzucker, Uebf. in Gluconsäure dch. Milchs.ferment *Boutroux* 1880; Best. durch ammoniak. Fehlinglös. *Pavy* 1884; Verh. zu Kupferoxydhydrat in alkal., neutr. u. saurer Lös. *W. Müller* und *Hagen* 2096; Verh. gegen Kupferoxydhydrat in neutr. Lös. *dies.* 2442; s. Dextrose.
Trehalose, Eig. *Berthelot* 198.
Triacetin, des Crotonylmethylcarbinols, Darst., Siedep., Uebf. in ein Glycerin *Markownikoff* 1842.
Triacetonamin, Verh. zu Jodäthyl *W. Heintz* 430.
Triacetondiamin, Darst., Eig., Oxalat, Chlorhydrat *ders.* 1745.
Triacetylachroodextrin, Darst., Eig. *A. Herzfeld* 267.
Triacetylamin, Bild. *C. Zulkowsky* 931.
Triacetylerythrodextrin, Darst., Eig. *A. Herzfeld* 267.
Triäthyläpfelsäureäther, Darst., Siedep. *Andreoni* 1394.
Triäthylamin, Uebf. in Triäthylmethylammoniumsalz durch Schwefels.methyläther *Claesson* u. *Lundvall* 1702; Entst. aus Diäthylamin dch. Schwefels.äthyläther, Platindoppelsalz (Anal.) *dies.* 1704; Verh. geg. Schwefels.äthyläther (Entst. v. Tetraäthylammoniumsalz) *dies.* 1704.
Triäthylmethylammoniummethylschwefelsäure, Entst. aus Schwefels.methyläther dch. Triäthylamin, Platindoppelsalz (Anal.) *dies.* 1702.
Triamidotriphenylmethan, Darst., Eig., Zus., Oxyd., Einw. von Methyljodid, Platindoppelsalz *O. Fischer* u. *J. Ziegler* 671.
Triamylamin, Darst., Eig. *Plimpton* 1989.
Tribenzoylmorphin, Darst., Eig., Zus. *K. Polstorff* 98.
Tribenzylamin, Verh. geg. Schwefels.methyläther, Entsteh. v. Methyltribenzylammoniumsalz *Claesson* u. *Landvall* 1703.
Tribenzylphosphinoxyd, Darst. aus Benzalchlorid dch. Jodphosphonium, Eig., Anal., Doppelsalze mit den Chloriden des Pt, Pd, Fe, Hg, Co *Fleissner* 1665.
Tribromaeskuletin, Darst., Eig., Anal. *Liebermann* u. *Knietsch* 1592; Doppelverbind. mit $NaHSO_3$ *dies.* 1595.
Tribromäthylnaphtalin, Darst., Eig., Anal. *Carnelutti* 1672.
Tribromdiacetaesculetin, Darst., Eig., Anal. *Liebermann* u. *Knietsch* 1592.
Tribromidryl, Darst., Eig. *G. Goldschmidt* 4876.
Tribrommethylresorcin, Darst., Eig., Anal., Dibromverb. *Tiemann* u. *Parrisius* 2364.
Tribrommonochloraceton *A. Claus* u. *R. Lindhorst* 1210.

Tribrom-α-naphtylphenylamin, Darst., Eig. *Streiff* 1852.
Tribromphenol, Uebf. in Bromanil dch. Croms., in Dibromphenol dch. rauchende Salpeters. *Levy* u. *Schultz* 1429.
Tribromphenylguanidin, Darst., Eig., Zus., Platindoppelsalz *M. Dennstedt* 233.
Tribromresochinon, Verh. geg. reduc. Ag, geg. Brom *Stenhouse* u. *Groves* 1306.
Tribrom-*o*-toluidin, Nichtentstehen aus *o*-Amidotoluolsulfos. *Nevile* u. *Winther* 1942.
Tribromtoluidine, Darst., Eig. *dies.* 965.
Tribromtoluole, Darst., Eig., Const. *dies.* 962.
Tricalciumphosphat, Lösl. in Ammoniumcitrat *Grupe* u. *Tollens* 1268.
Tricarballylsäure, Bild. *C. Wolff* 430; Entst. aus *i*-Allylentetracarbons. *Bischoff* 2164.
Tricarbopyridinsäure s. Pyridintricarbonsäure.
Trichloracetäthylamid, Darst., Eig., Einw. v. Phosphorpentachlorid *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 517.
Trichloracetanilid, Einw. v. Phosphorpentachorid *dies.* 517.
Trichloracetylchlorid, Einw. von Zinkmethyl *Bogomolez* 2393.
Trichloracetylcyanid, Darst. aus Trichloracetylbromid u. Cyanqueckssilber, Siedep. *Claisen* u. *Antweiler* 1936.
Trichloräthan (α- u. β-), Dampftension *W. Städel* 829.
Trichloräthan, Entst. aus Aethylidenchlorid *Tawildaroff* 2403.
Trichlor-*p*-amidophenol, Darst. aus Chinonchlorimid, Sulfat, Diazoverb., Uebf. in Phenolderiv. *A. Hirsch* 1908.
Trichlorcarbazol, Darst., Eig., Einw. von Chlor, Pikrinsäureverb. *C. Gräbe* 1025.
Trichlorchinon, Uebf. in Tetrachlorhydrochinon durch Salzs. *Levy* u. *Schultz* 1429.
Trichlordi-*i*-propylketon, Darst., Eig., Anal. *Barbaglia* und *Gucci* 1571.
i-Trichlorglycerins., Darst. aus *i*-Trichlorglycerins.amid dch. Salzs., Eig., Anal., Verh. gegen *Fehling's* Lös. und Silbernitrat, Baryumsalz, Identität *Claisen* u. *Antweiler* 1938.
i-Trichlorglycerins.amid, Darst. aus Trichloracetylcyanid dch. Salzs. Eig., Anal., Verh. in der Wärme; Ueberf. in *i*-Trichlorglycerins. *dies.* 1938.
Trichlorhydrochinon, Darst. aus Dichlorchinon u. Salzs. Benzoylverb. *Levy* u. *G. Schultz* 1428.
Trichloridryl, Darst., Eig. *G. Goldschmidt* 1876.
Trichlororcin, Oxyd. zu Dichlorhydroxychinonorcin, Const. *Stenhouse* u. *Groves* 1306.
Trichlororcinchinondibromid, Darst. aus Trichlororcin *dies.* 1308.
Trichlorphenol, Uebf. in Chloranil dch. Chroms. *Levy* u. *Schultz* 1429; Darst. aus Chinonchlorimid, Eig., Baryumsalz, Darst. aus Nitrosophenol *A. Hirsch* 1908; Darst. dch. Chlorkalk *Dianin* 2403.
Trichlorresorcinchinondibromid, Darst. aus Trichlorresorcin *Stenhouse* u. *Groves* 1308.
Trijodhomoeosin, Darst., Eig., Zus., Natriumsalz *H. Schwarz* 556.
Trimethylamidophenolammonium, Darst., Eig., Salze (salzs., Platindoppel-) *P. Griess* 647.
Trimethylamin, Gew. aus käuflich. -Chlorhydrat, -Platindoppelsalz, Krystallsystem *Eisenberg* 1667; Verh. geg. *i*-Propylenchlorhydrin *Morley* 1805.
Trimethylanisolamonium (*o*- u. *p*-), Hydrat, Jodid, Platindoppelsalz *Griess* 649.

Trimethylcarbinol, spc. u. molek. Brechungsvermögen *Brühl* 1521.
Trimethylenglycol, Aetherificationsgrenze *Menschutkin* 1812 u. 1814.
Trimethylmethan, Entst. aus *i*-Brutylalkohol dch. Schwefels. *Konowaloff* 2395.
Trimethyl-β-naphtylammoniumjodid, Darst., Eig. *Hantzsch* 2055.
Trimethylnitrophenolammonium, Darst., Eig., Red., Einw. v. Methyljodid, Salze (jodwasserstoffs., salzs., Platindoppel) *P. Griess* 647.
Trimethylphenolammonium (*o*- u. *p*-), Darst., Eig., Zus., Formel, trockne Dest., Salze (jodwasserstoffs., nitroprussidwasserstoffs., salzs., Platindoppel) *ders.* 246; Einw. von Methyljodid *ders.* 649.
Trimethylphenylammoniummethylschwefels., Entst. aus Dimethylanilin dch. Schwefels.äthyläther, Platindoppelsalz *Claesson* u. *Lundvall* 1703.
Trinitroazoxyphenetol, Darst., Eig. *H. Andreae* 819.
Trinitrobenzol, Const., Uebf. in Pikrins. *Hepp* 2346.
Trinitro-*o*-chlorbenz-*p*-toluid, Darst., Eig., Zus. *H. Schreib* 467.
Trinitrophenol, s. Pikrins.
Trinitrotoluol, Const. *Hepp* 2346.
Trinitro-*p*-xylol, Entst. aus Bromcampher *R. Schiff* 1408.
Trinitro-*i*-xylol, Darst. aus amerik. Petroleum *Beilstein* und *Kurbatow* 2028.
Trioxymaleins., Darst. aus Aepfels., Eig., Salze des Ba, Sr, Ca, K, Ag, Zn, Cd, Anal., Const., Diäthyläther, Anal. *Tanatar* 1386; Diacetyläther, Anal. *ders.* 1383. 1387.
Trioxyphtals., Darst. *Senhofer* u. *Brunner* 1876; Entst. aus Pyrogalluss. *dies.* 2083.
Triphenäthylamin, Darst., Eig. *P. Spica* 204.
Triphenylguanidin, Entsteh. aus Anilin durch Kohlenstoffperchlorid *Girard* u. *Pabst* 1873.
Triphenylmethan, Bild. *O. Fischer* 665.
Triphenylmethancarbons., Darst., Umw. in Phenylanthranol, Red. *A. Baeyer* 1026.
Trisulfondiphenylstickstoff, Bild., Eig., Zus. *S. Gabriel* u. *A. Deutsch* 389.
Trithiomethylen, Bild. *O. Löw* 324.
Tri-*p*-tolylentriamin, Darst. aus *p*-Toluidin durch Oxyd., Eig. *Perkin* 1874.
Tropasäure, Ident. m. Hyoscins. *A. Ladenburg* 254; Bild. *ders.* u. *L. Rügheimer* 373; Synth. aus Dichloräthylbenzol *dies.* 2041.
Isatropas., Bild. *dies.* 376.
Tropeïne, *A. Ladenburg* 106. 1081. 1137.
Tropidin, Bild., Eig., Golddoppelsalz *ders.* 252.
ps-Tropin, Darst. aus Hyoscin, Platindoppelsalz (Anal., Kryst.), Golddoppelsalz (Anal., Kryst.), Quecksilberdoppelsalz, Pikrat *ders.* 1553.
Tropidin, Constit. *Wischnegradsky* 2314.
Tropidinplatinchlorid, Darst., Zus. *A. Ladenburg*, Kryst. unters. *Bodewig* 252.
Tropin, salicylsaures, Umw. in Salicyltropeïn *A. Ladenburg* 106; mandelsaures, Umw. in Homatropin *ders.* 107; Umw. in Tropidin *ders.* 252; aus Daturin u. Atropin, Eig., Ident., Gold- u. Platindoppelsalze *E. Schmidt* 370; Ident. m. Hyoscin, Platindoppelsalz *A. Ladenburg* 607; Kryst. best. *Bodewig* 607; Const. *Wischnegradsky* 2314.
Turiner Wasser, Anal. *A. Lieben* 826; *S. Cannizzaro* 826.
Turpethin, *J. Guaresci* 579.
Tyrosin, Umw. in Hydro-*p*-cumars.

E. Baumann 279; Const. *J. Ossikovsky* 328; Einw. v. Fäulnissferment *Baumann* 1881.

U.

Uebermangansaures Kalium, Einw. von Wasserstoffhyperoxyd *Berthelot* 1019.
Ueberschwefels., Darst. *ders.* 775. 925.
Ulminkörper, *A. Millot* 934.
Ulminsubstanzen, Synth. *ders.* 1032.
Ulminkörper aus Rohrzucker durch Schwefels. *Sestini* 1877.
Ultramarin, Const. *Endemann* 2230; *K. Heumann* 925.
Ultramarinblau, Uebf. in Roth dch. Salzs., Anal. *Silber* 1854; — Zus., Beziehung z. Hauyn *Heumann* 1740.
Ultramaringelb, Entst. aus —blau u. —roth dch. Salzs., Anal. *Silber* 1855.
Ultramarinroth, Uebf. in —blau dch. Wasser, dch. Natriumhydroxyd, Darst. aus —blau, Anal. *ders.* 1855.
Ultramarinviolet, Darstellung aus —blau, Anal. *ders.* 1855.
Umbellol, Vork., Darst., Eig., Zus. *J. M. Stillmann* 629.
Unkräuter, Aschenanalysen *Dunnington* 1889.
Unterbromigsaures Natrium, Anw. zur Harnstoffbest. *C. Méhu* 1146.
Unterchlorsalpetersäure, Ident. Nitrosylchlorid *H. Goldschmidt* 925.
Untersalpeters. anhydrid, Einw. auf Benzol, Naphtalin, Cymol *Leeds* 1993.
Unterschwefligsaures Natrium, Einw. von Jod *S. U. Pickering* 825.
Uran, elektrolyt. Best. *E. F. Smith* 751; Vork. in Thorit-ähnlichem Mineral *Collier* 1740.
Uranmetaphosphorsäureverbindungen, *Chastaing* 1860.
Uranpyrophosphorsäureverbindungen, *ders.* 1860.
Uranroth, Verh. *C. Zimmermann* 2078.
Uransalze, Reaktion auf Curcumapapier *ders.* 2093.
Uranylfluorid, Darst., Eig. *Ditte* 1977; Doppelverb. m. Fluorkalium, Fluorrubidium, Fluornatrium, Fluorlithium, Fluorthallium *ders.* 1978.
Uranylsulfid, Zersetzung, Umwdg. *C. Zimmermann* 2078.
Urobilin, Vork. im Harn *E. Salkowsky* 823.
Urochlorals., Enst. im Harne, Best. Zers. *Bornträger* 1482.
Uvinsäure, Bild., Eig., Aethyläther, Salze (Natrium, Silber) *G. H. U. Harrow* 928.
Uvinsäure, Bildungsweise, Verhalten geg. Schwefels. u. geg. Chloracetyl *Böttinger* 1969.
Uvitinsäure, Uebf. in Pyridintricarbons. dch. Oxyd. *ders.* 2048.
Uvitinsulfamid, Uebf. in *o-p*-Oxyuvitins. *Jacobsen* 2050.
Uvitins., Const., Eig., Verh. gegen Phosphorpentachlorid, Oxyd., Bleisalz, Calciumsalz (Uebf. in Picolin) *Böttinger* 2032.

V.

Valeraldehyd, Verb. m. Acetylchlorid *Simpson* 1866.
Valeramid, Bild. aus animal. Theer, Eig. *H. Weidel* u. *G. Ciamician* 69.
Valeriansäure, norm., Vork. ihres Nitrils im animal. Theer *dies.* 65; norm., Lacton, Darst., Eig. *R. Fittig* u. *Messerschmidt* 955; (norm.), Darst. aus milchs. Kalk dch. Spaltpilzgährung *Fitz* 1309; Bild., Eig., Const., Salze *M. Conrad* und *C. A. Bischoff* 596.
—, (Aethylmethylessigs.), Uebf. in α-Bromvalerians. u. Aethylmethyloxyessigs. *Böcking* 1983.
i-Valeriansäure, Einw. von Brom *C. Hell* u. *F. Urech* 531.
Valeritrin, Const. *Wischnegradsky* 2317.
Valerylen (Isopropylacetylen?), Vork.

A. Atterberg 879; Uebf. in Cymol *Bouchardat* 1746.
Vanadin, elektrolyt. Best. *E. F. Smith* 753; Fluorverb. *H. Baker* 1135.
Vanadsaures Magnesium, Darst., Eig. *S. Siguira* u *ders.* 1136.
Vanadsaure Salze, Eig. *P. Hautefeuille* 1020.
Vanillin, Vork. *C. Scheibler* 335. *E. O. von Lippmann* 662; Verh. im Thierkörper *C. Preusse* 1143.
Varech, Gew. mittelst Reverberirofen *Tiercelin* 1488.
Vena cava, Unterbindung *P. Picard* 577.
Verbrennungswärme des Methan, Aethan, Propan, Aethylen, Propylen, Acetylen *Thomsen* 1323; des Cyan, des Cyanwasserstoffs *ders.* 1392; org. Verbdg. *v. Rechenberg* 1738; des Benzols *J. Thomsen* 1806; org. Körper *ders.* 2320.
Verdampfung ohne Schmelzung *L. Meyer* 1831.
Verdauung, künst., Wärmetönung *Nägeli* 2089; Einfluss v. Salzen u. Alkaloïden *Wolberg* 2090.
Verdauungsprocess, Störung dch. Thonerdesalze *Mott* 1754.
Verdünnung, Einfluss auf den Verlauf chem. Umsetzungen *M. P. Muir* u. *C. Slater* 774.
Vergasungswärme des Kohlenstoffs *Thomsen* 1325.
Viridin im Tabakrauch *Vohl* und *Eulenberg* 1882; in Schieferölen *Bong* 2000.
Verseifung d. Fette *v. d. Becke* 1759.
Verzuckerungsprocess bei Einw. v. Schwefels. auf Stärke *Allian* 1761.
Vesbium, Vork., Eig. *C. Rammelsberg* 250.
Viola odorata, Saft als Reag. auf Magnesiumsalze *F. von Lepel* 766.
Viscum album, Uebf. in eine Säure dch. Salpeters. *Pawlewsky* 2406.
Voltaisches Element aus Aluminium *Wöhler* 2008.
Volumen, Molekular, Abnahme bei steigendem Atomgew. isomorpher Verbdg. *Nilson* u. *Pettersson* 1464; von Beryllerde, Thonerde, Saphir, Chrysoberyll, Scandin, Galliumoxyd, Yttererde, Indiumoxyd, Erbin, Ytterbin, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Zirkonerde, Cerbioxyd, Thorerde *dies.* 1461; der Sulfate von Be, Al, Sc, Cr, Fe, Y, In, La, Ce, Di, Er, Yb *dies.* 1462; Verhältn. zur Molekularrefraktion *Brühl* 1531.
Volumconstitution, Verbdg. *ders.* 1560; der Sulfate, Chromate u. Selenate *Schröder* 2413.
Volumencontraktion von RbCl, RbBr, RbJ, LiCl, LiBr, LiJ, $CdCl_2$, CdJ_2 *Müller-Erzbach* 1658.
Volumenmaass der Elemente in flüssiger Form von O; *Schröder* 1564; von H, N, C *ders.* 1565; von Cl, Br, J *ders.* 1566; von S *ders.* 1567; der Elemente in flüssiger resp. in fester Form (C, K, Cl, Br, J, S, O, Ag *ders.* 1568.
Volumenverhältnisse von Haloïdsalzen *Müller-Erzbach* 1658.
Vorlesungsversuche, App. zur Verflüssigung der Gase *H. Schulze* 44; Ameisensäure aus Kohlenoxyd *V. Merz* u. *W. Weith* 718; Wasserstoff für Kohlenoxyd *dies.* 719; Oxalsäure aus Ameisensäure *dies.* 720; Zers. von Metalljodiden *dies.* 721; Kupfer und Schwefelwasserstoff *dies.* 722; Entzündung von Schwefelkohlenstoff, Bild. v. Eisensulfid, Phosphorflecken *dies.* 723; Verh. von Phosphorwasserstoff beim Entzünden *dies.* 724; Absorption v. Ammoniak und Salzs. dch. Wasser, Lösl. des Schwefels und d. Quecksilberjodids *Rosenfeld* 1475; Temperaturveränd. b. Auflösen von Salzen *ders.* 1475; Veranschaulichung chemischer Curven *Mills* 1486; Wasserzersetzung durch Magnesium *Leffmann* 1978.
Vulpins., Darst. aus Cetraria Vulpina,

Eig., Schmp., Anal. *Spiegel* 1630; Darst. aus Pulvinsäureanhydrid *ders.* 1633; Ueberf. in Acetylverbdg. Redukt. dch. Zinkstaub *ders.* 1634.

Wärme, Atom-, des Sauerstoffs in Be_2O_3, Al_2O_3, Sc_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3 *Nilson* u. *Pettersson* 1455; molek. u. spec. der Sulfate von Be, Al, Sc, Cr, Fe, Ga, Y, In, La, Ce, Di, Er, Yb, Th *dies.* 1462; molek., Zunahme bei steigendem Atomgew. isomorpher Verbindung. *dies.* 1464; spec. und molekul., von Beryllerde, Thonerde, Saphir, Chrysoberyll, Scandin, Galliumoxyd, Yttererde, Indiumoxyd, Erbin, Ytterbin, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Zirkonerde, Cerbioxyd, Thorerde *dies.* 1461; spec. u. Atom- des Beryllium *dies.* 1456; *Nilson* 2087; spec., der starren Elemente *Wiebe* 1258.

Wärmecapacitätsänderung dch. Temperatur für Gase und Dämpfe, Gesetzmässigkeit *Flawitzky* 2397.

Wärmeentwicklung bei Bildung d. Kohlenwasserstoffe bei const. Vol. *Thomsen* 1325.

Wärmetönung bei künstl. Verdauung *Maly* 2089; bei Fermentwirkungen *Nägeli* 2089.

Waldivin, Darst. aus Simaba Waldivia, Eig., Zus., Ident. m. Cedrin *Tanret* 2427.

Wasser, Best. des gelöst. Sauerstoffs *J. König* u. *C. Krauch* 154; Best. d. organ. Substanzen *E. Lechartier* 826; Bestimmungswerth an organischer Subst. *Kingzett* 1365; Best. in Steinkohlen *Tschirikoff* 2399; Best. der temporären Härte *V. Wartha* 1195; spec. Gew. *H. Sommerkorn* 143; Veränderung des Gefrierpunktes dch. Druck *Dewar* 1859; Wirkung der Luft auf dch. Pflanzen verunreinigtes — *Halcrow* u. *Frankland* 1889; Oxydation organ. Substanz im — *Frankland* 1890; Zers. dch. Magnesium, Vorles. vers. *Leffmann* 1978.

Wasserdampf, Best. d. atmosph. *F. Rühdorff* 149; Diffusion dch. Porcellan *J. M. Crafts* 776.

Wasserstoff, Best. in Steinkohlen *Tschirikoff* 2399; Entwickelung, Beschleunig. dch. Sulfate *F. Selmi* 206; neue Spektrallinien *H. W. Vogel* 274; Verdrängung durch Kohlenoxyd *V. Merz* und *W. Weith* 719; Diff. dch. Porcellan *J. M. Crafts* 776; Bild. in Stassfurter Kalisalzbergwerken *Precht* 2326; Einw. auf Haloidverbindungen d. Silbers. *Politzin* 2391.

Wasserstoffhyperoxyd, Sauerstoffbest. *A. Bertrand* 579; Best. des Sauerstoffs *ders.* 1039; Verh. gegen Kaliumjodid *E. Schöne* 623. 627; Bild. *A. R. Leeds* 1066. 1132; Beständigkeit *Berthelot* 1132; Zers.; Einw. von Silber und dessen Oxyd, von übermangansaur. Kalium *Berthelot* 1018. 1019; Bild. aus Luft dch. feuchten Phosphor *ders.* 1858.

Wein, Nachw. von Salicyls. *L. Weigert* 442; Best. v. Glycerin *H. Raynaud* 940; Extraktbest. dch. Baryt *E. A. Grete* 1171; Best. d. Glycerins im — *Reynaud* 1370; Auffindung fremder Farbstoffe *Dupré* 2004; Unters. *V. Wartha* 657; Unters. auf freie Schwefels. *Casali* 2439; Nachweis v. Fuchsin *König* 2263; Explosion beim Erhitzen *V. Wartha* 1147; Gefrierpunkt versch. Sorten *Raoult* 1884.

Weinbeeren, Farbstoff *A. Andrée* 582.

Weinprüfung *Gänge* 2005.

Weinsäure, Umkehrung d. Rotationsrichtung dch. versch. Temp. und Säurezusatz *Landolt* 2329; Einw. v. Phosphors. *B. Vangel* 356; Einw. auf Mineralien *H. C. Bolton* 726;

Weinsäure- und Traubens.äther-darstellung *R. Anschütz* und *A. Pictet* 1176.

Weinsäureäther, rechtsdr., Dre-

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

hungsvermögen, Berichtig. *Anschütz* 1538.

r-Weinsäureanhydrid diacetyl, Eig. *R. Anschütz* u. *A. Pictet* 1178.

r-Weinsäureanhydriddibenzoyl, Eig. *dies.* 1178.

Weinsaures Silber, Verh. gegen Jod *Birnbaum* u. *Gaier* 1271.

r-Weins.diäthyläther, Eig. *R. Anschütz* u. *A. Pictet* 1177.

r-Weins.dimethyläther, Eig. *dies.* 1176.

r-Weins.dinormalpropyläther, Eig. *dies.* 1177.

Weizenstärke, Löslichmachung, Eig., Verh. gegen Kalk u. Baryt *Zulkowsky* 1395.

Weldonschlamm, Zus. *J. Post* 50; *G. Lunge* 208; *ders.* 935.

Widerstandsleistung des Flüssigkeiten *Mendelejeff* 2404.

Wismuth, vol. Best. *M. Kuhara* 939.

Wismuthtrichlorid, Verh. beim Ueberhitzen mit Wasser *Merz* und *Weith* 210.

Wolfram, elektrolyt. Best. *E. F. Smith* 753.

Wolframborsäure *Klein* 1977.

Wolframoborsäure, Kryst., Zus. *Klein* 2077.

Wolframsaures Cer, siehe Cerium-wolframat.

Wolle, Oxyd. zu Cyanpropionsäure *Wanklyn* u. *Cooper* 1866.

X.

Xanthin, Verb. mit Pikrins., chromsaures Kalium u. Ferrocyankalium, Unterscheidung v. Guanin u. Sarkin *Capranica* 1752; Entst. aus Nucleïn d. Hefe *Kossel* 1879.

Xanthogensäure, Einw. auf Eiweisskörper *P. Zöller* 1062.

Xenylamin s. Amidodiphenyl.

p-Xylendiamin, Darst., Eig., Oxyd., salzs. Salz *R. Nietzki* 471.

m-Xylenol (1, 3, 4), Darst. aus *m*-Xylol, Const. *Harmsen* 1558; Entst. aus Aldehydharz dch. Kali *Ciamician* 1865.

p-Xylenolmethyläther, Verh. gegen Salpetersäure *Canzoneri* 2420.

Xylidin, Verh. gegen *p*-Toluylchlorid *Brückner* 2424.

Xylidinferrocyanat *Eisenberg* 2421.

Xylochinon, Darst., Eig., Zus., Red. *R. Nietzki* 472.

Xylolazodinitroamidophenolnatrium, Darst., Eig. *Stebbins* 1994.

α-*m*-Xylolsulfamid, Oxydation zu Sulfamin-*i*-phtals.anhydrid *Jacobsen* 1551.

α-*m*-Xylolsulfosäure, Uebf. in Nitro-*m*-xylolsulfosäure *Harmsen* 1560.

Xylylphosphinsäure, Bild. *A. Michaelis* u. *C. Panek* 656.

Xylylphosphorchlorür, Bild. *A. Michaelis* u. *C. Panek* 656.

Xylylphosphorigsäure, Bild. *dies.* 656.

Y.

Ytterbin, Existenz *M. Delafontain* 570; spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.

Ytererde, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *dies.* 1461.

Ytterbium, Atomgew. *Nilson* 1433.

Ytterbiumformiat, Zus. *ders.* 1438.

Ytterbiumhydrat, Darst., Eig. *ders.* 1435.

Ytterbiumnitrat, Darst., Eig. *ders.* 1435.

Ytterbiumoxalat, Darst., Eig. *ders.* 1437.

Ytterbiumoxyd, Darst., Eig. *ders.* 1430. 1434.

Ytterbiumselenit, saures, Darst., Eig. *ders.* 1436.

Ytterbiumsulfat, wasserfreies, Darst., Eig. *ders.* 1435.

Yttorbiumsulfat, wasserhaltiges, Darst., Eig. *ders.* 1436; spec. Gew., spec. Wärme, molekulare Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1462.

Yttriumsulfat, spec. Gew., spec. Wärme, molek. Wärme, molek. Volumen *dies.* 1462.

Z.

Zimmtsäure, Entst. v. Benzaldehyd; Verh. geg. Kaliumpermanganat *R. Meyer* u. *Baur* 1499.

Zimmtaldehyd, Bild. *J. Ossikovsky* 326.

Zimmtsäure, Aetherification *N. Menschutkin* 162; Synth. aus Malons.ester *Conrad* 2159.

Zink, Werthbest. *F. Beilstein* u. *L. Jawein* 947; Trennung v. Cadmium u. Kupfer *C. C. Hutchinson* 581; v. Cadmium dch. Elektrolyse *Yver* 1885; Vork. in d. Gesteinen d. Urgebirges Dieulafait 2414; molek. Erscheinung *Rammelsberg* 1738.

Zinkchlorid, Verh. bei hoher Temp. *V. Meyer* u. *H. Züblin* 811.

Zinkmethyl, Einw. auf Chloracetylchlorüre *Bogomolez* 2393.

Zinkoxyd, Kryst., spec. Gew. *Brügelmann* 1741; Verbind. mit Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd u. Ammoniak in Lösung; Zus. *Prescott* 1739.

Zinkpropyl, Uebf. in Dipropylcarbinol dch. Chlorbutyryl *Markownikoff* 2405.

Zinkstaub, Verh. geg. Aethyläther *Jahn* 2107; geg. Ameisens. *ders.* 2109; geg. Eisessig *ders.* 2110; geg. Aceton *ders.* 2112; gegen Essigs.-anhydrid *ders.* 2113; Verh. gegen organ. Verbindungen *ders.* 2233; Werthbest. *V. Drewsen* 442.

Zinkbehälter, Zerstörung durch Wasser *Rooques* 1365.

Zinn, molekulare Modification, spec. Gew. *Rammelsberg* 1738.

Zinnchlorid, Einw. auf Essigsäure u. ihr Anhydrid *A. Bertrand* 926; Verh. geg. Phosphenylchlorid *Köhler* 1626.

Zinnchlorür, Verh. bei hoher Temp. *V. Meyer* u. *H. Züblin* 811; gegen Stickstoffsauerstoffverbindungen *von Dumreicher* 2231.

Zinnoxydhydrat, Zus. *v. Bemmelen* 1466.

Zirkon, Vork., Zus. *J. V. Janovsky* 141.

Zirkonerde, spec. Gew., spec. Wärme, molekulare Wärme, molek. Volumen *Nilson* u. *Pettersson* 1461.

Zucker, Geh. an Vanillin *C. Scheibler* 335, *E. O. v. Lippmann* 662; Werthbest., Absorpt. durch Knochenkohle *H. A. Mott* 1147; Best. im Harn, modif. Methode *Carnelutti* u. *Valente* 2440; titrimetr. Best. mit Knapp'scher Lösung *Müller* u. *Hayen* 2442; neutraler, Bild. *U. Gayon* 933, *P. Horsin-Déon* 934; Entw. in Zuckerhirsen *Collier* 1882; Fabr., Wirkg. der Knochenkohle *Pellet* 1885; Bild. in d. Leber *Seegen* u. *Kratschmer* 2090; Bildung, postmortale in der Leber *Boehm* u. *Hoffmann* 2483; Einspritzung in die Venen *C. Richet* u. *Moutard-Martin* 576; Einw. v. Knochenkohle *P. Casamajor* 583; Einfluss auf die Harnstoffbest. *Fay* 1039; Verh. zu Silberoxyd *E. Salkowski* 822.

Zuckerrüben, Ammoniakgehalt als phosphors. Amm. Magn. *ders.* 1246.

Zuckerrübensamen, Anal. *Pellet* u. *Liebschütz* 1484.

p-Zuckersäure, Darst. aus Glycyrrhizin, Eig., Salze d. Ba, K, Ca, Cd *Habermann* 1362.

Register der Patente.

A. Autorenregister.

A.

Aarland, G., Verf. z. Zers. geschwefelter alkal. Erden dch. Chlorcalcium zur Schwefelregeneration 1763.

Actiengesellschaft, Darst. kohlensaurer Alkalien mit Trimethylamin 831; von Blausäure u. Deriv. aus Trimethylamin 941.

—, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Herst. v. Farbstoffen mit gechlorten Chinonen 2100; Oxyd. von Leukobasen und deren Sulfosäuren durch gechlorte Chinone 2099. 2446. 2447.

Actien-Verein f. Bergbau u. Hüttenbetrieb „Gutehoffnungshütte", Ausfütterung der Bessemerbirne mit Bauxit 1373.

Adelswärd, G. d', Herst. reinen Magnesiahydrats f. feuerfeste Ziegel 2010.

Aitken, R., Extraktion von Gasen aus geschmolzenen Metallen 1251.

Alisch, H., Säureheber 586.

Allen, A. H., Behandlung Schwefligsäure enthaltender Gase 291.

Anderson, R. C., Galvan. Batterie 1896.

Andiron, Ad. d' u. Wegelin, G., Erzeug. schwarzer Farbstoffe 2012.

André, E., Entphosphorung d. Roheisens bei Hochofenbetriebe 1373.

Athenstädt, J., Darst. essigsaurenweinsauren Aluminiums als antisept. Mittel 1043; Verf. z. Darst. v. essigmilchs. u. essig-citronens. Aluminiums. 1766.

Atkins, T., Leuchtkraftverstärkung u. Reinigung v. Steinkohlengas 783.

Atwater, R. M. und Whitall, J., Neuerungen an Glasöfen und in der Glasbereitung 943.

B.

v. Babo, L., Collodiumüberzug über Cigarren 295.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrikation, Darstellung der Nitrosulfosäuren d. α-Naptols 1849.

Baeyer, A., Darst. v. Derivaten d. *o*-Nitrozimmts., den Homologen u. Substitutionsprodukten dieser Derivate u. Umwandlung derselben in Indigoblau u. verwandte Farbstoffe 2447; Neuerungen im Verfahren zur Darst. d. Materialien für d. Fabrikation d. Indigos u. Verfahren der Erzeugung dieses Farbstoffes direkt auf d. Faser 2449.

Ballatscheano, J. und C. und Treuk, H., Verf. zum Gerben v. Häuten 2251.

Basset, N., Fabr. v. Ammoniak u. Salzen 2009.

Bates, F. G., s. Howard, J. S.

Beck, L. W., Verf. u. App. z. Darst. assimilirbarer Phosphate 444.
Bell, W., Paraffin aus Torf, Cannelkohle, Schiefer u. dergl. 1374.
Benrath u. Franck, Thierisch geleimtes Pauspapier 215.
Bernhardi, B., Verarb. v. Salzlaugen mit Kalium 1892.
Berthaut, H. M. A., Fabrikation v. Aluminium und Magnesium 1896.
Bindschedler u. Busch, Umw. d. Tetramethyldiamidotriphenylmethans in Sulfos. und Uebf. dieser durch Oxydationsmittel in grünen Farbstoff 1251.
Binon, J., u. Grandfils, A., Agglomeration einer Mischung v. Zinkerz u. Kohle 445.
Bird, M., Ersatzmittel für Leder 943.
Bischof, G., Butterconservirung 1252.
Bitter, W., App. f. Laborat. u. Apotheken 447.
Blair, M., Brennmaterial 2015.
Boblique, L., Entphosphorung von Eisen 2011.
Bochumer Verein f. Bergbau u. Gussstahlfabrikation, Herst. basischer Ziegel n. Thomas Gilchrist 1896.
Bong, E. G., Red. v. Alkali- u. Erdsulfaten 443.
Borsche, G., App. z. contin. Darst. von Brom 1148; Kalimagnesia-Bereitung aus Kainit 2097; Verarb. d. Kainit auf Kalimagnesia u. Carnallit 2444.
— u. Brünjes, J., Verf. z. Trenng. von Magnesiumchlorid und Kaliummagnesiumsulfat im Kainit 1891.
Bourgau, O., Reinigung d. Kesselspeisewassers 214.
Braun, O., App. zum Kühlen und Erwärmen v. Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten 783.
Bremner, G. W., Klebgummi aus Aluminiumphosphat 1896.
Briegleb, F., Apparat zum Vertheilen von Flüssigkeiten 1763.
Brown, W. M., Fabr. v. schwefels. Kalk 2010.
Broz, L., s. Stenzel, N.
Brüning, s. Meister.
Brünjes, J., s. Borsche, G.
Brunner, H., Reinigung d. Sodalaugen 2444.
Büssing, H., Darst. von Bleiweiss 942.
Buonacorsi di Pistoja, A. Steffen, L. u. Drucker, J. Gew. v. Zuckerkalk aus Melasse nach dem Substitutionsverfahren 293.

C.

Camoyano, C., Schreinerpolitur 295.
Camus, F., Behandl. v. Mais u. and. Cerealien 2247.
Caratti, E. C., u. Claparède, A. F. R. D., Verf. u. App. um Milchcoagulum in trocknes Pulver zu verwandeln 1376.
Carew, J. M., Gew. v. Kobalt und Nickel 2011.
Carey, E., Gaskell, H., u. Hurter, F., Reinigung von Alkalilösungen 1372.
Cawley, J., Fabrik. v. Zinksulfid 585.
Cazet, J., Lafaure, J., Fossier, C. und Mathey, A., Verdickung von Mineralölen u. Melasse mit Lichenin 1149.
—, A. J., Verf. flüssige Stoffe in feste Form zu bringen 2016.
Chadwick, W., Gew. eisenfreien Alauns u. schwefels. Thonerde 2246.
—, Th. u. J., Fabrik. u. Reinigung v. Aluminiumsulfat 1894.
Chaudé, A., s. Herran, A.
Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Gerbs. in krystallnadelähnlicher Form 1375.
Christians, A., u. Reinhold, H. Wandtafelüberzug 295.
Claparède, A., s. Caratti, E.
Claus, s. Theilig.
Clerk, D., u. Fawsitt, C. A., Schutz, für Eisen u. Stahl 585.

Cliff, J., Neuerungen an Sulfatöfen 583.
Closson, J. B. M. P., Fabrikation v. Magnesia 2009.
Cobley, T. H., Verarb. v. Strohdünger 1764.
—, u. Gard, W. G., Herst. v. Tanninschwarz 2248.
Comfort, G. H., Schäumendes Getränk 295.
Cords, A., u. Deininger, A., Verf. zur Beseitigung v. Kesselstein 1375.

D.

Danckwerth, L., u. Sanders, F., Herst. künstl. Kautschuckmasse 1043.
Daumesnil, A. P. G., Schützender Metallüberzug 1251.
Davis, G. E., Darst. v. Backpulver 446.
Deherrypon, J. M. A., Enthärten des Glases 1491.
Deininger, A., s. Cords, A.
Designolle, P. G. L., Gew. v. edlen Metallen durch Amalgamation 2246.
Dietrich, F., Mutterlaugenverarb. d. Weinsteinsfabrik. 1252.
Doerflinger, L. F., s. Magnier, P.
Doucet, A. L., Beh. von Kupfer-, Blei-, u. Zinkerzen 2012.
Drechsler, K., Pulver. Schmiermaterial für Axen, Wellen u. s. w. 1376.
Dreissig, E., Verfahren z. Darst. v. Theerfirniss 1765.
Dreyfuss, s. Hulenz.
Drucker, J., s. Buonacorsi di Pistoja.
Ducancel, V., Beize zum Färben v. Wolle 1252.
Dupré, F. W. und Hake, C. N., Herst. von schwefels. Kalium aus Schönit 210.

E.

Eastern Electrical Manufacturing Comp., s. Stillman, T. B.
Engeler, A., Bleichen v. Baumwolle durch chlorhaltige Chloroformdämpfe 2449.
Engels, J., Sprengmittel mit oder ohne Zündhütchen zu explodiren 1765.

F.

Fargue, L., Tintencompos. f. Federn 295.
Farrington, E., Behandlung von Asphalt zur Pflasterung 1374; Pflasterung mit Asphalt 1149.
Fawsitt, C. A., s. Clerk, D.
Felhoen, C., Explosivstoff 1252.
Fenner, H. W., s. Trewby, G. C.
Fleitmann, T., Herst. zinkhaltigen Nickels 1042.
Franck, s. Benrath.
Freytag, M., Anwend. v. Schwefels. zur Absorpt. der in Röstgasen aus Zn-, Pb-, od. Cu-Hütten enthaltenen Schwefels. in Thürmen aus Blei, Stein od. Thonwaaren 1489.
Fulda, S., Conservirg. v. Nahrungsmitteln 295.
Fuller, W. J., s. Thomas, C.

G.

y Garcia, A. M., Entsilbern v. Blei 830.
Gard, W. G., Verdampfen u. Concentriren v. Flüssigkeiten 1898.
—, s. Cobley, T. H.
Garton, W., Behandlung von Reis, Mais u. anderen stärkemehlhaltigen Körpern zur Gew. von Stärke und Nebenprod. 445; Neuerungen in der Stärkefabr. u. Wiedergew. d. Ammoniaks 1043.
Gaskell, H., s. Carey, E.
Gaulard, L., s. Graf de Montblanc, C.
Geisenberger, E., s. Müller, W. Verf. zum Bleichen v. geschliffenem Holz 1375.
Girardoni, A., Bleichen von Jute u. s. w., sowie v. Garn u. Geweben daraus 1896.

Glouchoff, N., s. Wastchouk, T.
Glover, H., Verf. u. App. z. Darst. u. Conc. d. Schwefels. 1892.
Goebel, W., Gasfeuerung für Retortenöfen 1373.
Gondolo, P., Extrakt. des Tannins 294.
Gottheil, R., Darst. v. Eupittons. aus Holztheer 1150.
Grässler, F., Darst. v. Amidoazobenzolsulfosäuren 942.
Grandfills, A., s. Binon, J.
Grawitz, J. S., Anilinschwarz, Darst. 1375.
Gray, T. H., Fabrikation v. Firniss 1150.
Grebel, A. F., Emailliren v. Gusseisen 585.
Griffiths, T., Fabrik. von Zinksulfid 585.
Gripekoven u. Co., Herst. künstl. Leders f. lithograph. Rollen 294.
Grüneberg, R., Verf. z. Darst. v. Kaliumsulfat aus Stassfurter Salzen 1891; Verbess. Verf. d. Kainitverarbeitung 2098.
Günther, H., Herst. von schwarzer Buchdruckfarbe, die auch als Aetzgrund dienen kann 942; Herst. schwarzer Buchdruckfarben 2101; (Neuerung) 2449.
Güttler, H., Anw. v. Dextrin für Cartouchen von comprim. Sprengpulver 2247.
Gutton, H., Verdampfung v. Kochsalzlösungen 1250.

H.

Haber, C., Ausscheidung v. Schwefel- u. Kupferkies aus Mineralgemengen 444.
Häning, V., u. Reinhard, O., Extraktionsapparat mit Rückflusskühlung 2251.
Hake, C. N., Darst. von Kaliumsulfat aus Carnallitsalzen 940.
—, s Dupré, F. W.
Hallsworth, S., Pyritrückstände mit Sägemehl zur Reinigung des Leuchtgases 1251.
Hannay, J. B., Mittel gegen d. Zerstörung unter Wasser befindl. Gegenstände 296.
Harmet, J. M., Entphosphorung von Eisen in d. Bessemerbirne 584.
—, H., Darst. v. Zink u. Zinkweiss 2010.
Hartmann, K. F., Imprägniren v. Geweben mit Cellulose 1376.
—, W. E. A., Fabrik. v. Schwefels. 1249.
Hasenclever, R., Darst. v. saurem schwefligs. Kalk aus Feuerungs- u. Röstgasen 1763
Hassall, A. H., und Hehner, O., Ber. v. Extrakten v. Thee, Kaffee u. s. w. 1896.
Hazlehurst, G. S., App. zur Absorption v. Salzs. 2009.
Heckel, F., u. Ottmann, O., Darst. v. Leuchtgas 445.
Hegener, A., Ammoniakentw. aus Gaswässern 2098.
Hehner, O., s. Hassall, A. H.
Heinzerling, C., Schnellgerbverfahren 2014.
Hellwig, O. S., Oefen zum Verbrennen v. Abfällen 445. 831.
Henderson, W., Eisbehandlung 2246.
Herlitschka, L., Ofen u. Verfahren zum Schmelzen u. Reinigung von Metallen 444.
Herran, A., u. Chaudé, A., Darst. v. Farbstoffen aus Nitrobenzol oder -toluol und Anilin oder Homologen mit Metallchloriden 211.
Heyer, L., Wiedergew. des Gummis aus gebrauchtem vulcanisirten 1149; Verf. d. Entphosphor. d. Eisens im Bessemerprocess ohne Nachblasen dch. Flussspath 1895; Herst. bas. Ziegel n. Thomas Gilchrist 1895.
Holtzapfel, A. C. A., Schutzmittel für Schiffsböden 586.
Holtzwich, O., s. Zimmermann, J. C.

Howard, J. S., Bates, F. G., und Palmer, F., Darst. v. Aluminium u. dessen Legirungen 584.
Howell, H. F., Reinigung von Rohpetroleum 1149.
Huch, E. H., Verf. z. Conservirung d. Blutes v. Schlachtvieh 1377.
Hulenz und Dreyfuss, Gewebe, Leder u. s. w. wasserdicht zu machen 782.
Hurter, F., s. Carey, E.

I.

Ireland, W. H., s. Merritt, H. W.

J.

Jacobsen, E., Darst. d. Sulfosäuren des Rosanilins, der daraus abgeleiteten Farbstoffe, des Alizarins u. Purpurins durch Einw. v. Schwefelsäurechlorhydrin auf diese Farbstoffe 294; Darst. v. Benzoësäure, Benzoës.äther u. Benzaldehyd neben org. Säurechloriden u. s. w. 2013.
Jeyes, W., Seifenzusatz 2015.
Joly, R., Anw. v. Aluminium-, Magnesium- und Zinkchlorid zum Verkohlen vegetabilscher, der Wolle u. wollenen Geweben beigemengter Körper 1043.
Jossier, C., s. Cazet, J.
Jullien, F., Jodgew. aus Seepflanzen 2098.
Junghann, O., u. Uelsmann, Herst. bas. Ofenfutter 2010.

K.

Kagenbusch, J. P., Gew. v. Aluminium u. Gold aus Thon 2099.
Kelbe, W., Reinigung des Harzöles 215.
Kerpely, A. von, Herst. plast. Kalk- u. Dolomitmassen 2245.
Kette, W., Abscheidung d. Proteïnstoffe aus Ablaufwässern d Kartoffelstärkefabrikation 1376.
King, J. T., künstl. Brennmaterial 1149.
King, S. A., s. Thomas, C.
Klinghammer, J. W., Darst. von trocknem Melassekalk 216; Syst. Auslaugung mit warmen leicht siedenden Flüssigkeiten 1491.
Klönne, A., Beseitigung der Theerverdickungen der Vorlage durch Rohphenole 1373.
Knapp, F., Darst. v. Eisensalzen f. Gerberei 2014.
Knobel, H., continuirl. Extraktionsapp. 1151.
Komorek, Zinkweiss aus metall. Zink mittelst des Bessemer-Converters 1251.
Kopfer, F., Verfahren u. App. z. Chlorkalkbereitung 1249.
Kraus, P., Conservirung v. Nahrungsmitteln 446.
Krupp, H., Verf. f. Erzielung grösserer Festigkeit des Silberüberzugs auf Metallwaaren 1490.
Kubel, W., Desinfections- u. Räuchertafeln, bezw. -säulen 1253.
Kühnemann, G., Neuerungen in d. Brotbereitung 1377.
Kurtz, C., Darst. v. Nitroglicerin 213.

L.

Labois, E. C. E., u. L. L., App. zur Schwefelkohlenstoff- u. Schwefels.-darst. aus Schwefel- und Kupferkiesen 1762.
Lacombe, G. J. B., Darst. von Cyaniden u. Ferrocyaniden 1894.
Lafaure, J., s. Cazet, J.
de Lalande, F., Herst. grüner Farbstoffe durch Oxyd. d. Sulfoderiv. von Dibenzanilin, Dibenztoluidin, Benzyldiphenylamin 831.
Langwell, W., Behandl. von Porcellan, Steingut u. s. w. 2014.
Lauer, F., Darst. von schwefels. Aluminium 292.
Lees, W., s. Lugo, O.
Legru, H., Erzeugung v. Zuckerkalk 446.

Lesemeister, W., App. zur Bierconservirung 214.
Levinstein, J., Darst. v. orange u. scharlachrothen Farbstoffen 586.
Lewis, G. J., Darst. von Bleiweiss 1374.
Liebig, H. Freiherr von, Darst. v. Düngerphosphat 2010.
Löwig, C., Gew. des Zuckers aus Rüben- u. Rohrsaft, sowie aus Melasse u. Nachprod. 293.
—, F., s. Löwig, G.
—, G. u. F., Reinig. von gebrauchter Thonerde u. Gew. der in ihr enthaltenen Körper 211.
Lorenzen, H. P., Ammoniakgew. b. Verkohlung der Knochen 1250.
Lucius, s. Meister.
Lugo, O., Reinig. v. Leuchtgas 584.
—, O., u. Lees, W. T., Gasreinigung (Neuerung) 2450.

M.

Macay, J. F. N., Gleichzeitige Gew. von Eisenoxyd u. Kupferchlorid 830.
Mac Roberts, G., Explosivstoff 585.
Mactear, J., Darst. v. krystallisirtem Kohlenstoff 2445 u. 2446.
Magnier, P., u. Dörflinger, L. F., Neuerungen in d. Verfahren Seide aufzulösen und die Lösung zu befestigen 1766.
Manbré, A., Beh. von Stärkemehlrückständen 1767; Beh. d. Rückst. nach d. Stärkeextrakt. aus Mais 2015.
Marcellin, P., Färben von Wolle 1252.
Marquardt, F. W., Hefebereitung 1044.
—, F., Fabr. v. Pepton, Hefe u. s. w. 2016.
Martin, J. C., Mahlvorrichtungen b. Darst. v. Bleiweiss 1374.
Mathey, A., s. Cazet, J.
Matthes u. Weber, Concentrationsapparat 783.
Meister, Lucius und Brüning, Farbstoffe durch Einwirk. von gechlorten Chinonen auf secund. und tert. arom. Monamine 212; s. a. Akt. Farbwerke.
Meldola, R., Farbstoffe a. d. Sulfosäuren der Phenole u. den Diazosulfosäuren der Amine 942.
Menzies, W. J., App. z. Mahlen u. Sieben kaust. Alkalien 2008; Darst. d. kaust. Alkalien 1893.
Merritt, H. W., u. Ireland, W. H., Carburation v. Gas u. Luft 292.
Meyer, G. F., Filtrationsmethode d. Zuckerrübensaftes 2247.
Möller, K., App. zur Filtration von Gasen u. Dämpfen 784.
—, u. T., Reinig. von Fabrikswässern, die suspend. Stoffe enthalten 830.
—, K., Apparate zur Filtration von Gasen u. Dämpfen (Neuerung.) 1764; Neuerungen an Apparaten zur Filtration v. Gasen u. Dämpfen 2451.
—, u. Th., Verf. d. Reinig. v. Arsenhaltigen Fabrikabgängen 1763. 2450.
—, T., s. Möller, K.
Molon, R. C. M. de, Dünger 2015.
Montblanc, Graf de C., u. Gaulard, L., App. zur Darst. v. Ammoniaksoda 583; Entfernung d. Metalloide aus Eisenerzen u. Gusseisen 1148.
Mort, F. H., Gefässverschluss f. kaustisches Natron 1250.
Most, F. H., Verschluss für Behälter, die Aetznatron u. s. w. enthalten 290.
Mourlot, E., Ersatz f. Guttapercha 2101.
Moysan, G., Verf. z. Raffination v. Schlacken für Fabrik. v. Schlackensteinen 1766.
Müller, A., Metallplüsch z. Filtration unter Pressung 784; Desinfekt. u. Verwerthung faulender Abwässer dch. Cultur hefenartiger Organismen 1490.
—, W., u. Geisenberger, E., Fabrik. von Ammoniak 781; Ammoniakgew. unter Benutzung v. Luft 2246.

N.

Nahnsen, M., Verf. zur Verarb. d. Kainits 1892.

Nastu, W. F., Apparat z. P., Gew. v. Ammoniak aus Dünger u. Harn 1762.

Naudin, L., s. Schützenberger, P.

Neumann, E., Aufbereitung d. Abfallwässer d. Wollwäschereien und Walkmühlen 2246.

—, P. H. H., Verf. z. Undurchsichtig- u. Geschmeidigmachen v. Pergam.-papier 2247.

Nobel, A., Explosivstoffe 782; Reinigung von Gusseisen, Explosivstoffen 1148; Concentration von Schwefels. u. ähnl. Flüssigkeiten 1371; Anw. v. comprim. Pulver m. Zündpatronen aus Dynamit u. a. Materialien 2450.

O.

O'Connor, C., Herst. unentzündl. Papiers 1044.

Oertle, J., Leuchtgas aus Gasolin 2246.

Ofenheim, V. von, Bleichen v. Fettstoffen mit Metallhydraten 1043.

Ofenheim, V., Ritter von, Bleichen v. Erdwachs, Ozokerit u. s. w. dch. Thonerde- u. Magnesiasilikate 1374.

Ogilvie, F. R., s. Scott, A.

Ottmann, O., s. Heckel, F.

P.

Palmer, F., s. Howard, J. S.

Panek, C., s. Michaelis, A.

Parkes, H., Verarbeitung von Nitrocellulose 942.

Parlier, P. A., Elektroden f. elektr. Licht 1897.

Parnell, E. W., Darst. von Zinkpigment 585.

Pascal, J. B., Herst. eines Suppenextraktes 2014.

Pattinson, J., Fabr. löslicher Phosphate 1251.

Pauli, App. zum Feuern von Sodaöfen 1893.

Paur, F., Entschwefelg. v. Schwefelkiesrückständen 584.

Pechiney, A. R., Gew. v. Schwefel aus Sodarückständen 1488.

Perger, E., Verf. zur Gew. d. beim Rösten d. Kaffees entst. Nebenprodukte u. z. ihrer Verwerthung 1767.

von Petráus, C., Darst. v. schwefelsaurem Aluminium 1042.

Pohl, O. E., Sulfatdarst. 2099.

Poulin, P., Scheidung wollener von baumwollenen Gespinstfasern 586.

Powell, R., Fabr. v. schwefligs. Kalk 2445.

Precht, H., Verf. z. Trenng. v. Chlornatrium und Chlormagnesium vom Kaliummagnesiumsulfat im Kainit 1891.

Proschwitzky, H., Ber. v. schwefels. Ammoniak aus Lederabfällen 1897.

R.

Radig, J., Düngpulver aus menschl. Exkrementen 782.

Rainer, J., Pepton a. Pflanzenstoffen 2016.

Ramdohr, Gebr., Herst. feuerfesten, basischen Ofenmaterials 1042; Darst. v. kaust. Magnesia aus Chlormagnesium 2100; von kaust. Magnesia mit Hülfe v. Wasserdampf 2445.

Reade, F. T., Entphosphorung v. Eisen 585.

Reinhard, O., s. Häning, V.

Reinhold, H., s. Christians, A.

Reye, G. W., u. Söhne, Herst. von Filterplatten aus Infusorienerde u. Gips 446.

Rickmann, J. V., u. Thompson, J. B., Verf. u. App. z. Erzeugung v. Ammoniak 1893.

Riddel, W., Conserv. v. Milch, Fleisch u. s. w. 295.

Riebeck, A., Darst. von Leuchtgas 213. 292.

—, C. A., Reinig. v. Mineralölen 444.

Rohrbeck, H., Dampftrockenschrank mit Ventilation 1151.

Rose, A., Darst. von Baryumhydrat aus Baryumsulfid 1041.
Ross, C., Filtrationsapparat f. Flüssigkeiten, welche Gase gebunden enthalten 1377.
Rossi, A. J., s. Tessié du Motay, C. M.
Rümpler, A., Darst. gips- u. eisenfreier Magnesia aus rohem Chlormagnesium 290; Entfernung pectinartiger Körper aus anorgan. Salzlös. 445; Wiedergew. v. Magnesia aus dem beim Reinigen der Rüben abfallenden Schlamm 783.

S.

Sachs, J. J., Extraktion v. Fett aus Webstoffen 782.
Sanders, F., s. Danckwerth, L.
Savigny, M. E., u. Collineau, A. C., Vegetabilischer Farbstoff aus Erlen- oder Birkenholz (Alneïn) 1251.
Schippany u. Wehenkel, Verf. für jodirtes u. unjodirtes Collodium in Tafeln 1253.
Schmidlin, J., Drucken mit Anilinschwarz 1490.
Schmidt, C., s. Zenisek, A.
Scholz, T., s. Ströhmer, F.
Schützenberger, P., u. Naudin, L., Bleichen v. Pflanzenfasern 1766.
Scott, A. u. J. D., u. Ogilvie, T. R., Reinig. v. Zuckerlös. 943.
—, J. D., s. Scott, A.
Serve, J. P., Fabr. v. Phosphor 291.
Sieglitz, J. A., u. Co., Färben von Fellen 214.
Spence, J. B., Verarbeitung metallischer Schwefelverb. 941; Verarbeitg. von Metallsulfiden 1042; Verbdg. v. Metallsulfiden m. Schwefel u. Trennng. metall. Schwefelverbdg. 1250.
Spormann, Behandlung ranzig gewordener Butter 1044.
Stearns, A., Herst. v. kohlensauren u. doppeltkohlensauren Salzen 1042.
Steffen, L., siehe Buonacorsi di Pistoja, A.
Stenzel, N., u. Broz, L., Auftragen v. Emailmasse auf d. Kern d. Gussform 1491.
Steuer, C. J., Herst. einer Steinmasse aus Quarzsand u. Bleioxyd 292.
Stierlin, C., künstl. Leder 586.
Stillmann, T. B., u. Eastern Electrical Manufacturing Comp., Fabrik. v. Stickstoffgas 1044.
Streubel, O., Vegetalin 296.
Ströhmer, F., u. Scholz, T., Gasabführungsvorricht. bei Coksöfen m. Druckregulator 292.
Stube, P., Fabrik v. Leucht- u. Heizgas 1764.
Stutzer, E., Herstellung von Kunstwolle 1490.

T.

Taylor, J., Bereitung v. Tinte 1767.
Tellier, C. T., Behandlung v. Steinkohle 2245.
Tessié du Motay, C. M., u. Rossi, A. J., Verf. z. Kälteerzeugung für Eisbereitung 1897. 2011.
Theilig u. Claus, Oxydationsverf. beim Färben m. Anilinschwarz 1375.
Thierce lin, L., Gew. von Jod aus Seepflanzen 1148.
Thomas, C., Füller, W. J., u. King, S. A., Gew. v. Glycerin aus Seifenlaugen 446. 1374.
—, S. G., Darst. v. Phosphaten 1150. 1489.
Thompson, J. B., s. Rickmann, J. V.
—, W. P., Fabrikation v. Aluminium, Natrium u. dergl. 1372.
Tiffen, C. H., Mittel geg. Zahnweh u. Neuralgie 1377.
Townsend, J., Darst. v. Soda, Pottasche, Schwefelsäure u. Chlor 940; Neuer. im Verf. z. gleichzeitig. Gew. v. kohlens. Alkalien, Chlor u. Salzs. 1891.
Trenk, s. Ballatscheano, J.
Trowby, G. B., u. Fenner, H. W., Dest. v. Kohlentheer 2012.

Trotman, H., Behandlung v. Schiessbaumwolle 1149.

U.

Uelsmann, s. Junghann, O.
—, H., Anw. v. Siliciumeisen in galvanischen Batterien 2445.
Ujhely, H., Raffiniren von Ozokerit 782.
Ullmo, S., Beschleunigtes Gerbverfahren 1375.
Unger, H., Ammoniaksoda 1371.

V.

Vauréal, Ch. de, Darst. v. Gold u. Silber aus schwefel-, antimon- und arsenhaltigen Erzen 2011.
Vibrans, G., Zuckerrübensaft-Scheidung mittelst Kiesels.hydrat 1252.

W.

Warren, F. H., Schmiermittel 1898.
Wastchouk, T., u. Glouchoff, N., kaustische Alkalien auf elektrolytischem Wege 1372.
Watson, J., Fabrik. von Portlandcement 585.
Weare, R., Herst. v. Kohle aus Abfallstoffen 1897.
Weber, s. Matthes.
Webster, J., Aluminiumbronze 2245.
Wegelin, G., s. Andiron, A. d'.
Wegener, H., App. zur Erzeugung hoher Wärmegrade 296.
Weinrich, M., Beh. v. Zuckerlösg. 2101.
Weldon, W., Reinig. d. Alkalilaugen 584.
Wells, G. J. J., Verf. u. App. zur Darst. d. kaust. Alkalien 1893.
Werchin, G. de, Mittel z. Conserv. v. Pflanzen- u. Thierstoffen 2015.
Whitall, J., s. Atwater, R. M.
Wickersheimer, J., Verf. Fleisch z. conserviren 2016.
Wigg, C., Salzs.gew. 2444.
Wilkins, T. E., Conserv. v. Butter 1044.
—, T. F., Conserv. v. Nahrungsmitteln 1150.
Wilkinson, A., Mittel z. Isoliren v. Telegraphendraht 1767.

Z.

Zeltner, J., Darst. v. Ultramarinroth aus -violett 213.
Zenisek, A., u. Schmidt, C., App. zur Darst. von Kieselfluorwasserstoffsäure 444.
Zimmermann, J. C., u. Holtzwich, O., Apparat zur Ber. v. Oellack u. Oelfirniss 1375.
Zwillinger, A., App. zur Leimgew. 1149.

B. Sachregister.

A.

Abfälle, Verbrennung in Oefen *O. S. Hellwig* 445. 831.
Abgangswässer, arsenhaltige, Reinigung *K.* u. *T. Möller* 2450.
Abwässer, Desinfektion, Reinigung u. Verwerthung dch. Cultur v. hefenartigen Organismen *A. Müller* 1490.
Alaun, Gew. v. eisenfreiem *Chadwiek* 2246.
Alizarinsulfosäure, Darst. *E. Jacobsen* 294.
Alkalien, Kaustische, App. z. Mahlen u. Sieben *Menzies* 2008; Darst. auf elektrolylyt. Wege *Wastchouk* und *Glouchoff* 1372; Bereit. durch Kalk

ohne Erwärmung *Wells* 1893, *Menzies* 1893.
Alkalien, kohlensaure, Darst. *Actiengesellschaft Croix* 831; Gew. neben Chlor und Salze. *Townsend* 1891.
—, schwefelsaure, Red. *E. G. Bong* 443.
Alkalilaugen, Reinig. *W. Weldon* 584.
Alkalilösungen, Reinigung v. Ferrocyanverbdgen. durch Luft oder Schwefel, Sulfide oder Hyposulfite *Carey, Gaskell* u. *Hurter* 1372.
Aluminiumbronze, Darst. *Webster* 2245.
Aluminiumchlorid, Anw. zur Verkohlung vegetabil. Körper *R. Joly* 1043.
Aluminium, Darst. *J. S. Howard, F. G. Bates* u. *F. Palmer* 584.
—, Fabrikation *Berthaut* 1896.
—, Gew. aus Aluminiumchlorid oder -fluorid durch Eisen *W. P. Thompson* 1372; aus Thon *Kagenbusch* 2099.
—, essigsaures, weinsaures, Darst., Anw. *J. Athenstädt* 1043.
—, -phosphat, Ueberf. in Klebgummi *Bremner* 1896.
—, sulfat, Darst. *F. Laur* 292; *C. von Petráus* 1042; Darst. nnd Reinigung *W.* u. *Th.* u. *J. Chadwick* 1894; Gew. *Chadwick* 2246.
Amidoazobenzolsulfosäuren, Darst. *F. Grässler* 942.
Ammoniak, Apparat z. Gew. von — aus Dünger und Harn *Nast* 1762; Erzeugung aus Kohlenstoffmäterie u. Luft *Rickmann* 1893; Fabrik. *W. Müller* u. *E. Geisenberger* 781; Fabrik. durch Stickstoffbor *Basset* 2009; Gew. *Actiengesellschaft Croix* 941; Gew. aus Seepflanzen *Hegener* 2098; Gew. bei Knochenverkohlung *Lorenzen* 1250; Gew. unter Benutzung der Luft *W. Müller* u. *E. Geisenberger* 2246; Wiedergew. *W. Garton* 1043.
Ammoniaksoda, Darst. *Graf C. de Montblanc* u. *L. Gaulard* 583.
Anilindiazosulfosäure, Einw. von Phenolsulfosäuren *R. Meldola* 942.
Anilinfarben, Anw. zu Tintencompos. *L. Fargue* 295.
Anilinschwarz, Darst. *Grawitz* 1375; *d'Andiron* u. *Wegelin* 2012; Druck neben Alizarinroth u. anderen rothen Theerfarben *Schmidlin* 1490; Oxydationsverf. b. Färben m. Vanadiumchlorur *Theilig* u. *Claus* 1375.
Antiseptisches Mittel, Herst. *J. Athenstädt* 1043.
Apothekenapparate *W. Bitter* 447.
Arsenhaltige Abgangswässer Reinigung *K.* u. *T. Möller* 2450. 1763.
Asphalt, Anw. zum Pflastern *E. Farrington* 1149; zur Pflasterung Impr. m. Schwefelkohlenstoff, Naphta, Benzin *Farrington* 1374.
Auslaugung, syst. m. warmen, leichtsiedenden Flüssigkeiten *Klinghammer* 1491.

B.

Backpulver, Fabr. *G. E. Davis* 446.
Baryumhydrat, Darst. *A. Rose* 1041.
—, Anw. zur Reinig. von Fabrikswässern *K.* u. *J. Möller* 830.
Baryumsulfid, Herst. *ders.* 1041; zur Reinig. des Kesselspeisewassers *O. Bourgau* 214.
Basisches feuerfestes Ofenmaterial, Herst. *Gebr. Ramdohr* 1042.
Baumwolle, Bleichen dch. chlorhaltige Chloroformdämpfe *Engeler* 2449; Scheidung von Wolle *P. Poulin* 586.
Bauxitverarb. auf Aluminiumsulfat *W.* u. *Th.* u. *J. Chadwick* 1894.
Beize für Wolle *Ducancel* 1252.
Benzaldehyd, Darst *Jabobsen* 2013.
Benzoës., Darst. a. Benzotrichlorid *ders.* 2013.
Benzoësäther, Darst. *Jacobsen* 2014.
Benzoëessigs. Anhydrid, Darst. *ders.* 2013.
Benzoylchlorid, Darst. *ders.* 2013.

Benzyldiphenylamin, Sulfurirung u. Oxyd. *F. de Lalande* 831.
Bessemerbirne, Ausfütterung mit Bauxit *Actien-Verein f. Bergbau u. Hüttenbetrieb „Gutehoffnungshütte“* 1373.
Bier, App. zur Conserv. *W. Lesemeister* 214.
Birkentheer, Ersatz f. Guttapercha *Mourlot* 2101.
Bittersalz, Anw. zur Darst. reiner Magnesia *A. Rümpler* 290.
Blaue Farbe, Herst. *J. B. Spence* 941.
Blausäure, Darst. *Actiengesellschaft Croix* 941.
Blei, Entsilbern *A. M. y Garcia* 830.
Bleichen v. geschliffenem Holz dch. SO_2 *Gesellschaft f. Holzstoffbereitung* 1375; von Fetten *V. von Ofenheim* 1043; von Erdwachs, Ozokerit u. dgl. durch Thonerde- u. Magnesiumsilikate *ders.* 1374.
Bleierze, Beh. *Doucet* 2012.
Bleisulfid, Verarbeitung *J. B. Spence* 1042.
Bleiweiss, Darst. *H. Büssing* 942; Darst. aus Bleiglanz, Dämpfe durch Luft, Oxyd. *Lewis* 1374.
Bleiweiss-Mantel bei Mahlvorrichtung geg. Staub *Martin* 1374.
Bleizucker, Gew. *A. M. y. Garcia* 830.
Blut vom Schlachtvieh, Conservirung dch. Aetzkalk *Huch* 1377.
Brennmaterial *Blair* 2015; künstliches, Darst. *J. T. King* 1149.
Brom, App. zur continuirl. Darst. *G. Borsche* 1148; Gew. aus Seepflanzen *L. Thiercelin* 1148.
Brotbearbeitung *Kühnemann* 1377.
Buchdruckerschwärze dch. Tanninschwarz *Cobley* u. *Gard* 2248; Darst. *H. Günther* 942. 2101.
Butter, Behandlung ranzig gewordener *Spormann* 1044; Conserv. *T. E. Wilkins* 1044.
Butterconservirung durch Eisenschwamm *Bischof* 1252.

C.

Caffee, Verfahren zur Verbesserung von -surrogaten und Extrakten u. Gewinnung der beim Rösten entst. Nebenprod. *Berger* 1767.
Calciumsulfat, Fabr. *Morgan Brown* 2010.
Cannellkohle, Verarb. auf Paraffin *W. Bell* 1374.
Carburiren von Gas und Luft *H. W. Meeritt* und *W. H. Ireland* 292; von Wasserstoffgas *F. Heckel* und *O. Ottmann* 445.
Carnallit, Verw. zur Herstell. von schwefelsaur. Kalium *C. N. Hake* 940.
Cellulose, Umw. in Vegetalin *O. Streubel* 296.
Ceresin, Bleichen *V. v. Ofenheim* 1043;
Ceresinnatural, Bleichverfahren *ders.* 1374.
Chlor, Darst. *T. Townsend* 940; Gew. neben kohlens. Alkalien *ders.* 1891.
Chloranil, Einw. auf secund. und tert. arom. Basen *Meister, Lucius* u. *Brüning* 212; Verh. geg. Leukobasen *Aktien-Gesellschaft Farbwerke* 2099; Verh. geg. Dimethylanilin *dies.* 2100. Anw. zur Oxydation v. Leukobasen, Aminen u. s. w. zu Farbstoff *dies.* 2446; Anw. zur Oxyd. der Leukobasen u. deren Sulfosäuren *dies.* 2446.
Chlorchinone, Oxyd. von Leukobasen u. der Sulfosäuren *dies.* 2099.
Chlorkalk-Bereitung u. -Apparat *Kopfer* 1249.
Chlormagnesium, Trennung vom Kaliummagnesiumsulfat im Kainit *Precht* 1891.
Chlornatrium, Trennung v. Kaliummagnesiumsulfat im Kainit *ders.* 1891.
Cigarren, Collodionüberzug *L. von Babo* 295.
Coksöfen, Gasabführung u. Druckregulat. *F. Ströhmer* u. *T. Scholz* 292.
Collodiumüberzug über Cigarren *L. von Babo* 295.
Collodiumtafeln, jodirt u. unjodirt *Schippang* u. *Wehenkel* 1253.

Compoundgas, Darst. *T. Atkins* 783.
Concentration von Schwefels. und ähnl. Flüssigkeiten *A. Nobel* 1371.
Concentriren durch trockene erwärmte Luft *Gard* 1898; mittelst Dampf (App.) *Matthes* und *Weber* 783.
Condensationswasserauslass *W. Bitter* 447.
Conserviren v. Bier *W. Lesemeister* 214; v. Butter *T. E. Wilkins* 1044; v. Milch u. Fleisch *W. Riddel* 295; von Nahrungsmitteln *S. Fulda* 295; *P. Kraus* 446; *T. F. Wilkins* 1150; von frischem Fleisch *Wickersheimer* 2016; von Pflanzen u. Thierstoffen *de Werchin* 2015.
Cyanide, Ber. aus Sodadarst.materialien, Eisenoxyd und Horn u. s. w. *Lacombe* 1894.

D.

Dämpfe, App. zum Kühlen u. Erwärmen *O. Braun* 783. Filtration, *K. Möller* 784; Reinig. *ders.* 2451.
Dampfeinlass, *W. Bitter* 447.
Dampftrockenschrank mit Ventilation *H. Rohrbeck* 1151.
Desinfektion v. Abwässern *Müller, A.* 1490.
Desinfektionstafeln aus Gyps od. Thon *Kubel* 1253.
Destillationsapparat *W. Bitter* 447. platin. *D. Clerk* u. *C. A. Fawsitt* 585.
Dextrin, Anw. bei Herst. von Cartouchen aus compr. Sprengpulver *Güttler* 2247.
Diamidotriphenylmethan, Verh. gegen Chlorchinone *Akt. Ges. Farbwerke* 2099.
Diazobenzol, Einw. auf Naphtolsulfosäure (*α*- u. *β*-) *J. Levinstein* 586.
Dibenzylanilin, Sulfurirung und Oxyd. *F. de Lalande* 831.
Dibenzyltoluidin, Sulfurirung und Oxyd. *F. de Lalande* 831.
Dimethylanilin, Farbstoff durch Benzaldehyd und Chloranil *Akt.-Ges. Farbwerke* 2446; Farbstoff gew. dch. Chloranil *dies.* 2100. 2447.
Dinitro-*α*-naphtolsufos. Darst. *Bad. Anilin- u. Sodafabrik* 1894.
Dolomit, Verarb. auf plast. Massen *v. Kerpely* 2245.
Druckfarben, Herst. aus Theeröl u. Kupferchlorid *Günther* 2449.
Druckregulator für Coksöfen *F. Ströhmer* u. *T. Scholz* 292.
Dünger aus Kalkphosphat u. Varek *de Molon* 2015.
Düngpulver aus menschl. Excrementen *J. Radig* 782.
Dynamitpatronen in Anw. m. comprim. Pulver *Nobel* 2450.

E.

Eisbereitung unter Anwdg. von Saug- und Druckpumpen *Tessié du Motay* u. *Rossi* 1897.
Eisen, Belegen mit Platin *D. Clerk* u. *C. A. Fawsitt* 585.
Entphosphorung *J. M. Harmet* 584; *F. T. Reade* 585; durch Braunstein *André* 1873; *Hörd. Bergw.- und Hüttenverein* und *Rhein. Stahlwerke* 1895; dch. Bauxit *Boblique* 2011.
Eisenerze, Reinig. *Graf C. de Montblanc* u. *L. Gaulard* 1148.
Eisenoxyd, Gew. neb. Kupferchlorid *J. F. N. Macay* 830.
Eisenschlacken, Verarb. auf Phosphate *Thomas* 1489.
Elektroden aus Stahl f. elektrisches Licht *Parlier* 1897.
Elfenbeinsurrogat, Herstellung *O. Streubel* 296.
Emailliren von Gusseisen *A. F. Grebel* 585.
Emaillemasse, Auftragen auf den Kern der Gussform *Stenzel* 1491.
Entphosphorung d. Eisens s. Eisen.
Erden, schwefelsaure, Red. *E. G. Bong.* 443.
Erdwachs, Bleichverfahren *v. Ofenheim* 1374.

Erze, Beh. dch. Rösten m. Natriumdisulfat *Henderson* 2246.
Eupittonsäure, Darst. *R. Gottheil* 1150.
Excremente, menschliche, Verw. zu Düngpulver *J. Radig* 782.
Explosivstoff *G. Mac Roberts* 585; Darst. *A. Nobel* 782; Herst. *ders.* 1148; Schiesspulver mit Nitronaphtalin *Felhoen* 1252.
Extrakt von Thee, Kaffee u. s. w., Ber. *Hasall* u. *Hehner* 1896.
Extraktionsapparat, continuirlich. *H. Knobel* 1151; m. Rückflusskühlung *Häning* u. *Reinhard* 2451.

F.

Fabrikwässer, Reinigung *K.* u. *T. Möller* 830.
Färben, tiefblau, von Wolle *Marcellin* 1252; von Fellen *J. A. Sieglitz* u. *Co.* 214.
Farbe, aus Metallsulfiden *J. B. Spence* 1042.
Farbstoffe, Darst. aus gechlorten Chinonen u. secund. u. tert. arom. Monamine *Meister, Lucius* u. *Brüning* 212; aus Nitrobenzol oder -toluol und Anilin oder einem Homologen mit Metallchloriden *A. Herran* und *A. Chaudé* 211; orange u. scharlachrothe, Darst. *J. Levinstein* 586; grüne, Darst. *F. de Lalande* 831; grün, Umw. von Tetramethyldiamidotriphenylmethan in Sulfos. u. Oxydation dieser zu grün *Bindschedler* u. *Busch* 1251; (vegetabilische) aus Erlen- od. Birkenholz *Savigny* u. *Collineau* 1251.
Felle, Färben ders. *J. A. Sieglitz* u. *Co.* 214.
Ferrocyanide, Darst., aus Sodadarstellung -materialien, Eisenoxyd u. Horn *Lacombe* 1894.
Fett, Extraktion aus Webstoffen *J. J. Sachs* 782.
Fette, Bleichen *V. v. Ofenheim* 1043; Bleichverfahren *ders.* 1374.
Filterplatten, Herstellung aus Infusorienerde u. Gips *G. W. Reye* u. *Söhne* 446.
Filtration unter Druck *A. Müller* 784; von Gasen und Dämpfen *K. Möller* 784; von Gasen u. Dämpfen Neuerungen an Apparaten *ders.* 1764; in Kammern *ders.* 2451; von Zuckerrübensaft über Quarz, Steinkohle, Coks, Anthracit, unlösliche Verb. d. alk. Erden 2247.
Filtrirapparat für Flüssigkeiten, die Gase gebunden enthalten *Ross* 1377.
Firniss aus Nitrocellulose *H. Parkes* 943; Herstellung *T. H. Gray* 1150; s. a. Oelfirniss.
Fleisch, Conserv. *W. Riddel* 295.
Flüssige Stoffe Ueberf. in feste Form *Cazet* 2016.
Flüssigkeiten, App. zum Kühlen u. Erwärmen *O. Braun* 783; bei continuirlichem Zufliessen zu zertheilen; Ersatzapparat für Segner'sche Wasserräder *Briegleb* 1763.

G.

Galvanische Batterie *Anderson* 1896; Anwendung v. Siliciumeisen *Uelsmann* 2445.
Gasabführung bei Coksöfen *F. Ströhmer* u. *T. Scholz* 292.
Gas-Extraktion ausgeschmolzener Metalle mittelst Luftpumpe *Aitken* 1251.
Gase, App. zum Kühlen und Erwärmen *O. Braun* 783; Filtration *K. Möller* 784, 1764; Reinigung in Kammern *ders.* 2451; Reinigung *Lugo* u. *Lees* 2450.
Gerben v. Häuten m. chroms. Thonerde, u. Weinstein m. Nickelammoniumchlorid *J.* u. *C. Ballatscheano* u. *Trenk* 2451;
Gerbsäure in krystallnadelähnlicher Form Chemische Fabrik auf Aktien vorm. *E. Schering* 1375.
Gerbverfahren, beschleunigt. *Ultmo* 1375; (Schnell-), Anw. v. Chrom-

sulfat, Chrom- u. Aluminiumchlorid u. Schmiermittel *Heinzerling* 2014.
Getränk, schäumendes *G. H. Comfort* 295.
Gewebe, Imprägniren ders. m. Cellulose *Hartmann* 1376; Wasserdichtmachen *Hulenz* u. *Dreyfuss* 782.
Gips, Anwend. mit Infusorienerde zu Filterplatten *G. W. Reye* u. *Söhne* 446.
Glas, Enthärtung *Deherrypon* 1491.
Glasbereitung, Neuerungen *R. M. Atwater* u. *J. Whitall* 943.
Glycerin, Gew. *C. Thomas*, *W. Fuller* u. *S. A. King* 446; Gew. aus Seifenlaugen *dies.* 1374; Nitrirung *C. Kurtz* 213.
Gold, Darst. aus Schwefelantimon u. arsenhaltigen Erzen *Vauréal* 2011; Gew. aus Thon *Kayenbusch* 2099.
Gummi, Wiedergew. a. gebrauchtem vulcanisirten 1149.
Gusseisen, Emailliren *A. F. Grebel* 585; Reinig. *A. Nobel*, *Graf C. de Montblanc* u. *L. Gaulard* 1148.
Guttapercha, Ersatz durch Birkentheer *Mourlot* 2101.

H.

Häute, Gerben der *J.* u. *C. Ballatscheano* u. *Trenk* 2451.
Harzöl, Reinig. *W. Kelbe* 215.
Hefe, Ber. *Marquardt* 2016; Herst. *ders.* 1044.
Holz, Bleichen v. geschliffenem dch. SO_2 *Gesellsch. f. Holzstoffbereitung* 1375.

I.

Imprägniren v. Geweben m. Cellulose *Hartmann* 1376.
Indigblau, Darst. direkt auf der Faser *Baeyer* 2449; Gewinn. aus *o*-Nitrophenyloxacryls., *o*-Nitrozimmts.dibromid, *o*-Nitrophenylpropiols., *o*-Nitrozimmts. *ders.* 2449.
Infusorienerde, Anw. mit Gips zu Filterplatten *G. W. Reye* u. *Söhne* 446.
Insektenzerstörungsmittel *de Werchin* 2015.

J.

Jod, Gew. aus Seepflanzen *L. Thiercelin* 1148; *Jullien* 2098.
Jodirtes und unjodirtes Collodium in Tafeln *Schippang* u. *Wehenkel* 1253.
Jute Bleichen *Girardoni* 1896.

K.

Kälteerzeugung für Eisbereitung *Tessié du Motay* u. *Rossi* 2011.
Kaffeeextrakt, Ber. *Hassall* und *Hehner* 1896.
Kainit, Verarb. *Nahnsen* 1892; *Grüneberg* 2098; Verarb. auf Kalimagnesia *Borsche* 2097; Verarbeit. auf Kaliummagnesia u. Carnallit *ders.* 2444.
Kalimagnesia, Gew. *Borsche* 2097.
Kaliummagnesiumsulfat, Trnng. v. Chlornatrium u. Chlormagnesium *Precht* 1891; Trennung v. Natriummagnesiumchlorid i. Kainit *Borsche* u. *Brunjes* 1891.
Kaliumsalze, Gew. aus Seepflanzen *L. Thiercelin* 1148.
Kalisalzlaugen, Verarb. *Bernhardi* 1892.
Kaliumsulfat, direkte Darst. aus Schönit *F. W. Dupré* u. *C. N. Hake* 210; Darst. *C. N. Hake* 940; Darst. a. Stassfurter Salzen *Grüneberg* 1891.
Kalkstein, Verarb. auf plast. Massen *v. Kerpely* 2245.
Kautschuck, Herstellung künstl. *L. Danckwerth* u. *F. Sanders* 1043.
Kautschucksurrogat, Herst. *O. Streubel* 296.
Kesselspeisewasser, Reinigung *O. Bourgan* 214.
Kesselstein, Verhinderung der Bildung durch Eisenvitriol *Cords* und *Deininger* 1376.
Kieselfluorwasserstoffsäure,

Darst. *A. Zenisek* u. *C. Schmidt* 444.
Kieserit, Anwend. zur Darst. reiner Magnesia *A. Rümpler* 290.
Klebgummi aus Aluminiumphosphat Darst. *Bremner* 1896.
Kobalt, Gew. aus Erzen *Carew* 2011.
Kochsalzlösung, Verdampfungsapparat *Gutton* 1250.
Kohle, Darstellung aus Abfallstoffen *Weare* 1897.
Kohlensäure, Herst. v. Carbonaten u. Bicarbonaten *A. Stearns* 1042.
Kohlenstoff, krystallisirter Darst. *Mactear* 2445 u. 2446.
Kohlentheer, Dest. *Trewby* und *Fenner* 2012.
Kohlenwasserstoffe, Bleichverfahren *v. Ofenheim* 1374.
Kühlapparat für Flüssigkeiten, Gase nnd Dämpfe *O. Braun* 783.
Kunstwolle, Herst. *E. Stutzer* 1490.
Kupferchlorid, Gew. neben Eisenoxyd *J. F. N. Macay* 830.
Kupfererze, Beh. *Doucet* 2012.
Kupferkies, Ausscheidung a. Mineralgemengen *C. Haber* 444.

L.

Laboratoriumsapparate, *W. Bitter* 447.
Leder, Ersatzmittel *M. Bird* 943; künstl. Herst. *Griepekoven* u. *Co.* 294; künstliches *C. Stierlin* 586; Wasserdichtmachen *Hulenz* u. *Dreyfuss* 782.
Lederabfälle, Verarb. auf schwefelsaures Ammoniak *Proschwitzky* 1897.
Ledersurrogat, Herst. *O. Streubel* 296.
Leim, App. zur Darst, *A. Zwillinger* 1149.
Leuchtgas, Carburiren *H. W. Merrit* u. *W. H. Ireland* 292; Darst. *F. Heckel* u. *O. Ottmann* 445; *A. Riebeck* 213, 292; Fabrikation v. carburirtem Wasserstoffgas *Stube* 1764; aus Gasolin, App. *Oertle* 2246; Reinigung *O. Lugo* 584; Reinigung u. Verstärkung der Leuchtkraft *T. Atkins* 783; Reinigung durch Pyritrückstände mit Sägemehl *Hallsworth* 1251.
Leukobasen, Oxyd. durch gechlorte Chinone *Aktienges. für Farbwerke* 2099; Ueberf. in Farbstoff durch Chloranil *dies.* 2446.
Lichenin, Anwend. zur Verdickung von Mineralölen u. Melasse *J. Cazet, J. Lafoure, C. Jossier* u. *A. Mathey* 1149.
Lithographische Rollen, Herst. *Gripekoven* u. *Co.* 294.
Luft, Carburiren *H. W. Merrit* und *W. H. Ireland* 292.

M.

Magnesia, Darst. u. Anwend. *Gebr. Ramdohr* 1042; Darst. u. Verwend. f. Ziegel *d'Adelswärd* 2010; Darst. aus Chlormagnesium *Ramdohr* 2100; Darst. in oxydirender Flamme m. Hülfe v. Wasserdampf *Gebr. Ramdohr* 2445; Herst. gips- und eisenfreier — aus roh. Magnesiumchlorid, Kieserit od. Bittersalz *A. Rümpler* 290; u. Thonerdesilikate z. Bleichen v. Erdwachs, Ozokerit und dergl. *v. Ofenheim* 1374; Verw. b. Chlor- u. Salmiakfabr. *Closson* 2009; Wiedergew. *A. Rümpler* 445; Wiedergew. aus dem beim Reinig. von Rübensaft abfallenden Schlamm *ders.* 783.
Magnesium, Fabrikation *Berthaut* 1896.
Magnesiumchlorid, Anw. z. Verkohlung vegetabil. Körper *R. Joly* 1043.
Mahlvorrichtung bei Darstell. von Bleiweiss, Mantel geg. Staub *Martin* 1374.
Mais, Behandlg. zur Stärkegew. *W. Garton* 445; Beh. mit schwefligs. Kalk od. -Natrium *Camus* 2247.

Melassekalk, Darst. *J. W. Klinghammer* 216; Gew. *H. Legru* 446.

Melasse, Verdickung mit Lichenin *J. Cazet*, *J. Lafoure*, *C. Jossier* u. *A. Mathey* 1149; Zuckergewin. *A. Graf Buonacorsi di Pistoja*, *L. Steffen* u. *J. Drucker*; *C. Löwig* 293.

Metalle, edle, Gew. durch Amalgamation auf mech. u. elektrochem. Wege u. App. dazu 2246; Reinig. u. Schmelz. *L. Herlitschka* 444.

Metallplüsch, zur Filtration unter Druck *A. Müller* 784.

Metallsulfide, Verarbeitung *J. B. Spence* 941; *ders.* 1042.

Metallüberzug durch Erhitzen mit Platinsalmiak u. Bleiborat *Daumesnil* 1251.

Metaphosphorsäure, Anw. zur Conserv. *T. E. Wilkins* 1044; Anw. zur Conserv. von Nahrungmitteln *T. F. Wilkins* 1150.

Methylanilin, Farbstoff dch. Benzaldehyd u. Chloranil *Aktiengesellsch. Farbwerke* 2447.

Milch, Conservirung *W. Riddel* 295.; schäumende *G. H. Comfort* 295.

Milchcoagulum, Ueberf. in trockn. Pulver *Caratti* u. *Claparède* 1376.

Mineralgemenge, Ausscheid. von Schwefel und Kupferkies *C. Haber* 444.

Mineralöle, Reinig. *C. A. Riebeck* 444; Verdickung mit Lichenin *J. Cazet*, *J. Lafaure*, *C. Jossier* u. *A. Mathey* 1149.

N.

Nahrungsmittel, Conserv. *S. Fulda* 295; Conservir. *P. Kraus* 446; Conserv. *T. F. Wilkins* 1150.

Naphtolsulfosäure, Einw. von Anilin- und Naphtylamindiazosulfosäure *R. Meldola* 942; (*α*- u. *β*-), Einw. auf Diazobenzol *J. Levinstein* 586.

Naphtylamindiazosulfosäure, Einw. v. Phenolsulfosäuren *R. Meldola* 942.

Natrium, Gew. aus Natriumhydroxyd dch. Eisen *W. P. Thompson* 1372.

Natriumhydroxid, Gefässverschluss *Mort* 1250.

Natriummagnesiumchlorid, Trennung von Kaliummagnesiumsulfat i. Kainit *Borsche* u. *Brünjes* 1891.

Neuralgie, Mittel gegen *Tiffen* 1377.

Nickel, Gew. aus Erzen *Carew* 2011; Herst. von zinkhaltigen *T. Fleitmann* 1042.

o-Nitrobittermandelöl, Uebf. in *o*-Nitrozimmts. *Baeyer* 2449.

Nitrocellulose, Verarbeitung *H. Parkes* 942.

Nitroglycerin, Darst. *C. Kurtz* 213.

Nitro-*α*-naphtolsulfosäuren, Bereit. *Bad Anilin* u. *Sodafabrik* 1894.

o-Nitrophenylchlormilchs., Darstel. aus *o*-Nitrozimmts. dch. Chlor *Baeyer* 2448.

o-Nitrophenyloxacryls., Darst. *ders.* 2448; Uebf. in Indigblau *ders.* 2449

o-Nitrophenylpropiols., Darst. *ders.* 2448.

o-Nitrozimmts.bromid Darst. *ders.* 2448; Uebf. in Indigblau *ders.* 2449.

o-Nitrozimmts.dibromid Darst. *ders.* 2448; Uebf. in Indigblau *ders.* 2449.

o-Nitrozimmts., Uebf. in Indigblau; — Darst. aus *o*-Nitrobittermandelöl *ders.* 2449.

O.

Oefen zur Verbrennung von Abfällen *O. S. Hellwig* 831.

Oelfirniss aus Leinöl *Zimmermann* u. *Holtzwich* 1375.

Oellack, Verf. zum Schmelzen von Harzen dch. heisse Luft od. überhitzte Wasserdämpfe *dies.* 1375.

Ofenfutter, Herst. bas. *Junghann* u. *Uelsmann* 2010.

Orange, Darst. *J. Levinstein* 586; Darst. *R. Meldola* 942.
Ozokerit, Bleichen *V. von Ofenheim* 1374. 1043; Raffiniren *H. Ujhely* 782.

P.

Papier, unentzündliches, Herst. *C. O'Connor* 1044.
Paraffin, Bleichen *V. von Ofenheim* 1043. 1374; Gew. aus Torf, Cannelkohle, Schiefern. dergl. mit Naphta oder Aether *W. Bell* 1374.
Pauspapier thierisch zu Leimen *Benrath* u. *Franck* 215.
Pectinkörper, Entfernung aus Salzlösungen *A. Rümpler* 445.
Pepton, Ber. aus Leguminosen *Marquardt* 2016; Ber. aus Pflanzenstoffen *Rainer* 2016.
Pergamentpapier, Ber. m. Baryumsalz z. Undurchsichtigmachen u. m. Chlorcalcium und and. hygroskopischen Salzen zum Geschmeidigmachen *P. H. H. Neumann* 2247.
Petroleum, Bleichen *V. von Ofenheim* 1043. 1374; Reinig. *H. F. Howell* 1149; Verdickung mit Lichenin *J. Cazet, J. Lafaure, C. Jossier* und *A. Mathey* 1149.
Pflanzenfasern, Bleichverfahren dch. Natriumhydrosulfid *Schützenberger* u. *Naudin* 1766.
Pflasterung, Asphalt, Imprägnirung mit Schwefelkohlenstoff, Naphta, Benzin *Farrington* 1374.
Phenolsulfosäure, Einw. v. Anilin- und Naphtylamindiazosulfosäure *R. Meldola* 942.
Phosphat von Kalk, Kali, Magnesia als Dünger *v. Liebig* 2010; Fabrik. (lösl.) *Pattinson* 1251.
Phosphate, Fabrik. a. Eisenschlacken *Thomas* 1489.
Phosphor, Entfernung aus Gusseisen *A. Nobel* 1148; aus Gusseisen und Eisenerzen *Graf C. de Montblanc* u. *L. Gaulard* 1148; Fabr. *J. P. Serve* 291.
Phosphorsäure, Gew. *S. G. Thomas* 1150.
Phosphorsaure Salze, Darst. assimilirbarer *L. W. Beck* 444.
Platin als Schutz für Eisen u. Stahl *D. Clerk* u. *C. A. Fawsitt* 585.
Porcellan, Erz. irisirender Farben auf — *Langwell* 2014.
Portlandcement, Darst. *J. Watson* 585.
Potasche, Darst. *J. Townsend* 940.
Presshefe, Herst. *F. W. Marquardt* 1044.
Proteïnstoffe, Abscheidung der — aus d. Ablaufwässern der Kartoffelstärkefabrikation *Kette* 1376.
Pulver, Anw. von comprim — mit Zündpatronen aus Dynamit u. and. Materialien *Nobel* 2450; Imprägnirung m. Dextrin f. comprim. Sprengpulver *Güttler* 2247.
Purpurinsulfosäure, Darst. *E. Jacobsen* 294.

Q.

Quarzsand, Umw. in eine Steinmasse *C. J. Steuer* 292.

R.

Räuchertafeln aus Gips od. Thon *Kubel* 1253.
Reis, Behandlg. zur Stärkegew. *W. Garton* 445.
Resorcinsulfosäure, Einw. von Anilin u. Naphtylamindiazosulfosäure *R. Meldola* 942.
Retortenöfen, Gasfeuerung *Goebel* 1373.
Rosanilinsulfosäure, Darst. *E. Jacobsen* 294.

S.

Säureheber *H. Alisch* 586.
Salzlösungen, Entferng. v. Pectinkörpern *A. Rümpler* 445.
Salzs., Apparat zur Absorption *Hazlehurst* 2009; Entw. i. d. Sulfatöfen dch. überhitzten Dampf 2444.

Scharlach, Darst. *B. Meldola* 942.
Scharlachroth, Darst. *J. Levinstein* 586.
Schiefer, Verarb. auf Paraffin *W. Bell* 1374.
Schiessbaumwolle, Verringern der Explosibilität *H. Trotman* 1149.
Schiffsböden, Mittel gegen deren Zerstörung *J. B. Hannay* 296; Schutzmittel *A. C. A. Holtzapfel* 586.
Schlacken, Verfahren zur Raffinat. zur Darstellung. v. Schlackensteinen *Moysan* 1766.
Schmelzofen für Metall *C. Haber* 444.
Schmiermaterial für Axen, Wellen u.s. w. *Drechsler* 1376; *Warren* 1898.
Schnellgerbverfahren, s. Gerbverfahren.
Schönit, Gew. von schwefels. Kalium *F. W. Dupré* u. *C. N. Hake* 210.
Schreinerpolitur, Zusammensetzg. *C. Camoyano* 295.
Schutzmittel für Schiffsböden *A. C. A. Holtzapfel* 586.
Schwefel, Entfernung aus Gusseisen *A. Nobel* 1148, aus Gusseisen und Eisenerzen *Graf C. de Montblanc* u. *L. Gaulard* 1148; Gew. aus Sodarückständen durch Oxydation zu $CaS_2HO_3 + 2CaS_3$ *Pechiney* 1488.
Schwefelkies, Ausscheidung aus Mineralgemengen *C. Haber* 444.
Schwefelkiesrückstände, Entschwefelung *F. Pauer* 584.
Schwefelkohlenstoff, Apparate z. Darst. aus Schwefel- u. Kupferkiesen *Labois E. C. E.* und *L. L.* 1762; Gew. aus Schwefel- u. Kupferkiesen *dies.* 1762.
Schwefelregeneration, Verf. zur Zers. geschwefelter alk. Erden dch. Chlorcalcium *Aarland* 1763.
Schwefelsäure, Darst. *J. Townsend* 940; Eindampfen in eisernen Gefässen *Hartmann* 1249; aus Röstgasen, Absorpt. dch. Schwefelsäure in Thürmen aus Blei, Stein oder Thonwaaren *Freytay M.* 1489; Apparate z. Darst. aus Schwefel- und Kupferkiesen *Labois E. C. E.* u. *L. L.* 1762; Darst. aus Schwefel oder Pyriten u. Concentration *H. Glover* 1892.
Schwefelsäurechlorydrin, Anw. zur Herst. von Sulfosäuren der Farbstoffe *E. Jacobsen* 294.
Schwefligsäure, Gew. und Reinig. *A. H. Allen* 291; Anw. zum Assimiliren v. phosphorsauren Salzen 444;
Schwefligs.Kalk, saurer, Darst. aus Feuerungs- und Röstgasen *Hasenclever* 1763; Darst. *Powell* 2445.
Segner'sche Wasserräder, Ersatz *Briegleb* 1763.
Seide, Auflösungs- u. Befestigungsverfahren (Neuerung) *Magnier* und *Doerflinger* 1766.
Seifenzusatz *Jeyes* 2015.
Silber, Darst. aus schwefel-, antimon- u. arsenhaltigen Erzen *Vauréal* 2011; Gew. aus Blei *A. M. y Garcia* 880.
Silberüberzug auf Metallwaaren, grössere Festigkeit *H. Krupp* 1490.
Siliciumeisen, Anw. zu galvanisch. Batterien *Uelsmann* 2445.
Soda, Ammoniak-App. z. Calciniren d. Natriumbicarbonat *Unger* 1371; Darst. *J. Townsend* 940.
—, Reinigung dch. Oxydation mit Natriumnitrat, den Oxyden od. Carbonaten v. Zn, Pb, Fe, Mn *Brunner* 2444.
Sodaöfen, Brennstoffersparniss *Pauli* 1893.
Sprengmittel *G. Mac Roberts* 585; aus Pyroxylin, Nitroglycerin, Pyropapier, Nitrostärke, Nitromannit u. Wasserglas; mit oder ohne Zündhütchen zu explodiren *J. Engels* 1765.
Stärke, Gew. *W. Garton* 445; Herst. *ders.* 1043.
Stärkefabrik.rückstände, Verarb. auf Oel *Manbré* 2015; Umwdlg. in Glucose u. s. w. *ders.* 1767.

Stahl, Belegen mit Platin *D. Clerk* u. *C. A. Fawsitt* 585.
Stassfurter Salze, Verarb. auf Kaliumsulfat *Grüneberg* 1891.
Stearin, Bleichen *V. von Ofenheim* 1043. 1374.
Steingut, Erzeugung irisirender Farben auf — *Langwell* 2014.
Steinkohle, Schlämmen dch. Lösungen v. Chlorcalcium oder Chlormagnesium *Tellier* 2245.
Steinmasse, Herst. aus Quarzsand u. Bleioxyd *C. J. Steuer* 292.
Stickstoff, Darst. *T. B. Stiltman* u. *Eastern Electrical Manufacturing Comp.* 1044.
Stiefelwichse durch Tanninschwarz *Cobley* u. *Gard* 2248.
Strohdünger, Verarbeitung *Cobley* 1764.
Substitutionsverfahren *A. Graf Buonacorsi di Pistoja*, *L. Steffen* u. *J. Drucker* 293.
Sulfat, Darst. *Pohl* 2099.
Sulfatöfen, Neuerungen *J. Cliff* 583.
Sulfide d. Metalle mit Schwefel *Spence* 1250.
Suppenextrakt *Pascal* 2014.

T.

Tannin, Extrakt. *P. Gondolo* 294.
Tanninschwarz, Darst. *Cobley* u. *Gard* 2248.
Telegraphendraht, Isolirungsmittel *Wilkinson* 1767.
Theeextrakt, Ber. *Hassall* u. *Hehner* 1896.
Theer, Dest. *Trewby* u. *Fenner* 2012
Theerfirniss, Herstellungsverfahren *Dreissig* 1765.
Theerverdickung der Vorlage, Beseitigung dch. Rohphenole *Kloenne* 1373.
Thierische Leimung v. Papier *Benrath* u. *Franck* 215.
Thonerde, Reinig. gebrauchter *G.* u. *F. Löwig* 211.
Thonerde- u. Magnesiasilikate zum Bleichen von Ozokerit, Erdwachs, Paraffin u. dergl. *v. Ofenheim* 1374.
Thonerde, Salze von Essigs. Milchsäure u. Essigs. Citronens.; Darst. *Athenstädt* 1766.
Tinte, Bereitung *Taylor* 1767; für Federn *L. Fargue* 295.
Torf, Verarb. auf Paraffin *W. Bell* 1374.
Trimethylamin, Anw. z. Darst. v. kohlensauren Alkalien *Actiengesellschaft Croix* 331; Verwerthg. *dies.* 941.
Trockenschrank mit Ventilation *W. Bitter* 447.
Trockenwassertrommel *ders.* 447.

U.

Ultramarinroth, Darst. aus -violett *J. Zeltner* 213.

V.

Vegetalin, Herst. *O. Streubel* 296.
Ventilationsvorrichtung f. Trockenschränke *W. Bitter* 447.
Verdampfen dch. trockne erwärmte Luft *Gard* 1898.
Verkohlung vegetabilischer Körper mit Metallchloriden *R. Joly* 1043.
Verschluss für Behälter mit Aetznatron u. s. w. *F. H. Most* 290.

W.

Wärme, Appar. zur Erzeug. hoher Grade *H. Wegener* 296.
Walkmühlen, Aufbereitung d. Abfallwässer *E. Neumann* 2246.
Wandtafelüberzug *A. Christians* u. *H. Reinhold* 295.
Wasserdichtmachen von Geweben, Leder u. s. w. *Hulenz* u. *Dreyfuss* 782.
Wasserstoff, Carburirung *F. Heckel* u. *O. Ottmann* 445.
Webstoffe, Extraktion mit Wasserglaslös. *J. J. Sachs* 782
Weinsteinsäure, Verarb.. d. Mutterlaugen *Dietrich* 1252.

Wolle, Entf. vegetabilischer Körper *R. Joly* 1043; Scheidung von Baumwolle *P. Poulin* 586.
Wollwäschereien, Aufbereitung d. Abfallwässer *E. Neumann* 2246.

Z.

Zahnweh, Mittel gegen *Tiffen* 1377.
Ziegel, bs. nach Thomas Gilchrist Darst. *Hörder Bergw.- u. Hüttenverein* u. *Rhein. Stahlw.* 1895; bas. n. Thomas Gilchrist Darst. *Bochum. Verein f. Bergbau u. Gussstahlfabr.* 1896.
Ziegelfabrik, dch. Magnesiumhydr. *d'Adelswärd* 2010.
Zink, Einführung in Nickel T. *Fleitmann* 1042.
Zinkchlorid, Anw. zur Verkohlung vegetab. Körper *R. Joly* 1043.
Zinkerz, Agglomeration mit Kohle *J. Binon* u. *A. Grandfils* 445; Verarb. *Doucet* 2012.
Zinksulfid, Darst. *E. W. Parnell, J. Cawley* u. *T. Griffiths* 585; Verarbeitung *J. B. Spence* 1042.
Zinkweiss aus Zinkmetall mittelst d. Bessemer-Converters *Komorek* 1251; Fabr. *Harmet* 2010.
Zucker, Gew. aus Rüben u. Rohrsaft *C. Löwig* 293; Reinig. von Lös. *A.* u. *J. D. Scott* u. *T. R. Ogilvie* 943.
Zuckerkalk, Ber. *Weinrich* 2101; Gew. aus Melasse *A. Graf Buonacorsi di Pistoja, L. Steffen* und *J. Drucker* 293; Gew. *H. Legru* 446.
Zuckerrübensaft, s. a. Filtration; Scheidung mit Kieselsäurehydrat 1252.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

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