{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1881 . Jan.-Juni.

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

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

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

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

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

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

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

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

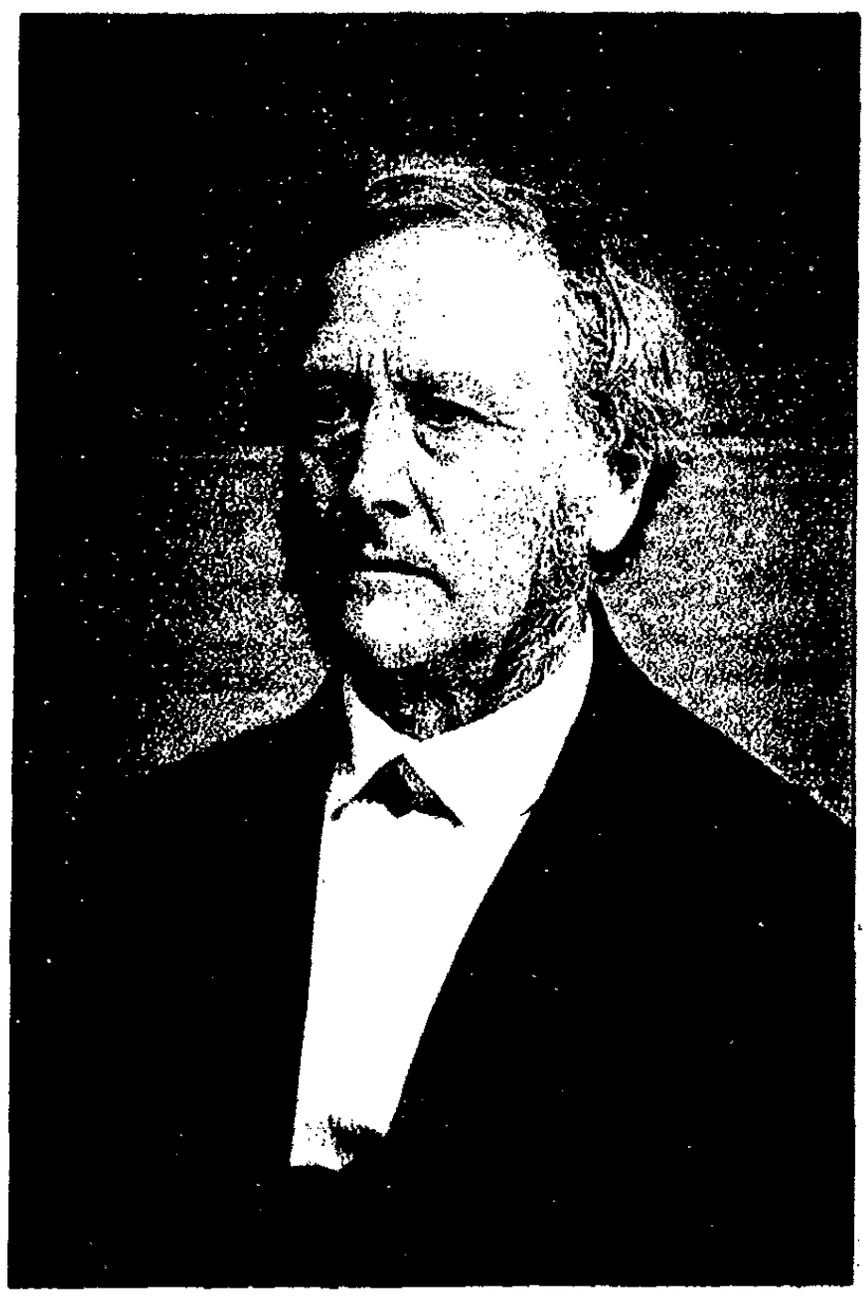
7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1881

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France



Heinrich Buff

geb. Mai 23. 1805, gest. December 24. 1878.



М. Эминъ.

CPmg

BERICHTE

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

VIERZEHNTER JAHRGANG.

JANUAR—JUNI.

BERLIN
EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN
N.W. CARLSTRASSE 11
1881.

Chem. techn. u. elektrochem. Institut
der Grossh. Techn. Hochschule
Darmstadt
ausgeschieden
Hessische Landes- und
Hochschulbibliothek
Darmstadt

Sitzung vom 10. Januar 1881.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

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

München, den 27. December 1880.

Herrn Dr. F. Tiemann, z. Z. Schriftführer der deutschen chemischen Gesellschaft.

Aus Ihrem geehrten Schreiben vom 23. d. M. ersehe ich, dass die deutsche chemische Gesellschaft in der Generalversammlung vom 22. December mich zum Präsidenten gewählt hat. Ich bitte Sie der Gesellschaft mitzutheilen, dass ich die auf mich gefallene Wahl mit dem aufrichtigsten Danke für diese ehrenvolle Auszeichnung annehme und bemüht sein werde, das hohe Ansehen und die hervorragende Stellung, welche sich die deutsche chemische Gesellschaft während ihres dreizehnjährigen Bestehens unter allen gebildeten Nationen errungen hat, nach besten Kräften zu wahren.

Mit vorzüglicher Hochachtung

Adolf Baeyer.

Herr Tiemann berichtet ferner, dass die Herren L. v. Barth und F. Hoppe-Seyler die Wahl zu auswärtigen Vice-Präsidenten, und die Herren M. Conrad, C. Glaser, C. Graebe, Peter Griess, W. Körner, Hugo Müller, E. Nölting und E. Schunk die Wahl zu auswärtigen Mitgliedern des Vorstandes angenommen haben.

Der Schriftführer verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 19. December 1880.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Robert Wollner, Berlin;
Robert Hollidan, August Scheitlin, Alfred Dickson, Henry Marriott, } Huddersfield;
H. Elion, Leiden;
Dr. W. Kochs, Bonn;
Mosco Russo, Wien;
P. Trinius, Strassburg i./E.;
Dr. L. Grothe, Hannover;
Gustav Bellenot, Géza Billitz, Joachim Brunnschweiler, Karl August Collin, Karl Hauser, August Knorr, Ernst Lurati, Erwin Müller, Rudolf Schoch', Vittorio Villavecchia, } Zürich;
Telemachos Komninos, Henri Ziegler, Georg Alibegoff, Hermann Reisenegger, Edward Renouf, Emil Ehrensberger, Gustav von Zwehl, Otto Freiherr v.d. Pfordten, Ludwig Knorr, } München;
Carl Treumann, St. Petersburg;
Emil Elsaesser, Tübingen;
Gustav Zebel, Mannheim;
W. North B. A., London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ed. Donath, K. K. Adjunct am Chem. Laboratorium der Bergakademie zu Leoben (durch H. Wichelhaus und v. Dechend);

Prof. J. Guareschi, Turin, Universität (durch H. Schiff und H. Wichelhaus);

Wilhelm Schmied, Assistent am chem. Laborat., Bern (durch M. Nencki und H. Wichelhaus);
Dr. A. Lange, Berlin SW., Belle Alliancestr. 60 (durch H. Kuhnheim und Fr. Meilly);
Moebsin Bey Chanlaroff, Leipzig, Albertstr. 22 (durch F. Allihn und C. v. Rechenberg);
K. Winter, Apotheker, Leitmeritz i./Böhmen (durch S. Gabriel und F. Tiemann);
Gilbert Wheeler, Chicago, Laboratory of the University (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann);
Carl Duisberg, Martin Lange, } Jena (durch A. Geuter und F. Tiemann);
Wawrzipnec Trzcinski, Joseph Konitz, } Chem. Laborat. der Universität Warschau (durch W. Hemilian und W. Leppert);
Dr. Hans Schulze, Docent a. d. Kgl. Sächs. Bergakademie, Freiberg (durch Cl. Winkler und A. W. Hofmann);
L. Woringer, Strassburg i./E., Fischerstaden 7 (durch G. Schultz und S. Levy);
Dr. Hesemann, G. Merling, Ferd. Meyer, Assistent a. Laborat. d. techn. Hochschule, Hannover } Hannover (durch K. Kraut und F. Tiemann);
Fritz Wachs, Elberfeld (durch W. Staedel und L. Paul);
Victor Steudel, Tübingen (durch Lothar Meyer und Karl Seubert);
Wilhelm Köster, Mannheim, L. 1. 2. (durch C. Brandt und A. Oeser);
C. Markel, Heidelberg (durch L. Schreiner und F. Tiemann);
P. Monnet, La Plaine près Genève (durch Fr. Reverdin und W. Knecht).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

66. Polytechnisches Notizblatt, XXXV. Jahrg. No. 23, 24. (Vom Herausgeber.)
90. Wiádomości farmaceutyczne Tom VII, Zesyt XII. (Vom Herausgeber.)
67. American chemical journal edit. by Remsen. Vol II, No. 4 und 5. (Vom Herausgeber.)
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole. Jahrg. V, Heft 2. (Vom Herausgeber.)
12. Annual report of the board of regents of the Smithonian Institution for the year 1878. Washington 1879.
868. *Κρῖνος, Γ. Α. Περὶ χημικῆς συνθέσεως καὶ τῆς ἀπουδαιότητος αὐτῆς εἰς τὴν φαρμακευτικήν. Ἐν Ἀθήναις* 1880. (Verf.)
1096. Tommasi, Donato. Sopra una nuova modificazione isomera del triidrato alluminico. Torino 1880.

1099. Tommasi, Donato. Réponse à une note de M. A. Riche sur la reduction du chlorure d'argent par la lumière. Sep. Abdr. (Verf.)
1100. Flavitzki, Flavian. Ueber einige Eigenschaften der Terpene und ihre gegenseitigen Beziehungen. Kasan 1880. (In russischer Sprache.) (Verf.)
1101. Parrisius, Alfred. Ein Beitrag zur Kenntniss der Derivate des Resorcins. Inaug.-Diss. Berlin (1880).
1102. Roster, Giorgio. Le acque di fogna. Milano 1880. Sep.-Abdr. (Verf.)
1103. Spica, P. Sopra alcune sostanze alcaloidee che furono rinvenute nell' organismo animale durante la vita. — Intorno all' azione dell' idrogeno nascente sui nitrili. Sep.-Abdr. (Verf.)
1104. Bellati, M. e R. Romanese. Proprietà termiche notevoli di alcuni joduri doppi. Sep.-Abdr. (Verf.)
1105. Moissan, Henri. Sur les oxydes métalliques de la famille du fer. Paris 1880. Sep.-Abdr. (Verf.)
1106. Clausnizer, Friedr. Zur Glycerinbestimmung im Bier. Sep.-Abdr. (Verf.)
1107. Clarke, F. W. Specific gravity determinations.
— and Helena Stallo. The constitution of the tartrates of antimony.
— and Miles Beamer. On the relative stability of certain organic salts.
— and Mary E. Owens. Some new salts of uranium.
— and W. L. Dudley. Graphite from Ducktown, Tennessee. Sep.-Abdr (Verf.)
1108. Marsden, R. Sydney. On the diffusion of an impalpable powder into a solid body. — Further note on graphitoid boron and the production of nitride of boron. Sep.-Abdr. (Verf.)
1109. Schär, Ed. Zur Uebersicht und Kritik der Desinfektionsmittel. Sep.-Abdr. (Verf.)

Vom American Institute of mining engineers:

1110. Birkinbine, John. A short blast at the Warwick furnace, Pennsylvania.
1111. Witherow, J. P. Removing scaffolds in blast furnaces.
1112. Irving, R. D. The mineral resources of Wisconsin.
1113. Fraser, Persifor. Some copper deposits of Charroll County, Maryland.
1114. Drown, Thos. M. The determination of silicon and titanium in pig iron and steel.
1115. Witherbee, T. F. Notes on two scaffolds at the Cedar Point Furnace.
1116. Barnes, P. A comparision of certain forms of ports for steel-melting furnaces.
1117. Rolker, Chas. M. The silver sandstone district of Utah.
1118. Kimball, James P. On the self-fluxing properties of Chateaugay magnetite, from Clinton County, N.Y. and its treatment in the blast furnace.

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

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 19. December 1880.

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

I. Hr. Tiemann berichtet Namens der in der Sitzung vom 1. August ernannten Commission über Vorschläge zur Vervollkommnung der Berichterstattung über die ausserhalb der Gesellschaft im In- und Auslande veröffentlichten chemischen Aufsätze.

Der Vorstand billigt die nachstehenden, bezüglich dieser Berichterstattung in der Commission vereinbarten Grundsätze und betraut das Secretariat mit den zur Durchführung derselben erforderlichen weiteren Schritten.

1) Die Berichterstattung soll im Jahre 1881 auf die Gebiete:

a) der allgemeinen und physikalischen Chemie mit Ausschluss der speciellen Krystallographie,
b) der anorganischen Chemie,
c) der organischen Chemie,
d) der analytischen Chemie und
e) der physiologischen Chemie

beschränkt bleiben. Aus der technischen Chemie soll nur über solche Veröffentlichungen berichtet werden, welche sich ungezwungen in das eine oder andere dieser Capitel einreihen lassen.

2) Innerhalb der angeführten Gebiete ist die möglichste Vollständigkeit anzustreben. Der Ordner der Referate hat daher die Verpflichtung, nach Möglichkeit die gesammte Litteratur nach Aufsätzen zu durchforschen, welche bei der Berichterstattung zu berücksichtigen sind.

3) Immer unter Beschränkung auf die erwähnten Gebiete soll namentlich über Mittheilungen aus alle den Zeitschriften berichtet werden, aus denen der „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ sein Material schöpft.

4) Die Referate sind nach Möglichkeit mit Hinweisen auf frühere Veröffentlichungen über die darin behandelten, wissenschaftlichen Fragen einzuleiten. Wo immer dies angeht, soll an der Spitze eines Referats der dermalige Stand der darin discutirten Angelegenheit, sowie ihre geschichtliche Entwickelung kurz präcisirt werden. Veröffentlichungen über die in den Referaten besprochenen Gegenstände, welche sich bereits in den Berichten befinden, sollen mit besonderer Sorgfalt citirt werden.

5) Das Abdrucken blosser Titel von Abhandlungen soll möglichst vermieden werden.

II. Hr. E. Mylius wird zum Ordner der Berichterstattung für das Jahr 1881 wiedergewählt; es soll demselben überlassen bleiben, die Referenten vorbehaltlich der Genehmigung durch den Vorstand selbst zu bestellen.

III. Hr. Tiemann theilt im Namen des durch Unwohlsein am persönlichen Erscheinen verhinderten Hrn. E. Schering mit, dass derselbe sich aus Gesundheitsrücksichten genöthigt sehe, sein Amt als Schatzmeister der Gesellschaft niederzulegen, und als seinen Nachfolger Hrn. J. F. Holtz vorschlage.

Es wird darauf einstimmung beschlossen, Hrn. E. Schering in einem Schreiben, mit dessen Abfassung der Vorsitzende betraut wird, für die grossen, der Gesellschaft geleisteten Dienste zu danken und dem Wunsche des Hrn. Schering gemäss dessen Freund und Geschäftsgenossen, Hrn. J. F. Holtz, als Candidaten des seitherigen Vorstandes der am 22. December stattfindenden ordentlichen General-Versammlung für das Schatzmeisteramt zu empfehlen.

IV. Es werden die Sitzungstage der Gesellschaft für das Jahr 1881 festgestellt; die erste Sitzung im Jahre 1881 soll am Montag, den 10. Januar stattfinden.

Der Schriftführer
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

1. Friedrich C. G. Müller: Ueber den Wasserstoff- und Stickstoffgehalt im Eisen und Stahl.

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner).

Die erste kurze Mittheilung über meine Untersuchung der in Eisen und Stahl eingeschlossenen Gase erfolgte vor zwei Jahren in diesen Berichten[1]). Die gesammte Untersuchung publicirte ich im November 1879 in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure[2]). Obgleich beide Publikationen von in- und ausländischen Fachzeitschriften wiedergegeben wurden, scheint doch gerade die Hauptabhandlung weniger bekannt geworden zu sein, als die vorläufige Mittheilung in diesen Berichten. Dieser Umstand hat Angriffe und unzutreffende Beurtheilungen herbeigeführt, die wohl unterblieben wären, wenn den betreffenden Autoren das ganze in meiner grösseren Abhandlung niedergelegte Material zur Kenntniss gelangt wäre[3]). Neuerdings noch glaubt Mr. Stead, unter alleiniger Bezugnahme auf diese Berichte, durch seinen schönen Versuch mit dem stumpfen Bohrer eine Fehlerquelle in meiner Methode aufgedeckt zu haben. Deshalb nehme ich Anlass auch an dieser Stelle die Ergebnisse meiner gesammten

---

[1]) Diese Berichte XII, 98.

[2]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. XXIII, 493.

[3]) In einer polemischen Abhandlung in Glaser's Annalen für Gewerbe und Bauwesen 1880, Nr. 76 und 77 sind die wegen Unkenntniss meiner Versuche und auch aus andern Gründen völlig haltlosen Einwürfe des Herrn Pourcel von mir zurückgewiesen worden.

die Gaseinschlüsse betreffenden Arbeit kurz zusammenzustellen, um aus diesen, wie aus den Versuchen Stead's, einige neue Folgerungen zu ziehen.

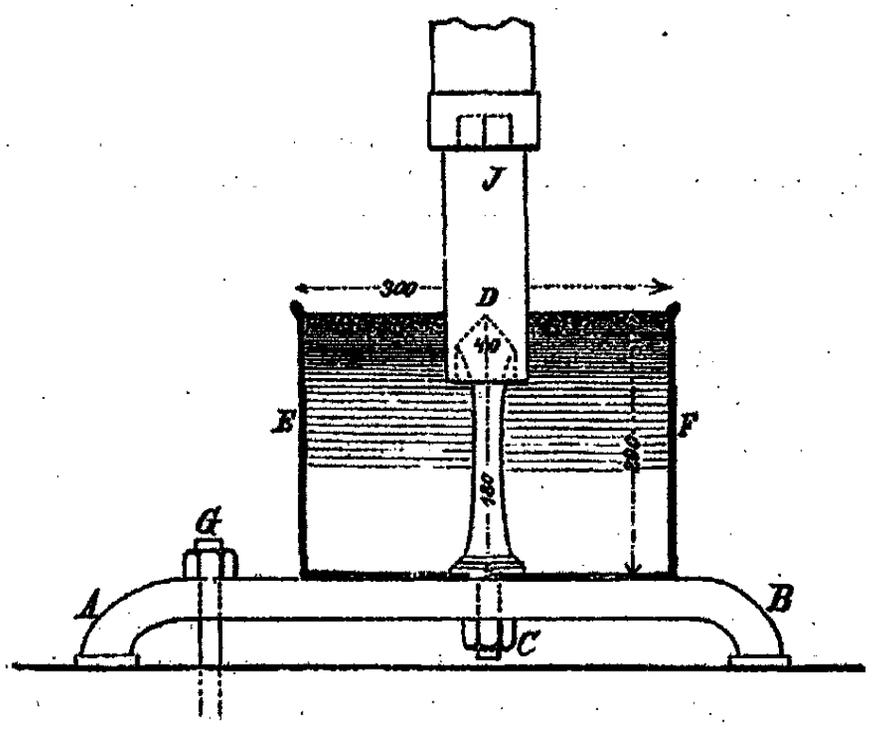
Der Kürze und Anschaulichkeit halber ist der von mir benutzte Apparat in der folgenden Figur wiedergegeben, nebst dessen in Millimetern ausgedrückten Dimensionen.

Fig. I.[1])



Der Bohrer *CD* befindet sich mit der Spitze nach oben in einem Bassin mit ausgekochtem Wasser; das auf die Gaseinschlüsse zu prüfende Versuchsstück *J* befindet sich in der Spindel einer starken Bohrmaschine. So bohrt sich in *J* von unten eine Höhlung, in welcher

Fig. II.[1])



die Gase verbleiben. Nach Beendigung des Bohrens wurde das Gas in bekannter Weise in ein passendes Gefäss übergeführt und im Laboratorium nach der Bunsen'schen Methode genau analysirt.

[1]) Aus „Glaser's Annalen 1879".

Beim Beginn der Untersuchung hatte ich natürlich nur die Gassecretionen des steigenden Flusseisens und Stahls im Auge. Bekanntlich hat alles im Converter oder Siemensofen völlig entkohlte Flusseisen die Eigenschaft, sich beim Erstarren zu einem zelligen Ingot aufzublähen. So ein Gussstück ist von wurmförmigen, fast niemals an die Oberfläche reichenden und deshalb silberglänzenden, Canälen durchzogen. Wird der Ingot in der Coquille zugekeilt, so beschränken sich die Poren auf eine, wenige Centimeter dicke Zone, nahe an der Oberfläche, während der Kern dicht bleibt.

Das beschriebene Phänomen zeigt in der Regel auch der durch Rückkohlung hergestellte Stahl.

Nur wenige Werke erzielen dichte Güsse. Dichte Ingots graphitfreien Eisens und des Stahls zeigen im Gegensatz zum Steigen eine Contractionserscheinung. Es bildet sich in der Axe des Blocks, von der Eingussstelle ausgehend, eine mehr oder weniger tiefe, trichterförmige Vertiefung.

Bekanntlich schrieb man die Gasausscheidungen allgemein dem Kohlenoxyd zu, ich erhielt aber Wasserstoff mit 15 pCt. Stickstoff, ohne Kohlenoxyd. Die Ueberraschung der Metallurgen und die immer noch hervortretenden Zweifel an der Richtigkeit meiner Versuche, beweisen am besten, dass bis dahin noch kein Experimentator den Inhalt der Poren aufgefangen und untersucht hatte.

Meine Arbeit enthält nicht weniger als 10 mit blasigen Ingots ausgeführte Versuche. Die Probestücke stammten von verschiedenen Werken und umfassten die Härtestufen bis zum Federstahl aufwärts. Der Siliciumgehalt überstieg mit drei Ausnahmen 0.4 pCt. Das Gasvolum betrug etwa 50 pCt. von dem des Bohrlochs; während das aus dem Gewicht des weggebohrten Metalls berechnete Porenvolum zwischen 5 pCt. und 14 pCt. schwankte und bei grösseren verkeilten Ingots wohl noch unter 5 pCt. liegen wird. Eine Bohrung wurde über Oel ausgeführt und kein abweichendes Resultat erzielt.

Neben vorstehenden Versuchen mit porösem Metall brachte ich auch drei in Coquillen gegossene Proben grauen Bessemerroheisens vom Cupolofen in meinen Apparat, ausserdem eine solche direkt vom Hohofen. Obgleich die Proben absolut blasenfrei waren, erhielt man durchschnittlich 25 pCt. Gas, fast ebenso zusammengesetzt, wie beim porösen Stahl, nur dass noch 3 pCt. Kohlenoxyd hinzukamen. — Ein aus einer Massel englischen Hämatitroheisens gearbeitetes Probestück enthielt nur 3.5 pCt. Gas, ein solches aus einer Massel deutschen Bessemerroheisens 10 pCt. Ersteres bestand aus 52.1 Wasserstoff, 44.0 Stickstoff, 3.9 Kohlenoxyd; letzteres aus 62.2 Wasserstoff, 35.5 Stickstoff und 2.8 Kohlenoxyd.

Durch den Erfolg vorstehender Versuche wurde ich auch veranlasst dichten Stahl zu bohren. Zuerst nahm ich eine Probe, welche

aus einem grösseren blasigen Block geschmiedet war. Ich erhielt nur 5 pCt. Gas mit 52.2 Wasserstoff und 48.1 Stickstoff. Ein eben solcher Block ausgewalzt gab 7.3 pCt. Gas mit 54.9 Wasserstoff und 45.5 Stickstoff. Beide Proben zeigten feinkörnigen, absolut dichten und gleichartigen Bruch. Die letzten Versuche wurden mit von vorn herein dichtem Bochumer Schienenstahl ausgeführt. Herr Ingenieur Wasum in Bochum hatte mitten aus einem grösseren Block mehrere Versuchsstücke für meinen Apparat herausarbeiten lassen. Zwei wurden im ursprünglichen Zustande belassen, zwei gut ausgeschmiedet. Aus den nicht geschmiedeten Stücken erhielt ich 17 pCt. (α) und 14 pCt. Gas, aus den geschmiedeten (β) nur 5.5 pCt. Die Gasanalyse ergab:

	α	β
H	92.4	73.4
N	5.9	25.5
CO	1.4	1.3
	99.7	100.0.

Dazu wurde das specifische Gewicht gefunden von (α) 7.821, von (β) 7.824, (Fehlergrenze 0.002), also gegen Erwarten identisch bei geschmiedetem und nicht geschmiedeten dichtem Bessemerstahl.

Wie bereits angedeutet, lösen die mitgetheilten Versuche zwei ganz verschiedene Fragen. Wir erfahren erstens die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Gase, zweitens das Vorhandensein und die Natur intermolecularer Gaseinschlüsse. A priori ist ein Schluss von den Gassecretionen auf das Gasresiduum ebenso unzulässig, wie ein Schluss auf die Natur der Mutterlauge aus den auskrystallisirten Salzen, deren Löslichkeitsverhältnisse in unserm Fall ausserdem noch als völlig unbekannt vorausgesetzt werden müssten. Der umgekehrte Schluss ist natürlich ebenso falsch. Erst die durch meine Versuche bewiesene und neuerdings von Stead bestätigte Identität beider Gasarten spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit für deren Zusammengehörigkeit. Die Gassecretionen sind der beim Erstarren entweichende Ueberschuss an Wasserstoff und Stickstoff. Wie die radiale Richtung der Poren beweist, wird der Gasüberschuss erst in dem teigigen Zwischenstadium zwischen flüssigem und festem Aggregatzustande ausgeschieden. Gase, die vor dem Festwerden entweichen, können gar keine Blasen bilden, bewirken vielmehr ein Aufschäumen in der Coquille; die Hüttenleute bezeichnen eine solche Schmelze als Selterswasser.

Ueber den Ursprung des Wasserstoffs und Stickstoffs im Eisen ist wohl kein Zweifel. Beide stammen aus der Luft und ziehen sich vom Hohofen her durch alle matallurgischen Operationen.

Da alles im Converter und Siemensofen stark entkohlte Eisen steigt und somit übersättigt ist, ist die nächstliegende, praktisch wichtige Frage, ob es möglich ist, diese Uebersättigung irgendwie wieder rück-

gängig zu machen. Der erste Gedanke wäre, zu versuchen, durch irgend welche mit der Natur des Stahls verträgliche Zusätze die Löslichkeit zu vergrössern. Da aber ein erheblicher Gehalt von Kohlenstoff, Mangan und Silicium ebensowohl im porösen wie dichten Stahl angetroffen werden kann, ist es unwahrscheinlich, dass auch ein Zusatz dieser Stoffe wirksam sein sollte.

Besser erscheint von vorn herein der zweite Weg, die direkte Entfernung des Gasüberschusses. Freilich dürften wir nicht an chemische Hülfsmittel denken, da der träge Stickstoff gar nicht und Wasserstoff nur durch Sauerstoff zu fassen ist; bei letzterem bekämen wir dann aber Wasserdampf und bewegten uns im Cirkel. — Dagegen ist eine mechanische Fortführung des gelösten Gases sehr wohl ausführbar, wie das analoge Verhalten wässeriger Lösungen zeigt. Jede Lösung eines Gases oder flüchtigen Körpers in einer Flüssigkeit, mit Luft oder einem andern neutralen Gase in Berührung, gibt schnell von dem aufgelösten Gase ab, auch wenn sie bei weitem nicht gesättigt war. Ob das Lösungsmittel mit verdunstet oder nicht, ist gleichgültig. Das Gas entweicht um so rascher, je grösser die Berührungfläche und je frischer die zutretende Luft. Beide Bedingungen *sind am einfachsten erfüllt, wenn man einen starken, dabei möglichst* fein vertheilten, Luftstrom durch die Lösung treibt. Man kann so z. B. Chlor oder Bromwasser in wenigen Minuten bis zur Farblosigkeit entgasen. Das soeben erläuterte Princip ist ohne Weiteres anwendbar auf die Stahlbereitung durch Rückkohlen. Man setzt bekanntlich Spiegeleisen zum entkohlten Bade. War das Bad überblasen und dadurch sauerstoffhaltig, so entsteht eine heftige Spiegelreaktion. Bei dieser entwickelt sich, wie ich früher nachgewiesen [1]), etwa 15 cbm Kohlenoxyd, und zwar in feinster Vertheilung innerhalb des Bades. Dieser Kohlenoxydstrom muss eine bedeutende Menge aufgelösten Gases mechanisch fortführen. Thatsächlich erhalten diejenigen Werke, welche mit heftiger Spiegelreaktion arbeiten, dichte Blöcke. Da wo die Reaktion aber schwach ist oder ausbleibt, resultirt ausnahmslos blasiger Stahl. Auf mehreren Werken hat man, durch meine frühere Abhandlung angeregt, gemäss der entwickelten Theorie nach Belieben dichte oder poröse Güsse erzielt. Ausserdem lässt sich diese Theorie durch die Gasanalyse bestätigen. Ich fing in Bochum das Reaktionsgas in gekühlten Kugelröhren auf, welche nach Oeffnung des Windkastens in eine Windpfeife des Bessemerconverters gesteckt waren. In zwei Fällen zeigten die Röhren Wasserbeschlag, welcher auf bereits verbrannten Wasserstoff deutet; der Inhalt zweier anderer Röhren ohne Beschlag mit grosser Genauigkeit untersucht, gab in Uebereinstimmung mit der Theorie:

---

[1]) Diese Berichte XII, 87.

	I.	II.
CO	87.6	78.55
CO_2	0.0	0.86
N	14.3	16.38
H	2.8	2.52
O	0.0	1.32
	99.7	99.63.

Die Spiegelreaktion vollendet sich, falls man den Converter nicht wieder eine zeitlang aufrichtet, in der Sammelpfanne, ja zieht sich gelegentlich auch wohl noch bis in die Coquille. Herr Stead hat nun kürzlich auch das Gas, welches unter der Schlackendecke in der Sammelpfanne entweicht, analysirt. Er fand

$$N = 31.4,\ H\ 18.6,\ CO_2 = 2.5,\ CO = 47.3.$$

Also wiederum erhebliche Mengen Stickstoff und Wasserstoff zugleich mit dem Kohlenoxyd. Letzteres Gas wird aber allein durch die Reaktion erzeugt; Wasserstoff und Stickstoff waren bereits aufgelöst vorhanden und wurden nur mechanisch durch den Kohlenoxydstrom fortgeführt. Damit ist die Theorie von der entgasenden Wirkung des Kohlenoxyds durch Thatsachen und Experimente schlagend bestätigt. Alle in ihr Bereich fallenden Erscheinungen finden durch sie eine einfache und wissenschaftliche Erklärung.

Die zweite Hälfte der mitgetheilten Versuche betrifft dichtes Metall. Wie bereits hervorgehoben, sind die intermolekularen Gaseinschlüsse gleicher Zusammensetzung wie die ausgeschiedenen, der Poreninhalt ist mithin der unlösliche Ueberschuss dieser Gase. Die nächstliegende Frage betrifft die Totalmenge der intermolekularen Gase. Es ist einleuchtend, dass unser Bohrapparat möglicherweise nur einen kleinen Bruchtheil der ganzen Gasmenge in Freiheit setzt. Das Gas kann, wenn es überhaupt frei wird — was a priori nicht feststand — nur an der Trennungefläche ausgeschieden werden. Die im Bohrapparat erhaltene Gasmenge ist also abhängig von der Spahndicke, worauf ich bereits in meiner Hauptabhandlung hingewiesen habe. Bei allen meinen Versuchen war die durch den Mechanismus der Bohrmaschine bedingte Spahndicke constant, nahezu $\frac{1}{15}$ mm. Obgleich ich aus dichten Schmiedestücken nur 5 pCt. Gas erhielt, glaubte ich bis vor kurzem, dass bei dieser immerhin geringen Spahndicke alles Gas ausgetreten wäre. Erst die Versuche Stead's belehrten mich, dass die absolute Menge ungleich grösser ist.

Herr Richards, der rühmlich bekannte englische Hüttenmann, veranlasste Mr. Stead, meine Versuche im grösseren Massstabe zu wiederholen. Der von Stead benutzte Apparat ist, abgesehen von den Dimensionen, wesentlich derselbe, wie der oben abgebildete. Nur wurde das Bassin mit dem Bohrer auf einer Horizontaldrehbank montirt. Der durch passende Vorrichtung am Mitdrehen verhinderte Ingot

bewirkte durch sein eigenes Gewicht das Eindringen des Bohrers. Diese Disposition hat vor meiner den wesentlichen Nachtheil, dass sie nicht zwangläufig ist, dass die Spahndicke mithin durchaus nicht constant ausfallen kann. Die so ausgeführten Bohrversuche bestätigten meine Beobachtungen bis ins Einzelnste. Allein Mr. Stead vermuthet eine Fehlerquelle, welche das Wasserstoffquantum vermehre. Aus dem Zusammenhange des von Herrn Richards gegebenen Berichts, den ich aus dem Northern Echo Nr. 16 kennen gelernt, schliesse ich, dass er an eine Wasserzersetzung durch die Bohrspähne denkt. Dieser Glaube führte ihn zu einem schönen Experiment, dessen Sinn und Tragweite er aber wegen seines Vorurtheils nicht erkannt hat. Er wandte einen stumpfen Bohrer an. Dieser stumpfe Bohrer entfernte in 12 Stunden nur 1.5 Kubikzoll Metall, aber man erhielt aus dichtem Stahl (gegossen), welcher bei scharfem Bohren nur 21 pCt. Gas gab, das erstaunliche Quantum von 17.3 Kubikzoll; ebenso aus grauem Roheisen mit scharfem Bohrer $\frac{3}{4}$ Volum, mit stumpfem 6 Volume. Das aus dem Stahl mit scharfem Bohrer gewonnene Gas enthielt 67.1 H, 33.3 N, 1.6 CO; mit stumpfem Bohrer 88.7 H, 10.3 N. Für das Gusseisen ergab sich 52.5 H, 44.9 N; resp. 54.5 H, 45.5 N. Ein nicht genauer beschriebener und im Kleinen ausgeführter Gegenversuch, mit scharfem Bohrer, über Quecksilber gab sehr wenig Gas, aber gleichwohl fast reinen Wasserstoff, ohne Kohlenoxyd.

Aus diesen Versuchen das Vorhandensein einer im Apparat liegenden Wasserstoffquelle deduciren zu wollen, kann einem unbefangenen Forscher doch wohl nicht in den Sinn kommen. Da ist ja auch der Stickstoff! Beim zweiten Versuch nicht weniger als 45 pCt. Stickstoff, und zwar beim stumpfen wie beim scharfen Bohrer. Dieser eine Versuch ist gerade ausreichend, die Abwesenheit einer durch die Friction bedingten störenden Wasserstoffquelle zu erweisen. In Anbetracht des Stickstoffs gesteht auch Herr Richards, das ihm das Ganze räthselhaft sei.

Indem ich voraussetze, dass ein aufmerksamer Leser schon jetzt die Lösung des Räthsels erkannt hat, darf ich vorerst noch darauf hinweisen, was in meiner kurzen Mittheilung in diesen Berichten offen ausgesprochen ist, ich hätte anfangs auch an die Möglichkeit einer Wasserzersetzung durch die Bohrspähne gedacht. Aus dem Grunde bohrte ich eine Probe über Oel, fand aber nichts anders, wie über Wasser. In der Hauptabhandlung habe ich über die Wasserzersetzung geschwiegen, da die einfachsten Gründe verbieten nur daran zu denken. Wenn man mit einem so grossen Bohrer ein Stück Stahl an der Luft trocken bohrt, so zeigen die Spähne keine Spur von Anlauffarben. Und nun sollten die Spähne, welche freien Sauerstoff nicht aufnehmen, im gekühlten Apparat aus einer festen chemischen Verbindung den Sauerstoff reissen! Dazu kommt noch folgender Umstand. Sobald

sich doch einige Kubikcentimenter Wasserstoff und Stickgas in der Höhlung befinden, befindet eich ja die Bohrspitze in einer reducirenden Atmosphäre! Vor allem spricht die Gesammtheit der Thatsachen a posteriori für die Abwesenheit jeder erheblichen Fehlerquelle. Mr. Stead und ich erhielten mit scharfem Bohrer aus dichten Probestücken sehr wenig Wasserstoff, aus porösen das 10fache, da ist doch das plus in den Poren doch zweifelsohne sicher gestellt und das war die Hauptaufgabe. Beide finden Wasserstoff in den Reaktionsgasen. Auch der erbohrte Stickstoff ist nicht anzufechten. Kurzum unser scharfe Bohrer hat gute Resultate gegeben.

Indessen auch der stumpfe Bohrer giebt ein gutes Resultat, und zwar ein neues; überraschend und werthvoll. Das erhaltene Gasquantum stammt, wie der Stickstoffgehalt beweist, wirklich aus dem Eisen; dass es so gross ausfiel, erklärt sich aus der minimalen Spahndicke. Mr. Stead hat bei diesen Versuchen das Metall sozusagen in Moleküle zerschroten und da muss nach unsern obigen Auseinandersetzungen wohl das gesammte intermolekulare Gas entfesselt worden sein. Dass die Menge des intermolekularen Gases so erheblich, ist eben die neue Entdeckung des Mr. Stead.

Somit wissen wir, dass Eisen und Stahl 7—11 Volume Gas intermolekular eingeschlossen hält. Nach meinen und Stead's Analysen besteht dies Gas aus vorwiegendem Wasserstoff und Stickstoff. Im Roheisen fanden beide den Stickstoffgehalt namhaft höher als im Stahl.

Denselben Gegenstand, die intermolekularen Gaseinschlüsse, behandelten bereits andere Forscher: Troost und Hautefeuille[1]), Cailletet[2]), Parry[3]). Dieselben erhitzen Eisen und Stahl sehr lange im Vacuum. Sie fanden ebenfalls vorwiegend Wasserstoff mit wenig Stickstoff, aber ausserdem noch Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrit. Parry erhitzt beispielsweise 6.08 ccm weichen Stahls und erhält 18.4 ccm Gas von der Zusammensetzung

$$CO_2 = 16.55,\ CO = 24.3\ H = 52.6,\ N = 6.5.$$

Ich bin jetzt ausser Stande, diese bemerkenswerthe Differenz mit Sicherheit zu erklären.

Nach Feststellung der Thatsachen tritt die theoretische Frage an uns heran, in welchem Zustande sich Hydrogen und Nitrogen im Innern dichten Eisens befinden? Eine Analogie mit der Absorption von Gasen in den Poren fester Körper, z. B. in Holzkohle, findet zuvörderst nicht statt, da die Gase beim Zerkleinern des Metalls frei werden, mithin eine Oberflächenanziehung nicht vorliegt.

---

[1]) Compt. rend. 74, 482 u. 562.
[2]) Compt. rend. 61.
[3]) Wagner's Jahresb. 1874, 88.

Es bleiben darnach nur zwei Möglichkeiten: Entweder sind die beiden Grundstoffe nur aufgelöst und physikalisch gebunden, oder sie sind chemisch gebunden. Die erstere Vorstellung ist die einfachere und durch tausend Analogien zu erläutern. Man denke sich z. B. ein flüssiges Oel in geschmolzenem Wachs aufgelöst. Nach dem das Ganze erstarrt, kann sich das Oel nur an der freien Oberfläche verflüchtigen, während es im Innern, dank dem festen Aggregatzustande des Lösungsmittels, festgehalten wird. Würde aber dieses Wachsstück, gerade wie das Eisen in unsern Versuchen, in feine Partikeln zerschabt, so würde auch binnen kurzem der flüchtige Körper entwichen sein.

Im Falle eine chemische Verbindung, resp. eine wahre Hydrogenlegirung, vorläge, müsste der fragliche Wasserstoff und Stickstoff bei seiner Entbindung die chemische Affinität des status nascendi documentiren. Demnach lässt sich die ganze Frage experimentell entscheiden. In Bezug auf den Wasserstoff hoffe ich bald quantitative Versuche mittheilen zu können. Für heute erwähne ich, dass beim Behandeln von Stahl mit neutraler Kupferlösung nur in der Wärme ein bemerkenswerthes Gasquantum entbunden wird, dass beim Auflösen des Eisens mit Wasser und Jod gar kein Gas auftritt. Es offenbart sich hier die starke Affinität des status nascendi. Was nun gar den Stickstoff anlangt, so liegen viele Versuche vor, welche die Bildung von Ammoniak beim Auflösen des Eisens in Salzsäure und verd. Schwefelsäure konstatiren. Freilich ist die Richtigkeit der betreffenden Versuche von sehr competenter Seite angefochten worden. Es wäre demnach eine Wiederholung derselben wünschenswerth. Die Anwesenheit von Ammoniak neben der Abwesenheit von Stickstoff in dem entwickelten Wasserstoff würde mit Sicherheit beweisen, dass im Stahl nicht gewöhnlicher 2atomiger Stickstoff, sondern eine Stickstoffverbindung enthalten wäre.

Nach dem Mitgetheilten ist es wahrscheinlich, dass beide Grundstoffe integrirende Bestandtheile alles Eisens sind. Dieses Ergebniss ist nicht allein theoretisch interessant, sondern hat auch praktische Bedeutung. Für das Verständniss der die Qualität des Eisens und Stahls bestimmenden physikalischen Eigenschaften wird möglicherweise die Kenntniss des Hydrogengehalts ebenso erforderlich sein, wie die des Mangans oder Schwefels. Indessen dürfte in dieser Hinsicht bis zur endgiltigen, wissenschaftlichen, Erledigung der Hauptfrage selbst die bescheidenste Spekulation schlecht am Platze sein.

Brandenburg a. H., d. 5. Januar 1881.

2. H. Schröder: Erwiderung auf eine Bemerkung von W. Ramsay, und Nachweis, dass die Volume der Componenten einer flüssigen Verbindung in einfachem Verhältnisse stehen.

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

§ 1. In diesen Berichten (XIII, 2149) sagt W. Ramsay am Schlusse einiger theoretischer Betrachtungen über die Molekularvolume flüssiger Verbindungen bei ihren respectiven Kochpunkten: „Da Elemente in Verbindungen mit dem ihnen in freiem Zustande angehörenden Volum eintreten, so ist die Theorie von Steren, die Schröder für siedende Flüssigkeiten gelten lässt, für solche Fälle vollkommen unanwendbar".

Ich bemerke hierauf zunächst: Das Sterengesetz ist nicht eine Theorie, sondern eine Thatsache. Es ist lediglich der Ausdruck für die allgemeine Thatsache, dass die Volume der Componenten und respective der Elemente jeder einzelnen Verbindung in einfachen rationalen Verhältnissen stehen. Da die ausführliche Begründung der erwähnten Thatsache für alle bis jetzt genügend untersuchten Verbindungsgruppen noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so will ich dieselbe wenigstens für einige sehr ausführlich untersuchte Gruppen hier näher nachweisen.

§ 2. Aus den Beobachtungen ergiebt sich: Die der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 beim Kochpunkt entsprechende Volumdifferenz wird in der Reihe der Säuren der Fettreihe, und ebenso der Verbindungen dieser Säuren mit dem nämlichen Alkoholradikale, mit wachsendem Atomgewicht der Säure regelmässig grösser. Ebenso ergiebt sich, dass das Umgekehrte bei den Anfangsgliedern in der Reihe der Alkohole und Aldehyde stattfindet. Ausführlich begründet habe ich diese Thatsache in einer in dem demnächst erscheinenden Hefte von Wiedemann's Annalen Band XI enthaltenen Abhandlung.

Hier werde ich mich zunächst lediglich an H. Kopp's Beobachtungen halten. Nun ist das dem beobachteten und auf 760 mm Druck reducirten Siedepunkt entsprechende Molekularvolum nach H. Kopp:

für Ameisensäure $= CH_2O_2$; $v = 41.8$
für Essigsäure $= C_2H_4O_2$; $v = 63.4$

also Δv für $CH_2 = 21.6$.

Da in der Säurereihe mit jedem folgenden CH_2 das Volum um einen wachsenden Werth zunimmt, so folgt daraus, dass die Differenz 21.6 etwas grösser ist als das Volum, welches dem CH_2 in beiden Säuren wirklich zukömmt.

Für die entsprechenden Alkohole hat man ebenso nach H. Kopp:

für Methylalkohol = CH_4O; v = 42.3
für Aethylalkohol = C_2H_6O; v = 62.2

also Δv für CH_2 = 19.9.

Da bei den Alkoholen mit einem weiter hinzutretenden CH_2 das Volum um etwas weniger zunimmt als vorher, so folgt daraus, dass die Differenz 19.9 etwas kleiner ist, als das Volum, welches dem CH_2 in beiden Alkoholen wirklich zukömmt.

Das wirkliche Volum, welches dem CH_2 in obigen 4 Verbindungen entspricht, wird also zwischen 19.9 und 21.6 liegen, und in der Essigsäure etwas grösser sein als in der Ameisensäure, im Aethylalkohol etwas kleiner als im Methylalkohol. Das Mittel der Grenzwerthe 19.9 und 21.6 ist 20.7 bis 20.8, und dieses wird dem wahren Volum von CH_2 sehr nahe liegen. Nun ist:

Ameisensäure = CH_2O_2; v = 41.8 = 2 × 20.9
Aethylalkohol = C_2H_6O; v = 62.2 = 3 × 20.7.

Die Ameisensäure hat also genau ein doppelt so grosses, der Alkohol hat genau ein dreimal so grosses Volum als CH_2 = 20.8, d. h. in der Ameisensäure, CH_2O_2, nimmt O_2 den nämlichen Raum ein wie CH_2, und im Alkohol, C_2H_6O, nimmt H+OH oder OH_2 ebenfalls genau den nämlichen Raum ein wie CH_2. Es ergiebt sich hieraus unmittelbar, dass die Componentenvolume der Ameisensäure und des Aethylalkohols in einfachen Verhältnissen stehen. Es legt sich zugleich nahe anzuerkennen, dass C im Methyl und Aethyl, weil Volumen CH_2 = Vol. OH_2 ist, mit O im Hydroxyl OH die nämliche Raumerfüllung hat.

Nun muss in der Essigsäure und dem Methylalkohol, der vorausgeschickten allgemeinen Beziehung zufolge, dem CH_2 ein Werth entsprechen, der etwas grösser ist als 20.7 bis 20.9, wie in der Ameisensäure und dem Aethylalkohol, und doch kleiner als 21.6, d. i. die Differenz zwischen Ameisensäure und Essigsäure. Das Mittel dieser Grenzwerthe 20.8 und 21.6 ist 21.2, und dieses wird dem wahren Volum von CH_2 in der Essigsäure und dem Methylalkohol sehr nahe liegen. Nun ist:

Essigsäure = $C_2H_4O_2$; v = 63.4 = 3 × 21.1
Methylalkohol = CH_4O; v = 42.3 = 2 × 21.2.

Es hat also in der That wieder die Essigsäure ein Volum, welches genau das dreifache von dem wahren Volum von CH_2 ist, und es hat in der Essigsäure das O_2 die nämliche Raumerfüllung wie CH_2. Der Methylalkohol hat ebenso genau das doppelte Volum von CH_2, und H+OH oder OH_2 hat im Methylalkohol die nämliche Raumerfüllung wie CH_2.

§ 3. Die Genauigkeit, mit welcher sich die bisher erörterten Beziehungen ergeben, ist nicht lediglich ein Zufall. Sie findet statt, weil die Kopp'schen Beobachtungen der Wahrheit recht nahe liegen und sehr vorzügliche sind. Für ihre Genauigkeit bürgt auch noch die folgende Thatsache:

Für Aethylalkohol hat Pierre beobachtet $v = 61.7$, Ramsay $v = 62.7$; das Mittel stimmt nahe genau mit der Kopp'schen Beobachtung $v = 62.2$ überein. Für Methylalkohol hat Pierre beobachtet $v = 42.4$; Kopp $v = 42.3$; beide Werthe stimmen völlig überein.

§ 4. Auch für die höheren Glieder in der Reihe der Säuren und Alkohole gelten die nämlichen Beziehungen. Man hat nach den Beobachtungen von H. Kopp und von Pierre und Puchon bei den respectiven Siedepunkten:

Isobuttersäure $= C_4H_8O_2$; $v = 106.6 = 5 \times 21.32$; beob.
$v = 106.7$ Kopp
$v = 106.5$ Pierre und Puchon,

Isovaleriansäure $= C_5H_{10}O_2$; $v = 130.5 = 6 \times 21.75$; beob.
$v = 130.4$ Kopp
$v = 130.6$ Pierre und Puchon,

also Δv für $CH_2 = 23.9$.

Die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Volume stimmen sehr genau überein und sind also sehr gut verbürgt. Auch in diesen Säuren haben O_2 und CH_2 gleiche Volume; in der Isobuttersäure das Volum 21.32, in der Isovaleriansäure das Volum 21.75. Die grosse Differenz für CH_2, hier $= 23.9$, lässt sich theoretisch begreifen und steht mit der Genauigkeit der Beobachtungen und der gegebenen Auffassung in vollem Einklang; denn das rasche Wachsen der Differenzen bei den höheren Gliedern ist eine Folge davon, dass sich auf die Differenz nicht nur die Vergrösserung des zuletzt hinzutretenden CH_2 wirft, sondern die ganze Vergrösserung, welche, bei einer kleinen Zunahme des Volummasses, auch der Summe aller übrigen Bestandtheile zukömmt. Der Unterschied des Volums von $CH_2 = 21.32$ in der Isobuttersäure und von 21.75 in der Isovaleriansäure ist in der Differenz 23.9 nothwendigerweise 6fach enthalten.

§ 5. Wenn man nun, wie Ramsay es thut, annimmt, dass CH_2 in all diesen Verbindungen die nämliche Raumerfüllung habe, obgleich die durch Beobachtung gegebenen Diffenzen für CH_2 bei den erwähnten Verbindungen von 19.9 bis 23.9 schwanken, so muss man, um sich dabei zu beruhigen, zugleich annehmen, dass die Beobachtungen an sehr beträchtlichen Ungenauigkeiten leiden, während doch Alles dafür spricht, dass sie sehr genau sind.

Beachtet man dagegen die von mir festgestellte Thatsache, dass in den meisten Gruppen das Volummaass mit dem Atomgewicht langsam wächst, in anderen aber wie z. B. bei den ersten Gliedern der Alkohole und Aldehyde abnimmt, so ist die Ungleichheit jener Reste für CH_2 vorauszusehen, und die Berücksichtigung der erwähnten Thatsache führt, wie ich an obigen Beispielen gezeigt habe, unmittelbar zu der weiteren folgenreichen Thatsache, dass die Componentenvolume jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen.

§ 6. Ich will diese Thatsache nun auch noch für die Aldehyde und ihre Beziehung zu den Säuren nachweisen. Ramsay hat für die Essigsäure das Volum 64.3, Kopp das Volum 63.4 beobachtet. Ramsay wird nichts dagegen einwenden, wenn ich bei der nachfolgenden Betrachtung für das Volum der Essigsäure das Mittel 63.9 der von ihm und Kopp beobachteten Volume nehme. Für das Aldehyd bei Kochhitze haben Kopp und Pierre das gleiche Volum beobachtet; nämlich Kopp $v = 56.9$, Pierre $v = 56.8$. Nun ist

$$\begin{aligned} \text{Essigsäure} &= CH_3.CO.OH = 63.9 = 9 \times 7.10 \\ \text{Aldehyd} &= CH_3.CO.H = 56.8 = 8 \times 7.10 \end{aligned}$$

$$\text{also } \Delta v \text{ für O in OH} = 7.1.$$

Das Volum von O in OH ergiebt sich hieraus = 7.1, aber das Volum der Essigsäure ist genau neunmal, das Volum des Aldehyds genau achtmal so gross. Die Componentenvolume und respective die Atomvolume der Elemente stehen also in beiden Verbindungen in einfachen Verhältnissen.

Wollte man lediglich die Beobachtungen von Kopp berücksichtigen, so ergäbe sich die nämliche Beziehung nicht ebenso exact, aber hinreichend genau, um zu den nämlichen Schlüssen zu berechtigen.

Aus dem Vorhergehenden wissen wir bereits, dass CH_2 in der Essigsäure $= 21.3 = 3 \times 7.1$ ist, und ebenso hat sich ergeben, dass OH_2 und CH_2 in den Alkoholen, also O in OH und C in CH_2 gleiche Raumerfüllung haben. Da sich nun O in OH der Essigsäure als 7.1 ergiebt, so ist auch C in CH_2 vom Volum 7.1, und weil $CH_2 = 21.3 = 3 \times 7.1$ ist, so bleibt für H_2 das Volum $2 \times 7.1 = 14.2$, für H also ebenfalls das Volum 7.1, und für das Methyl $= CH_3$ ergiebt sich hiernach $4 \times 7.1 = 28\,4$. Der Sauerstoff im Hydroxyl, der Kohlenstoff und der Wasserstoff in diesen Verbindungen haben daher gleiche Raumerfüllung.

Aber für das O_2 des Carboxyls $= CO.OH$ der Säuren hatte sich ergeben, dass sein Volum $= CH_2 = 3 \times 7.1$ ist. Da nun O in OH das Volum 1×7.1 hat, so kommt auf den zweiwerthig an

ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff in CO das Volum $2 \times 7.1 = 14.2$.

Die Volumconstitution der erwähnten Verbindungen ergiebt sich hiernach wie folgt:

Methylalkohol $= C^{\frac{1}{1}} H^{\frac{3}{1}} . O^{\frac{1}{1}} H^{\frac{1}{1}} = 6 \times 7.04 = 42.3$; beob. 42.3 Kopp, 42.4 Pierre.

Aethylalkohol $= C^{\frac{2}{1}} H^{\frac{5}{1}} . O^{\frac{1}{1}} H^{\frac{1}{1}} = 9 \times 6.91 = 62.3$; beob. 62.2 Kopp, 61.7 Pierre, 62.7 Ramsay.

Aldehyd $= C^{\frac{1}{1}} H^{\frac{3}{1}} . C^{\frac{1}{1}} O^{\frac{1}{1}} . H^{\frac{1}{1}} = 8 \times 7.10 = 56.8$; beob. 56.9 Kopp, 56.8 Pierre.

Ameisensäure $= H^{\frac{1}{1}} . C^{\frac{1}{1}} O^{\frac{1}{1}} . O^{\frac{1}{1}} H^{\frac{1}{1}} = 6 \times 6.97 = 41.8$; beob. 41.8 Kopp.

Essigsäure $= C^{\frac{1}{1}} H^{\frac{3}{1}} . C^{\frac{1}{1}} O^{\frac{1}{1}} . O^{\frac{1}{1}} H^{\frac{1}{1}} = 9 \times 7.10 = 63.9$; beob. 63.4 Kopp, 64.3 Ramsay.

und sofort für die höheren Glieder. Es ist leicht, die gleichen Betrachtungen auch auf die zusammengesetzten Aetherarten der Säuren der Fettreihe zu übertragen. Es ist also die Volumenconstitution der Alkohole, der Aldehyde und Ketone, der Säuren und der Aetherarten der Fettreihe hiermit klargelegt.

Ich begnüge mich hier mit diesen Beispielen. Das Maass 6.91 bis 7.10, durch welches sich die Atomvolume aller Elemente in diesen Verbindungen in einfachen ganzen Zahlen, die rechts oben neben das Zeichen des Elementes gesetzt sind, ausdrücken lassen, nenne ich ein Stere. C, H und O haben daher, einwerthig an Elemente oder Gruppen gebunden, eine Stere Raumerfüllung; der zweiwerthig gebundene O in CO hat zwei Steren Raumerfüllung. Die Sterenzahl, welche sich in der angegebenen Weise für jedes Element ergiebt, steht in vollster Uebereinstimmung mit der chemischen Natur und mit den Strukturformeln der Verbindungen.

Noch mehrfache andere Wege führen in Bezug auf die Volumconstitution der betrachteten Verbindungen zu dem gleichen Resultate. Hier muss ich mich damit begnügen, einen dieser Wege näher beschrieben zu haben.

§ 7. Als H. Kopp vor etwa 25 Jahren die Mittelwerthe für die einzelnen Elemente durch Differenzen suchte, war dieses Verfahren als ein erster Annäherungsversuch an die Wahrheit berechtigt, und ich habe es selbst schon vor 36 Jahren in einigermassen ähnlicher Weise angewendet.

Nachdem nunmehr aber festgestellt ist, dass das Volummaass in den meisten Gruppen mit dem Atomgewicht zunimmt, in den Anfangsgliedern der Alkohole und Aldehyde aber abnimmt, ist ein Verfahren, welches, ohne Rücksicht hierauf, lediglich aus den Diffe-

renzen und ihren Mitteln die Volume der Elemente abzuleiten sucht, nicht mehr statthaft.

Ich zweifle nicht, dass Ramsay, wenn er sich die Sache erst etwas näher klar gemacht haben wird, dieses jetzt nicht mehr zulässige Verfahren verlassen und sich der richtigen Methode anschliessen wird. Dann wird ihm die Einfachheit und Schönheit der sich ergebenden Gesetzmässigkeiten, zu deren *Auffindung* er selbst so werthvolle Beobachtungen beizutragen begonnen hat, sicher ebensoviel Vergnügen bereiten, als *mir* deren Aufsuchung und Auffindung gewährt hat, und mit jeder neuen Thatsache von Neuem gewährt.

§ 8. Das Sterengesetz ist eine Thatsache, nicht eine Theorie. In wiefern die Thatsache, dass die Componentenvolume jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, mit der anderen Thatsache, wie Ramsay l. c. behauptet, unvereinbar sein soll, dass Elemente in Verbindungen mit dem nämlichen Volum vorkommen können, welches ihnen im freien Zustande zukömmt, ist mir unverständlich, und ich wäre Ramsay recht dankbar, wenn er den Gedankengang, der ihn dabei geführt hat, etwas näher andeuten wollte.

Das Chlor zum Beispiel, einwerthig an eine Gruppe gebunden, hat drei Steren Raumerfüllung, im Durchschnitt $= 3 \times 7.2 = 21.6$ etwa. Das freie Chlor enthält zwei Chloratome einwerthig verbunden mit der nämlichen Expansion auf drei Steren. Warum sollen beide Thatsachen nicht zusammen möglich sein?

§ 9. Noch eine Bemerkung muss ich mir erlauben. Die Koppschen Zahlen C = 11,0, H = 5.5, O in OH = 7.8, O in CO = 12.2 u. s. w., so sehr sie zu ihrer Zeit berechtigt erscheinen mochten, entsprechen nach den im Vorhergehenden dargelegten Beziehungen der Wirklichkeit nicht.

Wenn ihre Anwendung gleichwohl in sehr vielen Fällen richtig leitet, um z. B. zu entscheiden, ob eine Verbindung ein doppelt gebundenes O enthält oder nicht, so rührt das daher, dass ihre Summen in vielen Gruppirungen mit wirklichen natürlichen Werthen ganz nahe zusammenfallen. In den gesättigten Verbindungen haben C und H gleiche Volume bei Kochhitze, = 7.1 etwa im Durchschnitt; CH_2 also = 21.3 etwa. Nach Kopp's Zahlen ergiebt sich CH_2 ebenfalls nahe so, nämlich = 22. In den Säuren ist das Carboxyl = CO . OH enthalten; also ein O mit dem Volum 7.8 nnd ein O mit dem Volum 12.2 nach Kopp; in Wirklichkeit mit den Volumen 7.1 und 14.2 etwa durchschnittlich. Aber die Summe beider, oder das O_2 der Säuren und zusammengesetzten Aetherarten ergiebt nach beiden Methoden nahe gleiche Zahlen; 20 nach Kopp, 21.3 etwa im Mittel in Wirklichkeit.

In anderen Fällen aber, wie z. B. bei den aromatischen Verbindungen, den Stickstoffverbindungen u. s. w. können die Kopp'schen Zahlen nicht mit dem gewünschten Erfolge angewendet werden.

Die ausführliche Behandlung jeder einzelnen Gruppe, die ich mir vorbehalten habe, wird, denke ich, die praktische Brauchbarkeit und die Richtigkeit der von mir vorläufig mitgetheilten Resultate mehr und mehr ausser Zweifel stellen.

Karlsruhe, den 5. Januar 1881.

---

3. H. Schröder: Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger ameisensaurer Salze.

[Mittheilung aus dem Chem. Laborat. der Polytechn. Hochschule zu Karlsruhe].

(Eingegangen am 12. Januar.)

§ 1. Ich habe die Dichtigkeit einer Reihe von ameisensauren Salzen bestimmt, und bin dabei durch Herrn Warth, welcher unter Birnbaums Anleitung mehrere in gut krystallisirtem Zustande darstellte und durch Analyse auf ihre Reinheit prüfte, wesentlich unterstützt worden. Ich reihe meinen neuen Beobachtungen einige schon früher von mir und anderen Beobachtern mitgetheilte an.

1. Lithiumformiat = $CHLiO_2 . H_2O$. m = 70. Von Warth in klaren Krystallen dargestellt. Es ergab mir in Petroleumäther in ganzen Krystallen s = 1.435; v = 48.8; gepulv. s = 1.479; v = 47.3.

2. Natriumformiat = $CHNaO_2$; m = 68. Von Warth in klaren Krystallen dargestellt. 1.135 g. in schwefelsaures Natrium überführt, ergaben 1.183 Na_2SO_4, entsprechend 33.76 pCt. Natrium; die Rechnung verlangt 33.88 pCt. In Benzol ergab es mir gepulvert s = 1.931; v = 35.2 und s = 1.907; v = 35.7. Im Mittel s = 1.919 und v = 35.4.

3. Kaliumformiat = $CHKO_2$. m = 84. Es krystallisirt aus angesäuerter Lösung über Schwefelsäure erst nach Monaten, und ist zerfliesslich. Filtrirt, abgepresst und zwischen Filtrirpapier rasch getrocknet, wurde es unmittelbar in vorher abgewogenes Mandelöl gebracht und nach Wägung dann in Mandelöl sein Gewichtsverlust bestimmt. Ich erhielt s = 1.896; v = 44.3 und s = 1.920; v = 43.8. Im Mittel s = 1,908 und v = 44.0.

4. Ameisensaures Ammonium = $CHAmO_2$. m = 63. Verhält sich ebenso wie das Kaliumsalz, und wurde ebenso behandelt. Ich erhielt in Mandelöl zweimal s = 1.264; v = 49.8 und s = 1.271; v = 49.6. Im Mittel s = 1.266 und v = 49.8.

5. Baryumformiat = $C_2H_2BaO_4$. m = 227. An einem älteren Präparate der Karlsruher Sammlung hatte ich erhalten in Krystallen s = 3.193; v = 71.1; gepulvert s = 3.219; v = 70.5[1]). Von Lacoste in klaren Krystallen dargestelltes gab mir später in dichten Krystallen in Benzol s = 3.233; v = 70.3. Ein Präpatat von Kahlbaum gab mir gepulvert in Benzol s = 3.203; v = 70.9. Im Mittel erhielt ich s = 3.212 und v = 70.7.

D. Stern in Clarke's Laboratorium hat gefunden s = 3.471 und v = 65.4[2]). Wenn diese Bestimmung nicht auf einem Irrthum beruht, so kommt das Baryumformiat in zweierlei Zuständen vor, und ist in dem letzteren Zustande mit dem entwässerten Strontiumformiat isoster.

6. Strontiumformiat = $C_2H_2SrO_4 . H_4O_2$. m = 213.6. Ein älteres Präparat der Karlsruher Sammlung hatte mir früher ergeben in Krystallen s = 2.252; v = 94.8; gepulvert s = 2.266; v = 94.3[3]). Herr Warth stellte es in klaren Krystallen dar; es gab mir in Benzol und zwar gepulvert s = 2.234; v = 95.6; s = 2.257; v = 94.7 und s = 2.240; v = 95.4. Im Mittel erhielt ich also s = 2,250 und v = 94.9.

7. Entwässertes Strontiumformiat = $C_2H_2SrO_4$. m = 177.6. Bei 116°—120° verloren 3.7230 obiger Substanz 0.6320 an Gewicht, entsprechend 16.98 pCt.; die Rechnung verlangt 16.86 pCt. Die entwässerte Substanz, welche die Form behalten hatte, gab mir gepulvert in Petroleumäther s = 2.667; v = 66.6.

8. Calciumformiat = $C_2H_2CaO_4$. m = 130. Ein älteres Präparat der Karlsruher Sammlung hatte mir früher ergeben gepulvert s = 2.021 und v = 64.3[4]); von Warth in klaren Krystallen dargestelltes gab mir in Benzol in Krystallen s = 2.009; v = 64.7. Im Mittel erhielt ich also s = 2.015 und v = 64.5.

9. Bleiformiat = $C_2H_2PbO_4$. m = 297. Ein älteres Präparat der Karlsruher Sammlung hatte mir früher ergeben in Krystallen s = 4.610; v = 64.4; gepulvert s = 4.621; v = 64.3 (l. c.). Ein von mir dargestelltes Präparat ergab mir s = 4.555; v = 65.2. Ein zweites s = 4.507; v = 65.9[5]). Bödecker und Gieseke fanden s = 4.56; v = 65.1.[6]) Im Mittel ist also beobachtet s = 4.571 und v = 65.0.

10. Cadmiumformiat = $C_2H_2CdO_4 . H_4O_2$. m = 238. Ein Präparat der Weltzien'schen Sammlung in klaren Krystallen gab

---

[1]) Diese Berichte VIII, 199.
[2]) Amer. chem. soc. Vol. 2., Nr. 3.
[3]) Diese Berichte VIII, 200.
[4]) Diese Berichte XIII, 200.
[5]) Dichtigkeitsmessungen von H. Schröder, Heidelberg 1873, S. 14.
[6]) Jahresber. d. Chem., XIII, S. 17.

mir in Petroleumäther in Krystallen s = 2.427; v = 98.1; gepulvert s = 2.477; v = 96.1. Breen fand in Clarke's Laboratorium s = 2.438—2.421; v = 97.6—98.3. Im Mittel ist also bestimmt s = 2.441 und v = 97.5.

11. Magnanformiat = $C_2H_2MnO_4 . H_4O_2$. m = 181. In klaren Krystallen von Warth dargestellt. Es gab mir in Benzol in ganzen Krystallen s = 1.947; v = 93.0; gepulvert s = 1.959; v = 92.4 und s = 1.954; v = 92.6. Im Mittel s = 1.953; v = 92.7.

12. Entwässertes Manganformiat = $C_2H_2MnO_4$. m = 145. Von obigem Präparat verloren 1.9111 Substanz, bis zu constantem Gewicht bei 110—130° erwärmt 0.3812, entsprechend 19.95 pCt.; die Rechnung verlangt 19.81 pCt. Die entwässerte Substanz gab mir in Petroleumäther gepulvert s = 2.205, v = 65.8.

13. Kupferformiat = $C_2H_2CuO_4 . H_2O_4$. m = 225.5. Ein älteres Präparat der Karlsruher Sammlung hatte mir ergeben in Krystallen s = 1.795; v = 125.6; gepulvert s = 1.811; v = 124.6.[1]) Ein von Warth dargestelltes Präparat gab mir gepulvert in Benzol s = 1.831; v = 123.2. Bernhardi und Gehlen fanden s = 1.815; v = 124.3[2]). Im Mittel ist beobachtet s = 1.831; v = 124.4. Die Entwässerung gelang mir nicht ohne theilweise Zersetzung.

14. Kobaltformiat = $C_2H_2CoO_4 . H_4O_2$. m = 185. Von Miss Stallo in Clarke's Laboratorium dargestelltes ergab s = 2.129 bis 2.108 H. Stallo; v = 86.9—87.8; im Mittel s = 2.118 und v = 87.3[3])

15. Nickelformiat = $C_2H_2NiO_4 . H_4O_2$. m = 185. H. Stallo fand s = 2.155; v = 85.8[4]).

16. Zinkformiat = $C_2H_2ZnO_4 . H_4O_2$. m = 191. H. Warth stellte es in klaren, kleinen Krystallen dar; 2.010 g desselben vor dem Gebläse in Zinkoxyd übergeführt, gaben 0.852 ZnO, entsprechend 30.0 pCt. Zink; die Rechnung verlangt 30.0 pCt. Die Substanz gab mir in Petroleumäther in Krystallen s = 2.205; v = 86.6. Breen in Clarke's Laboratorium fand s = 2,157; v = 88.5.

17. Entwässertes Zinkformiat = $C_2H_2ZnO_4$. m = 155. Von obiger Substanz gaben 3.0173 g bei 134° bis zu constantem Gewicht erwärmt einen Verlust von 0.5691, entsprechend 18.86 pCt.; die Rechnung verlangt 18.85 pCt. Die so entwässerte Substanz gab mir in Petroleumäther s = 2.368; v = 65.5.

18. Strontiumkupferformiat = 2 ($C_2H_2SrO_4 . H_4O_2$) + $C_2H_2CuO_4 . H_2O_4$. m = 652.7. Von Warth dargestellt. Durch

---

[1]) Diese Berichte VIII, 201.
[2]) Gmelin's Angabe.
[3]) Amer chem. soc. XVI, 208.
[4]) l. c.

Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer und Umwandlung desselben in Halbschwefelkupfer erhielt Warth von 2.053 g der Substanz 0.257 Cu_2S, entsprechend 9.99 pCt. Kupfer; die Rechnung verlangt 9.73 pCt. Das Strontium des Filtrats als Strontiumcarbonat gewogen gab 0.931 $SrCO_3$, entsprechend 26.91 pCt. Strontium; die Rechnung verlangt 26.84 pCt. Die Substanz gab mir in Petroleumäther in ganzen Krystallen s = 2.132; v = 306.1 und s = 2.133; v = 306.0.

19. Entwäss. Strontiumkupferformiat = $C_6H_6Sr_2CuO_{12}$. m = 508.7. Von obiger Substanz verloren 2.4692 bei 100—128° erwärmt 0.5475 an Gewicht, entsprechend 22.17 pCt.; die Rechnung verlangt 22.06 pCt. Die Substanz begann an der Oberfläche stellenweise kupferroth bis schwarz zu werden. Das Pulver war grünlich grau. In Petroleumäther erhielt ich s = 2.612; v = 194.7.

20. Baryumkupferformiat = $2(C_2H_2BaO_4) + C_2H_2CuO_4 . H_2O_4$. m = 679.5. Von Warth in hellblauen Krystallen erhalten 2.389 Substanz gaben demselben 1.631 $BaSO_4$, entsprechend 40.1 pCt. Baryum; die Rechnung verlangt 40.3 pCt. Es gab in Benzol gepulvert s = 2.747; v = 247.4. Die Entwässerung gelang nicht ohne Zersetzung.

21. Ich reihe noch an Pettersson's Bestimmung für Ameisensäure und Essigsäure[1]). Für Ameisensäure = CH_2O_2 . m = 46 fand derselbe s = 1.4198 bei 0°; v = 32.400. Für Essigsäure = $C_2H_4O_2$. m = 60 fand derselbe s = 1.2305 bei 0°; v = 48.759.

§ 2. Durch die vorstehenden Beobachtungen ist zunächst eine sehr merkwürdige Thatsache festgestellt. Die nachfolgenden wasserfreien Salze sind, sehr kleine Schwankungen im Volummaass vorbehalten, als isoster zu erachten mit der Säure selbst. Man hat:

Calciumformiat = $C_2H_2CaO_4$; v = 64.5 i. M; beobachtet 64.3 bis 64.7. (No. 8.)

Bleiformiat = $C_2H_2PbO_4$; v = 65.0 i. M.; beobachtet 64.3 bis 65.9. (No. 9.)

Entwäss. Strontiumformiat = $C_2H_2SrO_4$; v = 66.6. (No. 7.)

Entwäss. Manganformiat = $C_2H_2MnO_4$; v = 65.8. (No. 12.)

Entwäss. Zinkformiat = $C_2H_2ZnO_4$; v = 65.5. (No. 17.)

Zwei Mol. Ameisensäure = $C_2H_4O_4$; v = 64.8. (No. 21.)

Die Metalle Calcium, Blei, Strontium, Mangan und Zink ersetzen also den Wasserstoff der Säure ohne Volumänderung, und ich muss hier schon im Voraus hinzufügen, dass sich für die essigsauren Salze, deren Untersuchung ich noch nicht

[1]) Nov. Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III.

abgeschlossen habe, ganz die nämliche sehr lehrreiche Thatsache ergiebt.

Die wasserfrei krystallisirenden Salze des Blei's und des Calcium's haben genau das Volum der Säure. Das Volum der entwässerten Salze wird in der Regel minder genau und um sehr Weniges grösser gefunden.

Es schliesst sich ganz entsprechend auch das entwässerte Strontium-Kupfer-Formiat an; denn es ist beobachtet:

$$C_6H_6Sr_2CuO_{12};\ v = 194.7 \text{ (No. 19)}.$$
$$C_6H_{12}O_{12} = 6 \times 32.40 = 194.4 \text{ (No. 21)}.$$

also völlig von gleichem Volum mit 6 Mol. der Säure.

§ 3. Nach Pettersson ist beobachtet:

Feste Essigsäure $= C_2H_4O_2;\ v = 48.7 = 3 \times 16.2$
„ Ameisensäure $= CH_2O_2;\ v = 32.4 = 2 \times 16.2$

also Δv für $CH_2 = 16.3$.

Nun sind die ganzen Volume durch die Differenz 16.3 ohne Rest theilbar. Es hat also O_2 in diesen Säuren die nämliche Raumerfüllung wie CH_2; ganz ebenso, wie sich dies für die flüssigen Säuren ergeben hat. Die Componentenvolume der festen Säuren stehen also in den nämlichen einfachen Verhältnissen, wie die der flüssigen.

In den flüssigen Säuren der Fettreihe ist Vol. C = Vol. H = Vol. O in OH, und Vol. O in CO ist doppelt so gross.

Die Volumconstitution dieser Säuren ist fest und flüssig die nämliche; im festen Zustande, wenn man die Sterenzahl rechts oben neben das Zeichen des Elementes setzt, ist sie gegeben durch die Formeln:

Ameisensäure $= C_1^1 H_2^2 O_2^3 = 32.40 = 6 \times \overline{5.40}$
Essigsäure $= C_2^2 H_4^4 O_2^3 = 48.76 = 9 \times \overline{5.42}$

Hieraus folgt nun, dass die Volumconstitution der im § 2 erwähnten fünf Salze aufzufassen ist als

$C_2^2 H_2^2 R_1^2 O_4^6 = 12 \times \overline{5.40} = \underline{64.8}$; (R = Ca, Pb, Sr, Mn oder Zn)

und für die entwässerten Salze ergiebt sich im Mittel noch näher die Stere 5.45 statt 5.40. Ich lege zunächst die Stere 5.40 der Säure selbst als erste Annäherung zu Grund.

Dass die nämlichen Metalle, namentlich die Metalle der Magnesiumreihe auch in andere Salze als R_1^2 eingehen, habe ich für die Sulfate, Selenate und Chromate bereits ausführlich dargelegt (Journ. f. pract. Chem. N. F. 22, S. 433 bis 460) und denke ich nach und nach auch für andere Reihen von Salzen ausser Zweifel setzen zu können.

§ 4. Ebendaselbst habe ich nachgewiesen, dass die Volume der Sulfate, Selenate und Chromate in der Regel Multipla der Säurestere 5.52 bis 5.55 sind. Ganz analog erweisen sich nun auch die Volume der Formiate als Multipla mit ganzen Zahlen von der Stere 5.40 bis 5.45 der Ameisensäure. Ich stelle sie zu diesem Zweck hier nicht besonders zusammen, da sich die Thatsache aus der im folgenden Paragraph gegebenen Zusammenstellung unzweideutig ergiebt.

Die Thatsache, dass die Volumdifferenzen und die Volume selbst Multipla mit ganzen Zahlen von 5,4... sind, involvirt die weitere Thatsache, dass die Componentenvolume, und resp. die Atomvolume der Elemente jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen.

Nur das wasserfreie Natriumformiat (No. 2) reiht sich nicht unmittelbar ein, und ich enthalte mich vorerst einer Hypothese über seine Volumconstitution; ebenso über die gewässerten Doppelformiate des Strontium's und Baryum's mit Kupferformiat, da sie sich nicht als Summen der Volume der Componenten erweisen, sondern, wenn ihr Wassergehalt richtig bestimmt ist, das Wasser in anderer Condensation enthalten als die Componenten für sich.

§ 5. Die gewässerten Salze enthalten das wasserfreie Salz als solches; und das Wasser theils als $H^1_4O^1_1$, theils als $H^2_3O^1_1$, wie ich das ausführlich nachgewiesen habe. Dass die Metalle der Magnesiumreihe, Magnesium, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan und Cadmium auch in anderen Salzen als R^2_1 vorkommen, habe ich ebendaselbst dargelegt. Für Lithium, Natrium, Kalium und Ammonium, für Strontium, Blei, Baryum und Calcium werde ich an anderer Stelle auf deren gewöhnliche Sterenzahl in ihren Salzen zurückkommen. Hier gebe ich sie für die Formiate, sowie sie sich in Folge der erwähnten Beziehungen unmittelbar herausstellt; die Volumconstitution der untersuchten Formiate ergiebt sich hiernach, wie folgt:

1. Kaliumformiat $= C^1_1 H^1_1 K^2_1 O^2_2 = 8 \times 5.4 = 43.2$;
   beob. 43.8 bis 44.3 (No. 3).
2. Ammoniumformiat $= C^1_1 H^1_1 Am^1_1 O^2_2 = 9 \times \overline{5.4} = 48.6$;
   beob. 49.6 bis 49.8 (No. 4).
3. Lithiumformiat $= C^1_1 H^1_1 Li^1_1 O^2_2 . H^2_3 O^1_1 = 9 \times 5.4 = 48.6$;
   beob. 47.3 bis 48.8 (No. 5).
4. Entwäss. Strontiumformiat $= C^2_2 H^2_3 Sr^2_1 O^6_4 = 12 \times 5.4 = 64.8$; beob. 66.6 (No. 7).
5. Bleiformiat $= C^2_2 H^2_3 Pb^2_1 O^6_4 = 12 \times 5.4 = 64.8$;
   beob. i. M. 65.0 (No. 9).
6. Calciumformiat $= C^2_2 H^2_3 Ca^2_1 O^6_4 = 12 \times 5.4 = 64.8$;
   beob. i. M. 64.5 (No. 8).

7. Entwäss. Manganformiat = $C_3^2 H_3^1 Mn_1^2 O_4^4$ = 12 × 5.4 = 64.8; beob. 65.8 (No. 12).
8. Entwäss. Zinkformiat = $C_3^2 H_3^1 Zn_1^2 O_4^4$ = 12 × 5.4 = 64.8; beob. 65.5 (No. 17).
9. Baryumformiat = $C_3^2 H_3^1 Ba_1^2 O_4^4$ = 13 × 5.4 = 70.2; beob. 70.3 bis 71.1 (No. 5).
10. Zinkformiat = $C_3^2 H_3^1 Zn_1^2 O_4^4 H_1^1 O_3^2$ = 16 × 5.4 = 86.4; beob. 86.6 bis 88.5 (No. 16).
11. Cobaltformiat = $C_3^2 H_3^1 Co_1^2 O_4^4 . H_1^2 O_3^2$ = 16 × 5.4 = 86.4; beob. 86.9 bis 87.9 (No. 14).
12. Nickelformiat = $C_3^2 H_3^1 Ni_1^2 O_4^4 . H_1^2 O_3^2$ = 16 × 5.4 = 86.4; beob. 85.8 (No. 15)
13. Manganformiat = $C_3^2 H_3^1 Mn_1^2 O_4^4 . H_1^2 O_3^2$ = 17 × 5.4 = 91.8; beob. 92.4 bis 93.0 (No. 11).
14. Cadmiumformiat = $C_3^2 H_3^1 Cd_1^2 O_4^4 . H_1^2 O_3^2$ = 18 × 5.4 = 97.2 beob. 96.1 bis 98.3 (No. 10).
15. Kupferformiat = $C_3^2 H_3^1 Cu_1^2 O_4^4 . H_3^1 O_1^1$ = 23 × 5.4 = 124.2; beob. 123.2 bis 125 6 (No. 13).
16. Strontiumformiat = $C_3^1 H_3^1 Sr_3^1 O^{12}_3 H_3^1 O_4^1$ = 35 × 5.4 = 189.0 = 2 × 94.5; beob. 94.3 bis 95.6 (No. 6).
17. Entwäss. Strontiumkupferformiat = $C_3^2 H_3^1 Sr_3^1 Cu_1^2 O_{13}^{13}$ = 36 × 5.4 = 194.4; beob. 194.7 (No. 19).

§ 6. Ich muss noch folgende merkwürdige Thatsache hervorheben. Ich habe l. c. im Journ. f. prakt. Chem. nachgewiesen, dass das Sulfat, Selenat und Chromat des Magnesiums und Zinks mit H_4O_2 das Wasser als $H_1^2O_3^2$ enthalten; ebenso findet sich das Wasser im Formiat von Zink, Kobalt und Nickel; desgleichen habe ich nachgewiesen, dass das Mangansulfat mit H_4O_2 das Wasser als $H_1^2O_3^2$ enthält, ebenso findet sich das Wasser im Manganformiat. Das Cadmiumformiat enthält alles Wasser ohne Condensation als $H_1^2O_3^2$. *Es ist eine sehr beachtenswerthe Thatsache*, die ich hiermit constatire: Die wasserfreien Salze von Magnesium, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan und Cadmium sind in der Regel isoster; aber in fast allen gewässerten Salzen enthält das Mangansalz ein Molekül Wasser weniger in condensirtem Zustande, als das Magnesium-, Zink- und Kobaltsalz; das Nickelsalz enthält sehr häufig ein halbes oder ganzes Molekül Wasser mehr in condensirtem Zustande.

Ich hoffe in Bälde ganz analoge Thatsachen auch bei den Acetaten nachweisen zu können.

Karlsruhe, den 10. Januar 1881.

4. Karl Garzarolli-Thurnlackh: Ueber Chlortrioxyd.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Graz.)

(Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10 Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

In der weiteren Fortsetzung der von Professor v. Pebal (1875) wieder aufgenommenen Untersuchung der Oxyde des Chlors sollten auch die Eigenschaften des Chlortrioxyd's einem erneuten Studium unterworfen werden. Die Eigenschaften des nach der Methode von Carius-(Brandau) dargestellten Gases machten mich sofort auf die grosse Aehnlichkeit desselben mit der Unterchlorsäure aufmerksam. Ich fand mich dadurch veranlasst, die Zusammensetzung des Gases zu ermitteln und benutzte hierbei ein, dem von Professor v. Pebal in seiner Arbeit „Untersuchungen über Unterchlorsäure und Euchlorin“ angewendeten, ähnliches Verfahren.

In zahlreichen Versuchen ergab sich das Verhältniss der Ausdehnung, welche das Gas bei seiner Zersetzung erfährt, zum Volum des freigewordenen Sauerstoffes jedesmal fast genau wie 1:2, gleichgiltig ob das Gas nach der Methode von Millon, von Schiel oder von Carius-(Brandau) dargestellt wurde.

Die bis jetzt für Chlortrioxyd gehaltene Substanz ist demnach, sowie das Euchlorin, nichts anderes als ein Gemenge von Unterchlorsäure mit freiem Chlor resp. Sauerstoff.

Reines Chlortrioxyd würde ein Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolum wie 1:1 erfordern, ein Verhältniss, das auch durch die Gegenwart von freiem Chlor nicht geändert würde.

Millon und Brandau bestimmten nur den Chlor- resp. den Chlor- und Sauerstoffgehalt der Substanz; diese Bestimmungen allein gestatten jedoch nicht zu entscheiden, wieviel von dem Chlor chemisch gebunden, wie viel beigemengt ist. Dadurch, dass diese beiden Chemiker die Bestimmung der Ausdehnung unterliessen, kamen sie zu dem Fehlschlusse, ein Gemenge von Chlor- und Unterchlorsäure für eine selbstständige Verbindung von der Zusammensetzung Cl_2O_3 zu halten.

Die Untersuchung wird auch auf die Chlorite und das Chlormonoxyd ausgedehnt und in Liebig's Annalen der Chemie ausführlich mitgetheilt werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 177, 1.

5. Th. Thomsen: Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen.

(Eingegangen am 22. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung am 10. Januar 188 von Hrn. A. Pinner.]

Beiträge zur chemischen Theorie des Gesetzes der einfachen Beziehungen.

In meiner Mittheilung über die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes der einfachen Beziehungen (diese Berichte XIII., p. 2269) habe ich besprochen, dass eine grosse Zahl von Verbindungen, welche optische Aktivität besitzen, entweder Hydroxyl oder Amid enthalten und zwar in beiden Fällen diese Gruppen an Alkoholradicale gebunden; und ferner, dass die in Landolts „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“ p. 25 gegebene Zusammenstellung der aktiven Verbindungen keine solche enthält, welche nicht eine dieser Bedingungen erfüllt. Es giebt aber wenigstens eine Ausnahme, die Camphersäure, welche mir entgangen war, weil dieser Säure in der genannten Zusammenstellung die Formel $C_8H_{14}(CH_2OH)_2$ statt $C_8H_{14}(COOH)_2$ gegeben war. Ueber die Camphersäure besitzen wir nun glücklicherweise von Landolt selbst eine Untersuchung, deren Resultat unmittelbar verwendbar ist, indem die Concentration c der wässrigen Lösung nur 0.64 ist und die Temperatur 20° C. Berechnet man aus dem gefundenen specifischen Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 46.2$ das molekulare Drehungsvermögen, so erhält man, indem $m = C_{10}H_{16}O_4 = 200$

$$\frac{m \,.\, (\alpha)_D}{100} = \frac{200 \,.\, 46.2}{100} = 92.4.$$

Dividirt man diese Grösse mit der Rotationsconstante der Alkohole 3.8, erhält man

$$92.4 : 3.8 = 24.32,$$

woraus hervorgeht, dass das molekulare Drehungsvermögen der Camphersäure kein Multiplum von 3.8 ist. Durch Division mit der Amidconstante 8.4 [1]) erhält man dagegen:

$$92.4 : 8.4 = 11.00.$$

Was diese Verbindung mit den Amidverbindungen gemeinsam hat, sind die „freien Valenzen“, indem die Camphersäure 2 Wasserstoffatome weniger als eine entsprechende gesättigte Verbindung enthält und somit eine Doppelbindung einschliesst, während die Amidverbindungen trivalenten Stickstoff enthalten. Das Auftreten

[1]) Es scheint die Zahl 8.4, welche aus dem molekularen Drehungsvermögen der Amide direkt gefunden wurde, genauer als 8.55, welche ich anfangs benutzt habe, weil es zu 8.8 in dem einfachen Verhältniss von 9 : 4 steht.

von 2 freien Valenzen giebt somit unter sehr verschiedenen Bedingungen dieselbe Rotationsconstante 8.4.

Auch alkoholartige Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten, sind bekannt, und hierhin gehört z. B. die Chinasäure, welche nach Hildebrand und Fittig [1]) 4 Hydroxylgruppen enthält und somit der Formel $C_6H_7(OH)_4COOH$ entspricht. Für Concentration der wässrigen Lösung von 2—10 bei 15° C. giebt Hesse dasselbe specifische Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +48.9$ und der numerische Werth des molekularen Drehungsvermögens wird also, indem $m = C_7H_{12}O_6 = 192$

$$\frac{m \,.\, (\alpha)_D}{100} = \frac{192 \,.\, 43.9}{100} = 84.3.$$

Dass diese Grösse sowohl die Constante 3.8 als 8.4 enthält, zeigt die Gleichung

$$8.4 + 3.8 \,.\, 4 \,.\, 5 = 84.4,$$

wo 4 der Anzahl von Alkoholhydroxylen entspricht und 5 ein „Artsfactor“ ist. Aus diesem und mehreren unten angeführten Beispielen folgt, dass, wenn ein optisch aktiver Körper sowohl Alkoholhydroxyle als Doppelbindung (oder Alkohol-Amid) enthält, das molekulare Drehungsvermögen durch die Summe (oder Differenz) zweier Multipla angegeben wird; oft wird doch der Faktor, welcher von der Doppelbindung herrührt, = 1.

Wenn wir bei den Amidverbindungen und den ungesättigten Verbindungen eine gemeinsame Ursache des Drehungsvermögens in dem Auftreten freier Valenzen annehmen wollen, könnte man wohl auch bei den Alkoholen eine ähnliche Betrachtung geltend machen. Man hat öfters vorgeschlagen, dem Sauerstoff eine höhere Valenz beizulegen, u. a. damit die so zahlreichen und wichtigen Wasserverbindungen, die Hydrate, nicht ausser der Theorie stehen sollen; bei der Annahme einer solchen höheren Valenz des Sauerstoffs würde man auch in den Alkoholen freie Valenzen haben, wiewohl einer anderen Art als die, welche gewöhnlich so genannt werden. Es würde dann eine Hauptbedingung der Aktivität von Kohlenstoffverbindungen in wässriger Lösung sein, dass dieselben freie Valenzen enthalten. Man versteht dann auch, warum der Benzolkern keine optische Aktivität besitzt; nach Professor J. Thomsen's themochemischen Untersuchungen ist nämlich Kekule's Benzolformel unrichtig, indem der Benzolkern keine Doppelbindung einschliesst. [2])

Ich werde unten das hier Entwickelte auf zwei Gruppen von Verbindungen anwenden, nämlich die Chinaalkaloide, welche von

---

[1]) Jahresbericht 1877, 758.
[2]) Diese Berichte XIII, 1806.

Oudemans jun. [1]) genau untersucht sind, und die Tartrate, welche Landolt [2]) einer vergleichenden Untersuchung unterworfen hat, und zwar in der Absicht, hierauf ein Gesetz der einfachen Beziehungen zu gründen. Es wird aus der Discussion der von diesen Forschern gewonnenen Resultate hervorgehen, dass die Verhältnisse complicirter sind, als ich in meiner letzten Mittheilung angenommen habe, und zwar, dass die optischen Verhältnisse einer Verbindung sehr oft nicht durch ein einfaches Multiplum dargestellt werden kann, sondern einer zweigliedrigen optischen Formel

$$\frac{m \,.\, (\alpha)_D}{100} = n \,.\, 8.4 + n' \,.\, 3.8$$

entsprechen, wo n und n' positiv oder negativ sein können.

Die Chinaalkaloide.

Bekanntlich zeigen die Chinaalkaloide ein höheres Drehungsvermögen, wenn sie mit Säuren versetzt werden, und man hat für die Mehrzahl dieser Verbindungen gefunden, dass die Steigerung des Drehungsvermögens nicht mit der Bildung des sogenannten neutralen Salzes beendigt ist, sondern erst mit dem zweiten Aequivalent der Säure sein Maximum erreicht, ja dass bisweilen noch ein kleiner Ueberschuss der Säure nothwendig ist, damit das absolute Maximum erreicht werde. Ferner ist es bekannt, dass das Drehungsvermögen der Alkaloide in einer solchen sauren Lösung für verschiedene Säuren annäherungsweise dieselbe Grösse hat.

Dass die Alkaloide freie Valenzen enthalten, geht schon aus ihrem allgemeinen Verhalten gegen Säuren hervor, indem sie sich mit diesen Salzen ohne Wasserausscheidung verbinden und also wahre Additionsprodukte bilden. Die neutralen Salze enthalten nur 1 Aequivalent der Säure (1 Mol. HCl, $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4), was der Befriedigung von 2 freien Valenzen entspricht. Aus dem Wachsen des Drehungsvermögens mit dem zweiten Säureaequivalent erscheint es aber, dass noch zwei freie Valenzen hierdurch gesättigt werden; denn für Chinamin und Conchinamin, welche bei derselben Kohlenstoffmenge zwei Wasserstoffatome mehr enthalten als die vier übrigen Chinaalkaloide und in denen somit zwei Valenzen mehr befriedigt sind als in diesen, wird das Maximum des Drehungsvermögens schon mit der Bildung des neutralen Salzes erreicht.

Ich gebe unten nach Oudemans' Bestimmungen (l. c.) das specifische und molekulare Drehungsvermögen von fünf Chinaalkaloiden, auf das Alkaloid selbst bezogen und theils für das neutrale

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 182, 33; 197, 48.
[2]) Diese Berichte VI, 1076.

Salz, theils für diejenige saure (schwefelsaure oder salzsaure) Lösung, in welcher das Alkaloid das Maximum von Drehungsvermögen erreicht. (Die hierher gehörenden Einzelheiten für Conchinamin, welche erst in der neuesten Zeit von Oudemans bestimmt worden, sind mir leider noch nicht zugänglich.)

		$[\alpha]_D$	$m \cdot \frac{[\alpha]_D}{100}$	Differenz
Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 = 324$	+ HCl	+ 163.6	530	375
	Maximum	+ 279.2	904.6	
Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2 = 324$	+ HCl	+ 233.6	756.8	300
	Maximum	+ 326.1	1056.5	
Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O = 294$	+ HCl	+ 206 [1])	606	156
	Maximum	+ 259	761	
Cinchonidin $C_{20}H_{24}N_2O = 308$	+ HCl	+ 129.2	397.9	156
	Maximum	+ 179.9	554.1	
Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2 = 312$	+ HNO_3	+ 116.3	362.8	4
	Maximum	− 117.6	366.9	

Die Wirkung des zweiten Säureaequivalents geht aus den in der letzten Reihe aufgeführten Differenzen der molekularen Drehungsvermögen deutlich hervor. Für Chinamin (und Conchinamin) ist sie gleich Null zu setzen, für Cinchonin und Cinchonidin von gleicher Grösse, 156, und für Chinin und Chinidin, welche die doppelte Sauerstoffmenge enthalten, ist auch die Differenz ungefähr doppelt so gross als für jene.

Während eine tiefer gehende Vergleichung der in der letzten Reihe aufgeführten Zahlen unsichere Resultate geben würden, weil sie als Differenzen grosser Zahlen gewonnen sind, welche selbst nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt sein können, wird eine Vergleichung der Maxima zeigen, dass dieselben Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse sind. Man hat nämlich für die Maxima von molekularen Drehungsvermögen:

Chinamin	367 = 2 . 48 . 3.82
Cinchonidin	554 = 3 . 48 . 3.85
Conchinamin	715 = 4 . 48 . 3.72
Cinchonin	761 = 4 . 48 . 3.96
Chinin	905 = 5 . 48 . 3.77
Chinidin	1056 = 6 . 48 . 3.67.

[1]) Berechnet aus einer Bestimmung von Hesse mit Anwendung der Cinchoninformel $C_{19}H_{22}N_2O$.

Das molekulare Drehungsvermögen dieser Alkaloide ist also eine Summe (Differenz) zweier Multipla, deren Faktoren variiren, und die Zahlen, welche das molekulare Drehungsvermögen der freien Alkaloide ausdrücken, können deshalb keine einfachen Beziehungen erweisen. Nur wenn man die zwei Addenden trennt, wird das einfache Gesetz deutlich hervortreten.

Die Tartrate.

Während die Weinsäure selbst wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen sich nicht leicht mit ihren Salzen vergleichen lässt, ist dieses dagegen mit dem Aethyltartrat der Fall. Aus Landolt's Bestimmungen (l. c.) für verschiedene Concentrationen wässeriger Lösungen lässt sich das molekulare Drehungsvermögen dieser Verbindung für c = o auf graphische Weise annähernd zu 57,2° bestimmen, welche Grösse ein Multiplum der Alkoholconstante 3.8 ist. Man hat nämlich:

$$57.2 = 15 . 3.81.$$

Sucht man aber Multipla in dem molekularen Drehungsvermögen der weinsauren Salze, dann zeigt sich eine Complikation von ganz ähnlicher Art, wie wir bei der Bestimmung der freien Alkaloide gesehen haben, und man kann auch hier eine entsprechende Ursache annehmen. Während nämlich die Valenz des Wasserstoffatoms als constant = 1 angenommen wird, sind die Valenzen der Metalle wahrscheinlich nicht constant, und man ist wohl deshalb berechtigt anzunehmen, dass mit der Substistution des Wasserstoffs in den Carboxylgruppen der Weinsäure durch Metalle freie Valenzen eingeführt werden können. Die von Landolt angegebenen molekularen Drehungsvermögen des Kaliumsalzes und des Baryumsalzes der Aethylweinsäure können demnach auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$\text{für } K . C_2H_5 . C_4H_4O_6 \quad 64.64 = 8.4 + 15 . 3.75$$
$$Ba_{\frac{1}{2}} . C_2H_5 . C_4H_4O_6 \quad 63.64 = 8.4 + 15 . 3.64.$$

Diese Salze geben für das molekulare Drehungsvermögen Werthe, welche mit der Concentration etwas variiren. Sehr klein ist aber nach Landolt diese Variation bei den folgenden Verbindungen, welche das Gesetz der einfachen Beziehungen auf eine sehr deutliche Weise zeigen. Es ist nämlich das molekulare Drehungsvermögen für

LiH	$C_4H_4O_6$	42.79	=	8.4	+ 9	. 3.82
AmH	-	42.84	=	8.4	+ 9	. 3.83
NaH	-	41.19	=	8.4	+ 9	. 3.64
KH	-	42.53	=	8.4	+ 9	. 3.79

Li_2	$C_4H_4O_6$	58.06 = 3 . 8.4 + 9	. 3.65
Na_2	-	59.85 = 3 . 8.4 + 9	. 3.85
AmNa	-	61.71 = 3 . 8.4 + $9\frac{1}{2}$	. 3.84
KNa	-	62.34 = 3 . 8.4 + $9\frac{1}{2}$	. 3.91
Mg	-	61.68 = 3 . 8.4 + $9\frac{1}{2}$	. 3.84
AmK	-	63.81 = 3 . 8.4 + 10	. 3.86
K_2	-	64.42 = 3 . 8.4 + 10	. 3.92
Am_2	-	63.04 = 3 . 8.4 + 10	. 3.78.

Endlich können wir das molekulare Drehungsvermögen zweier Arsenverbindungen hinzufügen:

$AsOHC_4H_4O_6$	40.58 =	8.4 + 9	. 3.57
AsOK	-	58.76 = 3 . 8.4 + 9	. 3.73.

Man sieht aus dieser Uebersicht, dass, während eine Substitution von einem einfachen Alkoholradikal wie Aethyl in der multiplen Natur des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure keine Veränderung macht, durch die Einführung von Metallen und selbst von dem metallischen Radikal NH_4 eine Addende hineingeführt wird, welche ein Multiplum der Constante 8.4 ist. Für die sauren Salze ist das Verhältniss am einfachsten, indem hier die Zahl 8.4 schlechthin dem Multiplum der Alkoholconstante hinzuaddirt wird; bei den normalen Salzen und den Doppelsalzen dagegen ist die besprochene Addende das Dreifache von 8.4. Es deutet auch dieses Verhalten der neutralen Salze auf ein Auftreten von freien Valenzen, und der Faktor 3 braucht selbstfolglich nicht die Anzahl von solchen Valenzpaaren anzugeben, ebenso wenig wie die Faktoren 9 und 10 die Anzahl von Hydroxylgruppen angeben; diese letzten Zahlen sind dagegen von der Natur des metallischen Radikals abhängig.

Es geht ferner aus der Tabelle hervor, dass alle untersuchten sauren Salze die optische Formel

$$8.4 + 9 . 3.8$$

haben, und dass dieselbe Formel den normalen Tartraten von Lithium und Natrium zukommt, während die Formel für die Salze KK, KAm und AmAm

$$8.4 + 10 . 3.8$$

ist und eine Combination der Radikale erster und zweiter Art, z. B. AmNa oder KNa den Faktor $9\frac{1}{2}$ giebt. Diese letzte Thatsache zeigt auf ähnliche Weise wie die chemische Formel des Brechweinsteins $SbO . K . C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, dass das Molekül solcher Verbindungen zu verdoppeln ist. Ferner zeigt die Verschiedenheit der Faktoren für

Am und K einerseits und Na und Li andererseits, dass diese Radikale in zwei Gruppen fallen.

Dass die metallischen Radikale unter wesentlich verschiedenen Umständen mit verschiedener Valenz auftreten können, hat an sich nichts Befremdendes, und es wird auch durch eine solche Hypothese leichter werden, die verhältnissmässig feste Anknüpfung des letzten Wassermoleküls in den wasserhaltigen Salzen zu erklären.

Die hier mitgetheilten Resultate zeigen, dass das Gesetz der einfachen Beziehungen zwar allgemein gültig, aber complicirter ist, als man a priori vermuthen sollte. Hierin liegt wohl die Ursache der verschiedenen misslungenen Versuche zur Aufstellung des Gesetzes, aber es wird auch durch diese Complication die Bedeutung des Gesetzes für die chemische Theorie grösser, so wie es aus den oben angeführten Beispielen hervorgehen wird.

Kopenhagen, 20. December 1880.

(6. F. W. Clarke und Mary E. Owens: Einige neue Uransalze.

Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Natriumuranat ist leicht in den substituirten Essigsäuren löslich und bildet Doppelsalze dem wohlbekannten essigsauren Urannatrium analog.

Das doppelt monochloressigsaure Salz krystalllisirt in grossen, schwefelgelben Prismen mit einem specifischen Gewicht von 2.748 bei 14°, und enthält zwei Moleküle Krystallwasser. Die analytischen Resultate sind, wie folgt, und stimmen gut mit der Formel $C_2H_2NaClO_2 . 2\,[C_2H_2Cl(UO)O_2].\,2\,H_2O$ überein.

	Gefunden			Theorie
U	39.39	39.49	39.76	39.25 pCt.
Na	3.95	3.78	3.83	3.74 -
H_2O	5.83			5.88 -

Das zweifachchloressigsaure Salz bildet kleine, gelbe Krystalle, welche wasserfrei sind. Formel: $C_2HNaCl_2O_2 . 2\,[C_2HCl_2(UO)O_2]$.

	Gefunden		Theorie
U	36.15	35.69	35.34 pCt.
Na	3.47	3.49	3.39 -

Das einfachbromessigsaure Salz ist ebenfalls blassgelb, und krystallisirt in kleinen, sternartigen Gruppen. Formel: $C_2H_2NaBrO_2 . 2\,[C_2H_2(UO)BrO_2]$.

	Gefunden		Theorie
U	34.22	33.47	33.85 pCt.
Na	3.28	3.36	3.24 -

Die Lösung des dreifachchloressigsauren Salzes krystallisirte nicht, sondern trocknete zu einer gummiartigen Masse ein.

---

7. F. W. Clarke und E. A. Kebler: Oxalsaures Chrombaryum.

(Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Das oxalsaure Doppelsalz von Chrom und Baryum wurde erst von Rees-Reece[1]) beschrieben, welcher es als dunkel-violette, seidige Nadeln mit zwölf und mit achtzehn Molekülen Krystallwasser erhielt. Wir wiederholten die Originalmethode und erhielten das Salz in der grünen Modifikation, und in zwei Graden von Wässerung. Das eine Präparat krystallisirte in dunkelgrünen, seideartigen Nadeln, mit einem specifischen Gewicht von 2.372 bei 27° und mit zwölf Molekülen Krystallwasser. Das andere, etwas heller grün, hatte ein specifisches Gewicht von 2.896 bei 28°, und enthielt sieben Moleküle Wasser. Die analytischen Resultate stimmen sehr gut mit der angenommenen Formel des Salzes, $C_{12}Cr_2Ba_3O_{24}.7H_2O$ überein.

	Gefunden	Theorie
Cr_2O_3	13.03	13.00 pCt.
BaO	39.04	39.27 -
H_2O	10.91	10.77 -

Es ist unser Vorhaben bald eine genaue Revision dieser ganzen Serie oxalsaurer Doppelsalze vorzunehmen.

---

8. Edward J. Hallock: Ueber Bromnitro- und Chlornitrophenetole.

(Eingegangen am 31. December 1880; verl. in der Sitzung am 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Eine Art des Bromnitrophenetols lässt sich sehr leicht darstellen, indem man zuerst Bromphenetol durch direkte Einwirkung von Brom auf Phenetol darstellt. Letzteres ist eine Flüssigkeit, die durch die Einwirkung von Salpetersäure in Bromnitrophenetol übergeht. Diese Verbindung ist ein dickflüssiger Körper, welcher nach längerem Stehen fest wird. Diese so gewonnene, feste Substanz wird nach dem Lösen

[1]) Compt. Rend. 21, 1116.

in Alkohol und Verdunsten desselben in hellgelben Nadeln krystallisirt erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 47° C. und halte ich sie für p-Brom-o-nitrophenetol.

Einen Körper von derselben Zusammensetzung bekommt man durch Einwirkung von Brom auf Paranitrophenetol (Schmelzpunkt 58°). Er schmilzt aber bei 55° und ist also ein Isomeres der erstgenannten Verbindung. Nach seiner Darstellungsmethode wird er o-Brom-p-nitrophenetol sein.

In ähnlicher Weise lassen sich zwei Chlornitrophenetole darstellen. Wenn man reines Phenetol mit chlorsaurem Kali mischt und concentrirte Salzsäure tropfenweise zusetzt, so entsteht ein Chloro-phenetol, welcher unter der Einwirkung von Salpetersäure schnell in Chlornitrophenetol verwandelt wird, welches in schönen, weissen Nadeln krystallisirt, die bei 61° schmelzen [1]). Dieser Körper soll nach Faust und Saame p-Chlor-o-nitrophenetol sein [2]). Wenn man Chlornitrophenetol aus p-Nitrophenetol durch Einwirkung von chlorsaurem Kali erzeugen will, so bekommt man ein schön weisses Präparat, das in Nadeln krystallisirt und bei 78° schmilzt. Diese Verbindung ist freilich o-Chlor-p-nitrophenetol.

Die verschiedenen, oben beschriebenen Substanzen lassen sich in Amidokörper durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure überführen.

Ich habe im vorigen Jahre im Universitätslaboratorium zu Berlin verschiedene Versuche angestellt, um reines Mononitrophenetol zu gewinnen; besonders aber beschäftigte mich die para-Verbindung, welche bei 58° schmilzt. Ich habe dieselbe direkt aus Phenetol durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure erhalten [3]). Die Ausbeute ist sehr gering. Die Reinigung geschieht, indem ein Wasserdampfstrom durch die in einem Kolben enthaltenen Flüssigkeit (Paranitrophenetol, Wasser, Theer u. s. w.) geleitet wird, wie bei der Trennung von ortho- und para-Nitrophenol, doch ist dieser Process sehr langwierig. Obwohl ich ziemlich viel Mononitrophenetol dargestellt habe (bei Hrn. Professor Hofmann zu Berlin und Mr. Ad. Wurz zu Paris), konnte ich doch nur wenig von para-Amidophenetol (Siedepunkt 253°) erhalten.

Auffallend ist es, dass man zuerst durch Einwirkung von starken Reagentien, wie Brom, nascirendem Chlor und rauchender Salpetersäure, auf Phenetol immer die resp. para-Verbindung erhält. Während Nitrophenetol sich nur schwer und mit grossem Verlust an Substanz darstellen lässt, kann man p-Brom-o-nitro- und p-Chlor-o-nitrophenetol sehr leicht in beliebiger Quantität ganz rein ohne Sub-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. II, 1880, 258.
[2]) Zeitschr. f. Chem. [2] V, 1869, 450.
[3]) Amer. Chem. Journ. I, 1879, 271.

stanzverlust erzeugen, und die Ausbeute an Amido und Diazoverbindungen soll nach Stebbins eine zufriedenstellende sein.

Schliesslich möchte ich den Herren Professor Hofmann, Wurz und Chandler, in dessen Laboratorien einige von diesen Untersuchungen angefangen wurden, meinen besten Dank ausdrücken; die neuesten Untersuchungen waren aber im hiesigen Laboratorium des Southern Medical College ausgeführt.

Atlanta, Ga, V. S. A., Dec. 17. 1880.

---

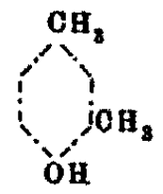
9. Oscar Jacobsen: Oxtoluylsäuren und Oxyphtalsäuren.

III. Mittheilung.

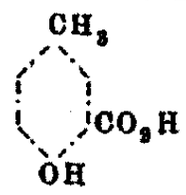
[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. Decbr 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

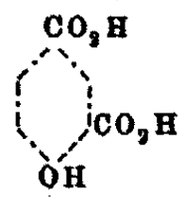
Durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd werden, wie ich früher mittheilte (diese Berichte XI, 374 und 570), das flüssige Metaxylenol und das Paraxylenol zu Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren oxydirt, und zwar in der Weise, dass in jedem Falle zunächst die dem Hydroxyl benachbarte Methylgruppe der Oxydation verfällt:



Flüssiges Metaxylenol.



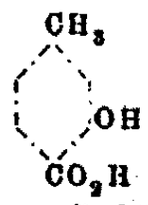
Parahomosalicylsäure.



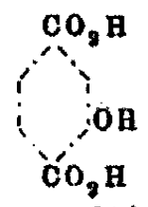
α-Oxyisophtalsäure.



Paraxylenol.



Metahomosalicylsäure.



Oxyparaphtalsäure.

Aus dem einzigen bisher bekannten (1, 2, 4) Orthoxylenol, in welchem eine dem Hydroxyl benachbarte Methylgruppe überhaupt nicht vorhanden ist, bilden sich in der Kalischmelze keine derartigen Säuren. Die bei dem betreffenden Versuch in höchst geringer Menge erhaltene Säure vom Schmelzp. 198° (XI, 381) erwies sich später (XII, 437) als Oxyparaxylylsäure, verdankte also ihre Entstehung nur einer geringen Verunreinigung des Orthoxylols mit Pseudocumol.

Ich bin nunmehr auf anderem Wege durch höchst sauber verlaufende Reaktionen zu den vom Orthoxylenol sich ableitenden Oxysäuren gelangt, indem ich das Orthoxylolsulfamid zu Sulfaminsäuren oxydirte und diese mit Kaliumhydroxyd schmolz.

Zu einer Lösung von 20 g reinem Orthoxyloisulfamid und 10 g Kaliumhydroxyd in 1 L warmem Wasser wurde allmählich eine Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 3 L Wasser hinzugefügt und das Ganze schliesslich bis zur vollständigen Entfärbung in einem auf 60—70° erhitzten Wasserbade stehen gelassen.

Aus dem mit Salzsäure fast neutralisirten und auf 300 ccm eingedampften Filtrat schieden sich noch fast 2 g unveränderten Sulfamids ab. Die davon getrennte und noch etwas weiter eingedampfte Flüssigkeit erstarrte nach dem Uebersättigen mit Salzsäure beim Erkalten grösstentheils zu einer weichen Krystallmasse.

Unter'm Mikroskop liess sich, mehr an den verschiedenen Dimensionen, als an Formverschiedenheit der einzelnen Nadeln erkennen, dass zwei verschiedene Säuren vorlagen.

Zur Trennung derselben erwiesen sich nicht die Calciumsalze, wohl aber die Kaliumsalze als sehr geeignet.

Es scheidet sich zuerst ein Kaliumsalz in wasserfreien, grossen, derben, glasglänzenden Krystallen von rhomboëderartigem Habitus ab. Zuletzt bleibt die Lösung des zweiten Kaliumsalzes als syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche erst nach langem Verweilen über Schwefelsäure krystallinisch wird.

Das erste Kaliumsalz ist durch Umkrystallisiren sehr leicht vollständig zu reinigen, und auch die Lösung des zweiten ist, nachdem sich bei längerem Stehen in der Kälte noch einige grosse Krystalle des ersten Salzes abgesetzt haben, nur noch mit Spuren desselben verunreinigt.

Der Reindarstellung der zweiten Säure kommt es ausserdem sehr zu statten, dass sie, namentlich in der Wärme, erheblich schwerer löslich ist, als die Säure des gut krystallisirenden Kaliumsalzes.

Die Bestimmung des Schwefels in den beiden bei 100° getrockneten Säuren ergab 14.92 pCt. und 15.08 pCt. Schwefel, während die Formel der Sulfamintoluylsäuren 14.89 pCt. verlangt.

Die Säure aus dem gut krystallisirenden Kaliumsalz erwies sich bei der weiteren Untersuchung als diejenige, welche nach Analogie der Tiemann'schen Benennung der Oxytoluylsäuren als Metahomoparasulfaminbenzoësäure zu bezeichnen ist.

Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem nur wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in schönen, langen Nadeln. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht, Chloroform und Petroleumäther nur spurenweise.

Der Schmelzpunkt liegt bei 217°. (Quecksilberfaden, wie bei allen folgenden Bestimmungen, ganz eintauchend.)

Das Ammoniaksalz ist, wie das beschriebene Kaliumsalz, sehr gut krystallisirbar; es bildet derbe, durchsichtige Prismen. Mit seiner Lösung giebt Eisenchlorid einen hellbraunen, in überschüssigem

Reagens nicht löslichen Niederschlag. Schwefelsaures Kupfer fällt nur aus der concentrirten Lösung allmählich das gut krystallisirende Kupfersalz, welches hellblaue Krystalle von würfelähnlichem Habitus bildet und sich in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe löst. Salpetersaures Silber fällt ebenfalls erst nach einiger Zeit das in der Wärme leicht lösliche, in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Silbersalz.

Salpetersaures Blei erzeugt nur in ziemlich concentrirter, basisch essigsaures Blei auch in verdünnter Lösung einen krystallinischen, in Siedhitze leicht löslichen Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt eine voluminöse, ganz unlösliche, Quecksilberchlorid überhaupt keine Fällung.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° wird aus der Sulfaminsäure Orthotoluylsäure abgespalten.

Die zweite Sulfaminsäure, welche bei meinem Versuch fast in gleicher Menge wie die erste entstanden war, muss als Parahomometasulfaminbenzoësäure bezeichnet werden. Sie krystallisirt, wie die erste, ausgezeichnet schön in langen, aber spröderen und in heissem Wasser erheblich weniger leicht löslichen Nadeln. Auch sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Chloroform und Petroleumäther fast gar nicht löslich.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 243°.

Das Kalium- und Ammoniaksalz sind äusserst leicht löslich. Ihre Reaktionen gleichen denen der ersten Sulfamintoluylsäure. Das Kupfersalz krystallisirt in schönen Gruppen grosser, hellblauer, sechsseitiger Tafeln, das Silbersalz in kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° giebt auch diese Säure reine Orthotoluylsäure (Schmelzp. 101—102°).

Mit Kaliumhydroxyd gelinde geschmolzen liefern beide Sulfaminsäuren unter starkem Aufschäumen von Ammoniak die entsprechenden Oxytoluylsäuren.

Die so aus der bei 217° schmelzenden ersten Sulfaminsäure entstandene Oxysäure erwies sich als identisch mit der von Tiemann und Schotten (XI, 778) dargestellten Metahomoparaoxybenzoësäure.

Aus ihrem umkrystallisirten Calciumsalz abgeschieden und bei 100° getrocknet schmolz sie ganz constant bei 179°. (Tiemann und Schotten fanden 177—178° uncorrigirt.)

Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sie sich nicht in grösseren Krystallen, sondern als eine lockre, krystallinische Masse aus, welche unterm Mikroskop als aus dichten Büscheln kleiner Nadeln bestehend erkannt wird.

Die lufttrockne Säure enthält ½ Mol. Krystallwasser. (Gefunden 6.12 pCt., berechnet 5.59 pCt.)

In Alkohol und Aether löst sich die Säure sehr leicht, in Chloroform fast gar nicht. Die Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid keine violette oder blaue, sondern nur eine etwas dunkler braune Färbung, als dem zugesetzten Eisenchlorid entspricht. Eine Fällung wird in der kalt gesättigten wässrigen Lösung der freien Säure durch Eisenchlorid nicht hervorgerufen; die Lösungen ihrer Salze aber geben mit diesem Reagens einen rothbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiv dunkelbrauner Farbe löst.

Das Calciumsalz ist leicht löslich und krystallisirt gut in derben, durchsichtigen Krystallen, die meistens zu Krusten vereinigt sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Aus seiner Lösung wird durch Ammoniak kein basisches Salz gefällt.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zerfällt die Säure in Kohlensäure und in auch bei — 20° flüssig bleibendes Metakresol.

Die zweite der oben beschriebenen Sulfamintoluylsäuren liefert in der Kalischmelze die bisher nicht bekannte Parahomometaoxybenzoësäure. Diese ist in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze aber noch erheblich leichter löslich, als die vorige Säure. In Alkohol und Aether löst sie sich ebenfalls sehr leicht, in Chloroform nur sehr wenig.

Beim Erkalten ihrer wässrigen Lösung krystallisirt die Säure sehr gut in ziemlich grossen, durchsichtigen Prismen.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 172°.

Die Säure lässt sich ohne Zersetzung in Nadeln sublimiren, ist auch mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Mit der neutralen Lösung ihres Ammoniaksalzes giebt Chlorbaryum auch auf Zusatz von Ammoniak keine Fällung. Eisenchlorid giebt einen hellbraunen Niederschlag, der erst in viel heissem Wasser löslich ist, auch in überschüssigem Eisenchlorid sich nur sehr wenig, und zwar ohne dunklere Färbung, auflöst. (Derselbe Niederschlag entsteht auch in der kalt gesättigten wässrigen Lösung der freien Säure.)

Salpetersaures Blei verursacht nur eine geringe Trübung, basisch essigsaures Blei einen starken, krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist.

Das Kupfer- und das Silbersalz sind ziemlich leicht löslich, so dass sie nur bei grosser Concentration der Lösungen allmählich krystallinisch gefällt werden. Das Kupfersalz krystallisirt in Rosetten hell blaugrüner, rhombischer Blättchen.

Durch stundenlanges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 210—220° wird die Säure nicht angegriffen.

Die Parahomometaoxybenzoësäure ist die siebente Oxytoluylsäure. Mit ihr sind jetzt alle diejenigen Oxytoluylsäuren bekannt, welche sich von den von mir dargestellten vier Xylenolen ableiten, während von den überhaupt theoretisch möglichen Oxytoluylsäuren noch drei fehlen.

Von jeder der beiden beschriebenen Sulfamintoluylsäuren wurde ein Theil durch Erwärmen ihrer schwach alkalischen Lösung mit der allmählich zugesetzten doppelten Menge gelösten Kaliumpermanganats weiter oxydirt.

Das auf ein kleines Volumen eingedampfte, farblose Filtrat schied, in beiden Fällen übereinstimmend, nach Zusatz überschüssiger Salzsäure beim Erkalten eine aus langen, feinen Nadeln bestehende, weisse Krystallmasse aus. Dieselbe bestand aus saurem sulfaminphtalsaurem Kalium mit einem kleinen Rest der betreffenden Sulfamintoluylsäure, von welchem jenes in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht lösliche saure Salz durch Behandlung mit Aether leicht befreit werden konnte.

Ich habe die freie Sulfaminphtalsäure nicht dargestellt, sondern ihr einmal umkrystallisirtes saures Kaliumsalz direkt mit Kaliumhydroxyd geschmolzen.

Nach Beendigung der lebhaften Ammoniakentwicklung wurde die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die vom Aether aufgenommene Oxyphtalsäure war in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig leicht löslich. Sehr leicht löste sie sich auch in Alkohol und Aether, war dagegen in Benzol und Petroleumäther fast unlöslich, so dass sie durch diese aus ihrer ätherischen Lösung gefällt wurde. Aus ihrer wässrigen Lösung wurde die Säure beim Verdunsten in sternförmigen Gruppen lang zugespitzter Prismen erhalten.

Die direkt ganz farblos erhaltene Säure schmolz ohne weitere Reinigung zwischen 177 und 180°. Sie ging bei dieser Temperatur in ein bei ungefähr 165° schmelzendes Anhydrid über, welches sich in federförmig vereinigten Nadeln sublimiren liess.

Der wässrigen Lösung der Oxyphtalsäure wurde durch Eisenchlorid nicht eine rothe oder violette, sondern nur eine mässig intensive, röthlich gelbe, in der Hitze beständige Färbung ertheilt.

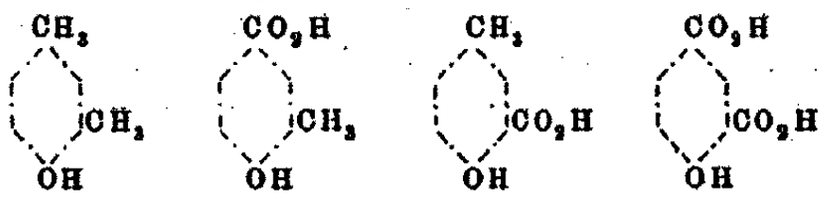
Die Lösung des gut krystallisirenden Ammoniaksalzes gab mit salpetersaurem Silber ein schwer lösliches, kleine Nadeln bildendes Silbersalz, mit neutralem essigsauren Blei — ebenso wie die kalt gesättigte Lösung der freien Säure — einen weissen, amorphen Niederschlag.

Quecksilberchlorid fällte diese Lösung der freien Säure nicht, während salpetersaures Quecksilberoxyd einen voluminösen, fast ganz unlöslichen Niederschlag gab.

Beim Erhitzen mit Resorcin auf 200° gab die Säure sehr schön die Oxyfluoresceïnreaktion.

Sie ist nach alledem zweifellos identisch mit der einzigen bisher bekannten, von Baeyer dargestellten Oxyorthophtalsäure, für welche bereits Schall (XII, 834) die Stellung 1, 2, 4 nachwies, die jetzt durch die Ableitung von der Orthoxylolschwefelsäure eine weitere Bestätigung erfährt.

Die hier indirekt aus dieser Orthoxylolschwefelsäure erhaltenen, als Oxydationsprodukte des Orthoxylenols zu betrachtenden Oxysäuren stehen zu diesem in der aus folgender Zusammenstellung ersichtlichen Weise in Zusammenhang:



Orthoxylenol. Metahomoparaoxybenzoësäure. Parahomometaoxybenzoësäure. Oxyorthophtalsäure.

---

10. Oscar Jacobsen: Oxymesitylensäure aus Xylol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Die durch Oxydation des Mesitols in der Kalischmelze entstehende Oxymesitylensäure habe ich daran als die Orthooxymesitylensäure erkannt, dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Kohlensäure und das flüssige (1, 3, 4) Metaxylenol gespalten wird. (XI, 2052.)

Dasselbe Xylenol entsteht auch aus der Oxymesitylensäure durch Einwirkung des geschmolzenen Kaliumhydroxyds in sehr hoher Temperatur. Erhitzt man die Säure mit etwa dem vier- bis fünffachen Gewicht Kaliumhydroxyd schnell auf eine so hohe Temperatur, dass sich die Schmelze in zwei Schichten theilt, so besteht die obere dieser Schichten aus der Kaliumverbindung des flüssigen Metaxylenols.

Es findet also in sehr hoher Temperatur wirklich der Vorgang statt, durch dessen Annahme Fittig und Hoogewerff die Entstehung des für ein festes Xylenol gehaltenen Mesitols zu erklären versuchten.

Ich habe, — in der schwachen Hoffnung, endlich einmal einer „Atomverschiebung“ bei der Kalischmelzung zu begegnen, das auf die angegebene Weise bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur

entstandene α-Metaxylenol eingehend untersucht, aber nicht die geringste Verunreinigung mit andern Xylenolen darin entdeckt, sondern das Xylenol ebenso vollständig rein gefunden, wie dasjenige, welches bei 200° durch Salzsäure aus Oxymesitylensäure erhalten wird.

Ueber die nahe Beziehung dieser Oxymesitylensäure zum flüssigen Metaxylenol kann jedenfalls kein Zweifel bestehen. Es liegt indess eine Angabe vor, welche mit derselben in Widerspruch zu stehen scheint und deshalb der Aufklärung bedarf. Wroblewsky nämlich erhielt durch die Kolbe'sche Reaktion aus flüssigem Xylenol, welches zweifellos zum weitaus grössten Theil aus dem α-Metaxylenol bestand, seine mit der Oxymesitylensäure isomere, bei 155° (statt 179°) schmelzende und auch in ihren Salzen von jener Säure durchaus abweichende „Xyletinsäure“ [1]). Eine mit Eisenchlorid sich blau oder violett färbende Phenolsäure, welche nach jener Reaktion aus dem flüssigen Metaxylenol entsteht, kann aber bei der Constitution des letzteren keine andre als die Orthoxymesitylensäure sein.

Ich habe nun flüssiges Metaxylenol in bekannter Weise mit Natrium und Kohlensäure behandelt und gefunden, dass in der That jene Oxymesitylensäure sich bildet. Wenn das flüssige Metaxylenol ganz rein war, so ist auch die Oxymesitylensäure von vornherein durch keine Spur einer andern Säure verunreinigt, andernfalls muss sie durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes gereinigt werden. In den Mutterlaugen bleibt dann in geringer Menge das Baryumsalz einer niedriger schmelzenden Säure. Ich werde diese vermuthliche Oxyxylylsäure später näher untersuchen; vorläufig habe ich mich durch Spaltung derselben mittelst Salzsäure bei 200° überzeugt, dass sich dieselbe nicht von dem α-Metaxylenol, sondern von einem festen Xylenol ableitet.

Die Ausbeute an Oxymesitylensäure aus dem flüssigen Metaxylenol ist eine ganz vorzügliche, namentlich wenn man durch Zusatz eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs das zu baldige Erstarren der Masse verhütet. Da ausserdem die Reindarstellung jenes Xylenols durchaus nicht erforderlich ist, sondern die Oxymesitylensäure durch Krystallisation ihres Baryumsalzes von den aus festen Xylenolen stammenden Nebenprodukten sehr leicht vollständig befreit und deshalb das flüssige Rohxylenol als Ausgangsmaterial verwendet werden kann, so ist diese Methode zur Darstellung grösserer Mengen Orthoxymesitylensäure weitaus die empfehlenswertheste.

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1868, S. 238.

11. O. Hesse: Zur Kenntniss der Chinaalkaloïde.

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

Vor mehreren Jahren beobachtete ich bei der Darstellung von Cinchonidinsulfat eine besondere Krystallisation, welche sich bei der näheren Untersuchung als das Sulfat eines dem Cinchonidin äusserst ähnlichen Alkaloïds erwies. Ich habe hierauf dieses Alkaloïd in diesen Berichten IX, 2152 kurz beschrieben, seitdem diesem Gegenstand bei der betreffenden Fabrikation ununterbrochen meine Aufmerksamkeit geschenkt und endlich die hierbei gemachten Beobachtungen, soweit dieselben von allgemeinem Interesse sind, in Liebig's Ann. 205, 194 mitgetheilt. Dass beide Alkaloïde, die hier in Betracht kommen und welche zu meiner Untersuchung dienten, mittelst Weinsäure gereinigt waren, darf insofern als bestimmt vorausgesetzt werden, als ich bekanntlich diese Säure wiederholt zur Entscheidung dieser Frage über die Individualität einiger von anderer Seite als besondere Chinaalkaloïde beschriebenen Substanzen wie z. B. des Cinchonidins von Wittstein heranzog. Es wird daher, weil diese Reinigung der betreffenden Alkaloïde thatsächlich vorgenommen wurde, auch die Behauptung des Hrn. Claus, nach welcher Cinchonidin und Homocinchonidin derselbe Körper im Zustand verschiedener Reinheit sei, auf die von mir untersuchten Alkaloïde: Cinchonidin und Homocinchonidin keine Anwendung finden können.

Ausser dieser Behauptung haben in den betreffenden Mittheilungen von Claus und Genossen [1]) noch andere Unklarheiten Platz genommen, so dass ich nicht umhin kann einige Worte diesen Mittheilungen beizufügen.

Bekanntlich unterscheide ich zwischen Cinchonidin und Homocinchonidin. Beide Alkaloïde sind nach der gleichen Formel, $C_{19}H_{22}N_2O$, zusammengesetzt und geben bei einer gewissen, jedoch gleichen Concentration der betreffenden Lösungen gleich zusammengesetzte, neutrale Sulfate von verschiedenem Aussehen und Verhalten.

Das erstere Alkaloïd wurde bis vor wenigen Jahren im Handel fast allgemein Chinidin genannt, unter welchem Namen es bisweilen jetzt noch erhältlich ist. Es krystallisirt in Blättchen oder kurzen Prismen, welche bei 199—200° C. schmelzen. Sein neutrales Sulfat (mit $6H_2O$) löst sich bei 22° C. in 67 Th. Wasser, sehr leicht aber in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in stark glänzenden Prismen (I), oder in feineren, weniger glänzenden Nadeln, (II), je nach den obwaltenden Verhältnissen. Diese Verhältnisse sind sowohl von der relativen wie auch von der absoluten Menge

[1]) Diese Berichte XIII, 2184—2196.

der gelösten Substanz bedingt, also nicht allein mit der Concentration der Lösung gegeben. Bei Anwendung von z. B. 0.5 g Substanz [$(C_{19}H_{22}N_2O)_2$, $SO_4H_2 + 6H_2O$] und 25 g heissem Wasser wird eine Lösung erhalten, welche nach dem Erkalten im Laufe von 24 Stunden nur Krystalle der Form I abscheidet, während bei Anwendung von nur 12½ g Wasser vorzugsweise die Form II resultirt. Wird dagegen 0.5 kg Sulfat auf 12½ kg Wasser angewandt, so erhält man nur Krystalle der Form. In dieser Form I stellt das Sulfat nach dem Trocknen an der Luft eine aus isolirten Krystallen bestehende Masse dar, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Chininsulfat hat.

Wird in den beiden erwähnten Krystallisationsversuchen, bei welchen nur die Form I erhalten wurde, die betreffende Mutterlauge langsam verdunstet oder wird, wie angeführt, gleich vom Anfang an eine stärkere Concentration gewählt, so kann der Fall eintreten, dass nur noch Krystalle der Form II erhalten werden.

Löst man aber diese Krystallmasse von Neuem in der vorgeschriebenen Menge heissen Wassers, so erhält man wieder Krystalle der Form I. Verbindet man mit diesen Versuchen die Schmelzpunktsbestimmung des freien Alkaloïds, so kann man sich leicht davon überzeugen, dass bei dem Uebergang des Sulfats aus der einen Form in die andere eine Modification des Alkaloïds nicht statthat.

Homocinchonidin. Dasselbe trifft man im deutschen Handel meist unter dem Namen „Cinchonidin purum“ an. Es schmilzt bei 205—206° C., dreht in saurer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes schwächer nach links als das vorige Alkaloïd und liefert ein neutrales Sulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2SO_4H_2 + 6H_2O$, welches sich bei 22° C. in 69 Th. Wasser löst. Dieses Sulfat krystallisirt ebenfalls in zwei Formen, nämlich in a) mattweissen, ziemlich gut ausgebildeten Prismen und in b) zarten, weissen Nadeln.

Unter ganz denselben Verhältnissen, unter welchen das Cinchonidinsulfat ein Präparat giebt, das bezüglich der Form die grösste Aehnlichkeit mit Chininsulfat hat, liefert dagegen das Homocinchonidinsulfat eine dichte, zusammenhängende Masse, in welcher die einzelnen Krystalle kaum zu erkennen sind und welche keine Aehnlichkeit mit Chininsulfat besitzt.

Bei der Beurtheilung dieser beiden Sulfate wird nun, wenn dieselben frei von anderen Alkaloïden sind, die obige Krystallisationsprobe (0.5 g Substanz auf 25 g Wasser) zu entscheiden haben. Sind andere Chinaalkaloïde zugegen, so wird indess folgendes eintreten können.

Erstens wird das Cinchonidinsulfat in der Form II krystallisiren, wenn gewisse Mengen Cinchonidin vorhanden sind. Letzteres erhöht den Schmelzpunkt des Alkaloïds auf 209° und mehr. Unter-

wirft man aber das vermeintliche Alkaloïd einer Reinigung mittelst Weinsäure, so zerfällt es dabei in eine bei 199—200° schmelzende Partie, d. i. reines Cinchonidin, und eine bedeutend höher schmelzende, welche vorzugsweise aus Cinchonin besteht.

Zweitens wird das Homocinchonidinsulfat in der Form I krystallisiren, wenn Chinin zugegen ist.

Es ist klar, dass die exakte Beurtheilung dieses Gegenstandes ohne Berücksichtigung dieser Eigenthümlichkeiten auf ganz besondere Schwierigkeiten stösst, die um so grösser sein werden für den, der diese Alkaloïde im Kleinen und vielleicht auch nur vorübergehend beobachten kann. Unter diesen Umständen finde ich es auch begreiflich, dass Hr. Claus bei seiner Untersuchung dieses Gegenstandes, trotz vieler Mühe und Zeit, die derselbe darauf verwendet hat, zu einer definitiven Erledigung seiner sich gestellten Aufgabe (welche die Constatirung der Verschiedenheit oder Identität von Cinchonidin und Homocinchonidin bezweckt) noch nicht gelangt ist.

Was die fernere Behauptung des Hrn. Claus betrifft, dass das von Zimmer bezogene „reine Cinchonidin“ evident nach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt sei, so muss daran erinnert werden, dass dasselbe nach Kerner identisch mit Homocinchonidin und daher ebenfalls nach $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzt ist. Nach meinen bezüglichen Erfahrungen erhält man dieses „Cinchonidin“ wirklich rein, wenn man es an Salpetersäure bindet, das erhaltene Nitrat aus Wasser umkrystallisirt und endlich das mit Ammoniak abgeschiedene Alkaloïd aus Alkohol krystallisiren lässt.

Wird endlich noch angeführt, dass die neutralen Salze des bei 199—200° schmelzenden Cinchonidins die Temperatur des siedenden Anilins auf die Dauer von 6 Stunden nicht vertragen, ohne dass sich das Alkaloïd zersetzt, so ergeben sich jetzt an der Hand dieser Erörterungen folgende Schlüsse:

1) Das von Claus untersuchte, von Buchler gelieferte Homocinchonidin bestand im wesentlichen aus Cinchonidin;

2) das von Claus und Bock untersuchte, von Bock und Bätcke analysirte Homocinchonidin war im wesentlichen Cinchonidin;

3) Das von Claus und Dannenbaum untersuchte Cinchonidin war Homocinchonidin;

4) das Phenylhomocinchonidin von Claus und Bätcke ist wahrscheinlich weder Phenylhomocinchonidin noch Phenylcinchonidin.

Feuerbach, 1. Januar 1881.

12. C. Böttinger: Ueber eine Bildungsweise des Pyrrols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

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

Nachdem es mir gelungen war, die Brenztraubensäure in einen Abkömmling des Picolins, die Uvitoninsäure umzuwandeln, richtete sich meine Aufmerksamkeit auf die Reaktionsprodukte der Glyoxylsäure und des Ammoniaks. Amidoglyoxylsaures Ammonium, amidoglyoxylsaures Calcium, ein Farbstoff[1]) und ein Condensationsprodukt des amidoglyoxylsauren Ammoniums finden sich in meiner Abhandlung „Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure“[2]) beschrieben.

Wird amidoglyoxylsaures Calcium erhitzt, so entweichen Ammoniak, carbaminsaures Ammonium und eine Base von den Eigenschaften des Pyrrols. Diese Base gewinnt man aber in reichlicherer Menge, wenn man ein Gemisch von Natronkalk und dem Kalksalz des Condensationsproduktes des amidoglyoxylsauren Ammoniums der trocknen Destillation unterwirft. Neben wenig Ammoniak und Wasser geht die Base als bräunlich gefärbte, in Wasser unlösliche, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit über. Die Base ist sehr flüchtig, ihre ätherische Lösung entwickelt sie beim Erwärmen in so reichlicher Menge, dass ein genäherter, mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn intensiv geröthet wird. Der Geruch der Base erinnert vielleicht an den des Chloroforms und an den der Pyridinbasen. Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, aber diese Lösungen färben sich sofort rothbraun und scheiden beim Erhitzen rothe, harzige Massen aus. Die Base wird von Eisenchlorid, bichromsaurem Kalium, Platinchlorid sofort oxydirt.

Die Schwierigkeit, Glyoxylsäure schnell in grösserer Quantität herzustellen, ist Ursache, dass ich diese unfertige Arbeit veröffentliche.

München, 31. December 1880.

---

13. B. Brauner und J. I. Watts: Ueber die specifischen Volumina der Oxyde.

(Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung am 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Wir geben in dem Folgenden eine Zusammenstellung der specifischen Volumina der höheren Oxyde mit einer Anzahl Sauerstoffatome, die den Gruppen des periodischen Systems entspricht. Aehnliche

---

[1]) Die wässrige Lösung des Farbstoffs besitzt ein Absorptionsspectrum, welches dem des Fuchsins ähnelt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 198, 218.

Zusammenstellungen wurden schon früher von Kremers [1]), besonders aber von Mendelejeff in seinen berühmten Abhandlungen [2]) so wie in seinen russischen „Grundzügen der Chemie“ (Vol. II., S. 857) veröffentlicht. Seine daselbst citirten Abhandlungen aus den Jahren 1858 und 1865, welche in der russischen „Zeitschrift für Bergwesen“ veröffentlicht wurden, haben wir indessen nicht zu Gesicht bekommen. Die Dichtebestimmungen einiger Oxyde haben wir nach einer sehr genauen Methode ausgeführt, welche früher [3]) von dem Einen von uns benutzt wurde.

Lithiumoxyd wurde durch Einwirkung von Kohle auf reines Lithiumcarbonat dargestellt. Es wurde analysirt und die Dichte der platinhaltigen Verunreinigung in Abzug gebracht. Das specifische Gewicht berechnet sich bei 15° C. im Mittel zu 2.102, das specifische Volum $\frac{1}{2}Li_2O = 7.1$.

Uranoxyd wurde durch Erhitzen des Nitrats auf 280° oder des Uranoxydhydrats dargestellt.

I = 5.26, II = 5.02, Mittel 5.14 bei 15° C., spec. Vol. = 56.

Zur Verständniss der Tafel sei angeführt, dass die Zahlen sich auf 1 Atom des Metalls im Oxyd beziehen, um untereinander vergleichbare Zahlenwerthe zu erhalten. Viele Zahlen sind den neuesten exakten Bestimmungen der Herren Nilson und Pettersson [4]) entnommen, doch fallen dieselben, wie diese Forscher selbst bemerken, etwas niedriger aus als die älteren Bestimmungen entnommenen. Ueberhaupt geben wir nur abgerundete Zahlenwerthe, da das verschiedene Versuchsmaterial keine grössere Uebereinstimmung zu erwarten erlaubt, und haben wir die Gruppe VIII. ausgelassen, da die Dichte keines derselben entsprechenden Oxydes RO_4 bekannt ist.

Ein Blick auf die Tafel zeigt, dass das specifische Volum der Oxyde sowohl in den horizontalen Reihen als auch in den verticalen Gruppen mit steigendem Atomgewicht in der Regel wächst. Besonders scharf tritt hier der Unterschied zwischen den „paaren“ und „unpaaren“ Reihen hervor. Einige von den „typischen“ Elementen, besonders Li, Be, Na, Mg können als Repräsentanten beider Gruppenabtheilungen angesehen werden. Das specifische Volum solcher Oxyde, wo es nicht bekannt ist, lässt sich aus den benachbarten Zahlen annähernd berechnen.

Von den bekannten Oxyden hat das Lithiumoxyd bei geringstem Atomgewicht des Metalls auch das kleinste specifische Volum, hin-

[1]) Pogg. Ann. 130, 77.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 143. — Chem. News XL, 255; XLI, 49.
[3]) Thorpe u. Watts, Journ. Chem. Soc. 1880, February.
[4]) Diese Berichte XIII, 1451.

(Tafel I.) Specifische Volumina der höheren Oxyde.

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reihe	$\frac{1}{2}R_2O$	$\frac{1}{2}R_2O_2$	$\frac{1}{2}R_2O_3$	$\frac{1}{2}R_2O_4$	$\frac{1}{2}R_2O_5$	$\frac{1}{2}R_2O_6$	$\frac{1}{2}R_2O_7$
1.	H 9.8	—	—	—	—	—	—
2.	7 Li 7	8 Be 8	19 B	46 C	N	O	F
3.	11 Na 11	12 Mg 12	Al 13	Si 23	P 30	S 41	Cl
4.	17 K	18 Ca	18 Sc	20 Ti	26 V	37 Cr	Mn
5.	Cu 12	Zn 14	Ga (17)	(23)	As 31	Se	Br
6.	(21) Rb	22 Sr	23 Y	25 Zr	30 Nb	33 Mo	—
7.	Ag 14	Cd 16	In 19	Sn 22	Sb 42	Te	J
8.	(25) Cs	28 Ba	25 La	26 Ce	—	—	—
9.	—	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	—	—	31 Ta	37 W	—
11.	Au (18)	Hg 19	Tl (23)	Pb 27	Bi 42	? Ng [1]	—
12.	—	—	—	27 Th	—	56 U	—

[1]) Diese Stellung könnte möglicherweise das Norwegium mit dem Atomgewicht 214 und Atomvolum 22.5 einnehmen.

gegen das Uranoxyd UO_3 das grösste bei schwerstem Atom des Metalls.

Ein auffallender Zuwachs an Volum zeigt sich bei dem Antimon- und Wismuthpentoxyd. Es ist jedoch zu bemerken, dass das Sb_2O_5 in zwei Modificationen bekannt zu sein scheint, von denen die eine das specifische Gewicht = 6.525 (Boullay) und die andere = 3.779 (Playfair u. Soule)[1]) besitzt. Das specifische Volum ist demnach 25 oder 42. Möglicherweise werden auch bei anderen Oxyden solche zwei Modificationen existiren, z. B. beim Wismuth oder Uran, solche mit einem Volum ca. 30. Andere von den angeführten Zahlen sind noch unsicher. Für BaO z. B. ergiebt sich aus den Angaben für das specifische Gewicht das Volum 28.1 bis 38.3. Es lässt sich ein Baryumoxyd mit dem Volum 24 und dem specifischen Gewicht 6.4 erwarten.

Einige interessante Regelmässigkeiten ergeben sich ferner, wenn wir berechnen, welches Volum ein Atom Sauerstoff in den verschiedenen Oxyden einnimmt. Wir setzen der Einfachheit halber voraus, dass das Metall selbst bei der Vereinigung mit Sauerstoff sein Volum nicht ändert, und subtrahiren von dem specifischen Volum des Oxyds dasjenige des Metalls. Die letzteren Werthe sind dem Werke „*Die Modernen Theorien der Chemie*“ von Lothar Meyer, IV. Aufl., p. 141 entnommen.

Die folgende Tafel II. enthält die entsprechenden Zahlen, indem die Elemente wieder nach dem periodischen System geordnet sind:

Man ersieht hieraus folgende Regelmässigkeiten:

1) In starken Basen nimmt der Sauerstoff ein negatives Volum ein (tritt Condensation ein).
2) In den Oxyden der Schwermetalle und „Metalloide“ ist das Volum des Sauerstoffs positiv (tritt Addition ein).
3) Die Metalle der Erden vereinigen sich mit Sauerstoff ohne bedeutende Aenderung ihres Volums, und deshalb bilden die Erden einen Uebergang von den Basen zu den Säuren.

In Bezug auf eine Reihe interessanter Betrachtungen über die specifischen Volumina müssen wir auf Mendelejeff's „Grundzüge der Chemie“ (Vol. II., 856—859) verweisen. Es sei hier nur noch folgendes hervorgehoben:

Je stärker „elektropositiv“ die Base ist, die ein Element mit Sauerstoff bildet, desto grösser ist der negative Werth für das Volum des Sauerstoffs. Es lässt sich deshalb voraussetzen, dass das negative Maximum bei Caesium erreicht werden wird. Umgekehrt werden wieder wahrscheinlich in der Nähe des Fluors Maxima der positiven Werthe auftreten.

---

[1]) Clarke, *The Constants of Nature I. Diesem Werke sind auch die anderen* Angaben entnommen.

(Tafel II.) Volum eines Atoms Sauerstoff in den Oxyden.

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reihe	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_4	R_2O_5	R_2O_6	R_2O_7
1.	H	—	—	—	—	—	—
2.	−9.8 Li	+2.7 Ce	+8 B	+21.2 C	N	O	F
3.	Na −25.2	Mg −1.8	Al +1.4	Si +5.7	P +6.6	S +8.3	—
4.	−55.4 K	−7.2 Ca	(−0.7) Sc	(+3) Ti	+6.6 V	+9.3 Cr	—
5.	Cu +10.4	Zn +5.1	Ga (+2.9)	(+5)	As +7.0	Se	—
6.	(−70) Rb	−12.9 Sr	(−0.7) Y	+0.8 Zr	+6.6 Nb	+7.2 Mo	—
7.	Ag +7.6	Cd +5.5	In +2.5	Sn +3.2	Sb +9.5	Te	—
8.	(−84) Cs	−8.5 Ba	+1.7 La	+2.2 Ce	—	—	—
9.	—	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	—	—	+4.8 Ta	+9.1 W	—
11.	Au (+5)	Hg +4.7	Tl (+4)	Pb +3.7	Bi +8.4	—	—
12.	—	—	—	−1.8 Th	—	U +14.3	—

Elemente mit grösstem Atomvolum zeigen die grössten negativen Werthe, diejenigen mit kleinstem Atomvolum ein grosses positives Volum des Sauerstoffs. Das kleinste Volum besitzt der Kohlenstoff, nämlich 3.6, das Volum des Sauerstoffs in der verdichteten Kohlensäure (0.95 = Dichte bei 0°) beträgt + 21.2.

Hieraus sieht man, dass die Grösse des Atomvolums des Sauerstoffs in den Oxyden bis zu einem gewissen Grade als ein Maass der Affinität der Metalle zum Sauerstoff angesehen werden kann.

Wie in den horizontalen Reihen des periodischen Systems der elektronegative Charakter mit dem Atomgewicht wächst, ebenso ändert sich das Volum des Sauerstoffs von negativen zu positiven Werthen. Das Umgekehrte scheint wieder in den vertikalen Gruppen, wenigstens bei den „paaren“ Elementen der Fall zu sein. In dieser Beziehung können weitere Untersuchungen der Metalle und ihrer Oxyde von grossem Werthe sein.

Zum Schlusse sagen wir Herrn M. M. Pattisson Muir, Cains' College, Cambridge, unseren Dank für die Freundlichkeit, mit der er uns reines Wismuthpentoxyd zur Dichtebestimmung überlassen hat.

Owens College, Manchester, 20. December 1880.

---

14. Bohuslav Brauner: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

(Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung am 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Die Frage nach dem Atomgewicht des Berylliums[1]) beschäftigt bekanntlich noch einige Chemiker, obwohl Hr. Nilson[2]) dieselbe als vollständig gelöst ansieht, und zwar zu Gunsten des dreiwerthigen Berylliums.

Ich hatte vor mehr als zwei Jahren[3]) die Vermuthung ausgesprochen, dass das zweiwerthige Beryllium den 11 Elementen mit kleinem Atomgewicht zuzuzählen sei, welche bei gewöhnlicher Temperatur von dem Dulong-Petit'schen Gesetze mehr oder weniger abweichen, nämlich: B, C, Mg, Al, Si, P, S und H, O, N, F (in festen Verbindungen).

Die neuesten ausführlichen und werthvollen Untersuchungen der Herren Nilson und Pettersson[4]) behandeln 1) die Veränderung der specifischen Wärme des Berylliums, 2) die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen der Erdmetalle.

---

[1]) Diese Berichte XI, 881, 576, 906.
[2]) Diese Berichte XIII, 2085.
[3]) Diese Berichte XI, 872.
[4]) Diese Berichte XIII, 1451.

Der erste Theil wurde neuerdings von Hrn. Prof. Lothar Meyer[1]) ausführlich behandelt.

Aus dem zweiten Theile schliessen die schwedischen Gelehrten, dass für die physikalischen Eigenschaften der Beryllerde, wenn dieselbe als BeO angenommen würde, sich Werthe ergeben, „welche in dem ganzen Bereich der Chemie vereinzelt und ohne Beispiel stehen".

Da sich diese Frage als eine Lebensfrage des „periodischen Systems" herausstellt, und deshalb ein allgemeineres Interesse erregt, so erlaube ich mir in den folgenden Zeilen einige Bemerkungen dazu zu machen.

1) Wird die Beryllerde als BeO angenommen, so ist ihr Molekularvolumen = 8.3. Dieser Werth findet aber in der Zusammenstellung der Oxyde nach dem periodischen Gesetze (siehe Taf. I. der vorigen Abhandlung), da wo ein zweiwerthiges Beryllium steht, seinen schönsten Platz. Denn als Uebergang vom Lithium zum Bor steht das Beryllium, und Aehnliches ist in den verticalen Gruppen der Fall:

I.	II.	III.
Li 7	Be 8	B 11
Na 11	Mg 12	Al 13
K 17	Ca 18	Sc 18.

Kommt aber das Volum von $\frac{1}{2}BeO = \frac{1}{2}Be_2O_3 = 12.5$ demjenigen von $\frac{1}{2}Al_2O_3 = 13$ nahe, so sehen wir auch, dass das Volum des zweiwerthig gedachten Lithiums, $2 \times 7 = 14$, dem des $MgO = 12$ sehr nahe steht. Dies findet aber auch beim Bor und Silicium statt, denn $\frac{2}{3}B_2O_3 = 25.3$ und $SiO_2 = 23$, wird durch die aus dem periodischen Gesetze folgende Gleichung erklärt:

$$Li : Mg = Be : Al = B : Si.$$

Betrachten wir die Zahlen, welche das Volum des Sauerstoffs in den Oxyden ausdrücken, (Taf. II. vorige Abh.) so findet die Beryllerde + 2.7 wieder ihren berechtigten Platz zwischen $Li = -9.8$ und $B = +8$. Ferner sieht man, dass die Beryllerde in der Gruppe der alkalischen Erden als schwächste Basis fungirt:

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
+ 2.7	−1.8	−7.2	−12.9	−8.5.

3) Betrachten wir die specifischen Volumina der wasserfreien Sulfate der ersten drei Gruppen, so wird die Stellung des Berylliums als II −2 wiederum bestätigt. Die spec. Volumina sind auf 1 Atom Schwefel im Molekül bezogen, damit die Zahlen besser vergleichbar werden:

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1780.

	I.	II.	III.
2.	Li 49.9[1])	Be 48.0	B —
3.	Na 54.6	Mg 44.3	Al 42.2
4.	K 67.0	Ca 46.6	Se 48.8
5.	Rb 73.3	45.6 Zn	— Ga
6.	—	Sr 47.1	Y 59.6
7.	76.3 Ag	66.2 Cd[2])	49.9 Zn
8.	Cs 88.1	Ba 51.8	La 52.4
	—	—	Yb 55.7

Würde das dreiwerthige Beryllium in der dritten Gruppe vor dem Aluminium stehen, so müsste das Volum seines Sulfats um einige Einheiten kleiner sein als 43, etwa 40. Indessen folgt aus der Gleichung: Li:Mg = Be:Al, dass die Volumina der Sulfate je zwei der Metalle nicht sehr abweichende Werthe besitzen werden, wie wir es bei den Oxyden gesehen haben.

Betrachten wir ferner die Molekularwärmen der Oxyde mit einer Anzahl Sauerstoffatome, welche der Nummer der Mendelejeff'schen Gruppen entspricht, indem wir die Zahlen auf ein Atom Metall im Oxyd beziehen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
2.	Li —	Be 6.2	B 8.3	C —	—	—
3.	—	Mg 9.8 Mg	Al 9.4 Al	11.5 Si	—	—
4.	—	Ca 10	Se 10.4	Ti 14.0	—	—
5.	15.6 Cu	10.1 Zn	9.8 Ga	—	—	—
6.	—	—	Y 11.6	Zr 13.3	—	Mo 19.1
7.	—	—	11.1 In	14.0 Sn	—	—
8.	—	—	La 12.2	Ce 15.0	—	—
9.	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	Yb 12.7	—	—	W 18.5
11.	—	11.2 Hg	—	—	—	—
12.	—	—	—	Th 14.5	—	—

[1]) Ich fand das spec. Gew. des Li_2SO_4 bei 15° zu 2.21.

[2]) Nach Thorpe und Watts aus $CdSO_4 + H_2O$ von mir berechnet.

Diese Zahlen beweisen, dass das sogenannte Neumann'sche Gesetz nur einen annähernden Ausdruck für die Beziehungen der specifischen Wärme zur Zusammensetzung bildet, und deshalb für die Lösung der vorliegenden Frage nicht „von so durchschlagender Wichtigkeit" ist, wie die HH. Nilson und Petterson annehmen.

Man kann im Gegentheil aus den genauen Untersuchungen derselben Forscher etwa den folgenden Satz ableiten: „Die Oxyde einer natürlichen Gruppe haben einander sehr nahe Molekularwärmen, welche aber mit dem Atomgewicht wachsen."

Auch hier sehen wir, dass die Molekularwärme der dreiwerthig gedachten Beryllerde derjenigen der Thonerde nahe kommt, denn

$\frac{2}{3}$ BeO = $\frac{1}{2}$ Be_2O_3 = 9.30; $\frac{1}{2}$ Al_2O_3 = 9.39;

aber auch $\frac{1}{3}$ B_2O_3 = 11.1 und SiO_2 = 11.5.

Diese Beziehungen finden wiederum ihren Ausdruck in der Gleichung: Be : Al = B : Si.

Mit der Thatsache, dass dem kleinen Molekularvolum auch eine kleine Molekularwärme entspricht, steht wohl auch diejenige in Einklang, dass die Elemente mit kleinem Atomgewicht und kleinem Atomvolum auch eine kleine Atomwärme besitzen.

Das Argument der Hrn. Nilson und Pettersson, dass kein metallisches Element bekannt sei, welches dem Doulong-Petit'schen Gesetze nicht folge, ist leider nicht sehr stichhaltig, denn der Unterschied zwischen Metallen und Nichtmetallen ist bekanntlich seit lange her ein blos conventioneller, und es ist vielleicht am besten als Nichtmetalle nur die 8 Elemente H, O, N, C, F, Cl, Br, J zu betrachten, wie Mendelejeff in seinen russischen „Grundzügen der Chemie" gethan hat, da sich die übrigen weit zweckmässiger im Zusammenhang mit den Metallen behandeln lassen.

5) Dieselbe Aenderung der Atomwärme zeigt der in den Oxyden enthaltene Sauerstoff:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
2.	—	2.4 Be	2.6 B	—	—	—
3.	—	Mg 3.8	Al 2.6	Si 2.8	—	—
4.	—	3.4 Ca	2.7 Se	3.8 Ti	—	—
5.	Cu 4.6	Zn 3.9	Ga 2.9	—	—	—
6.	—	—	3.5 Y	3.6 Zr	—	4.1 Mo
7.	—	—	Jn 3.1	Sn 3.8	—	—
8.	—	—	4.0 La	4.4 Ce	—	—
9.	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	Yb 4.2	—	—	4.1 W
11.	—	Hg 4.8	—	—	—	—
12.	—	—	—	4.0 Th	—	—

Obwohl das Versuchsmaterial noch unzureichend ist, so sieht man doch, dass die Atomwärme für Sauerstoff mit dem Atomgewicht wächst.

6) Aber auch die chemischen Reaktionen der Berylliumverbindungen, unter denen mehrere von den der übrigen zweiwerthigen Metalle bedeutend abweichen, finden ihre Erklärung in den folgenden Gleichungen:

a) Li:Be = Be:B
b) Li:Na = Be:Mg = B:Al
c) Li:Mg = Be:Al = B:Si.

Das Beryllium unterscheidet sich von den Metallen der zweiten Gruppe ebenso, wie sich das Lithium von den Alkalimetallen und das Bor von den Metallen der Gruppe III. unterscheidet. Ich will hier darauf nicht näher eingehen, da dieser Gegenstand von Mendelejeff in seinen Abhandlungen [1]), besonders aber in seinem vorzüglichen, hier im Westen leider noch sehr wenig bekannten Grundzügen der Chemie (II. Theil, S. 826) ausführlich behandelt worden ist. Alle diese Reaktionen lassen sich aber aus den obigen drei Gleichungen vollständig erklären.

Ebenso findet der Umstand, dass das Beryllium mit den Alkalimetallen Doppelfluoride bildet, seine Erklärung in dem schwach basischen Charakter der Beryllerde.

7) Auch die Flüchtigkeit des Chlorids $Be\,Cl_2$ lässt sich aus den Gleichungen b) und c) ableiten, ohne dass man nöthig habe für dasselbe die Formel $Be_2\,Cl_6$ anzunehmen.

8) Der Isomorphismus der Beryllerde mit der Thonerde ist von keiner Bedeutung, da auch das $Zn\,O$ und $Zr\,O_2$ in derselben Form krystallisiren. Andererseits zeigen auch die Salze von Li und Na, von B und Al ebenso wie die von Be und Mg keinen Isomorphismus.

Um das Gesagte kurz zu wiederholen, so folgt:

1) aus dem Molekularvolum der Beryllerde,
2) demjenigen ihres Sulfats,
3) der Molekularwärme der Erde,
4) der Atomwärme des darin enthaltenen Sauerstoffs,
5) aus dem chemischen Charakter des Berylliums mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass sein Atom $\overset{II}{Be} = 9.1$ und sein Oxyd BeO ist.

Die Zahlen, welche auf diese Formel bezogen sind, sind nicht, wie die HHrn. Nilson und Pettersson angeben, „im ganzen Bereich der Chemie vereinzelt und ohne Beispiel", sondern entsprechen auf das Genaueste der Stellung des zweiwerthigen Berylliums im

[1]) Ann. Chem. Suppl. 8. S. 165. — Chem. News XL, 303.

natürlichen System der Elemente. Ferner finden sie ihre Analogie in dem Elemente Lithium, und auch in chemischer Beziehung erweist sich das letztere Metall als das nächste Atomanalogon des Berylliums. Hieraus folgt, dass das Beryllium, ebenso wie 11 andere Elemente mit kleinem Atomgewicht eine Ausnahme von der Dulong-Petit'schen Regel bildet.

Owens College, Manchester, 20. December 1880.

15. Carl Cosiner: Ueber Derivate des β-Naphtylamins.

(Eingegangen am 29. December 1880; verl. in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. Pinner.)

Das in den folgenden Versuchen angewandte β-Naphtylamin war durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Naphtol bei höherer Temperatur erhalten worden[1]). Durch Auflösen in heisser verdünnter Salzsäure kann das so erhaltene Produkt von etwa beigemischtem β-Naphtol oder Dinaphtylamin, die sich beim Erkalten ausscheiden, befreit werden. Aus der Lösung durch Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt erhält man die Base leicht rein in Form von glänzenden Blättchen, die bei 112° schmelzen, auch sonst die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie die von Liebermann[2]) beschriebene Verbindung zeigen und somit mit derselben identisch sind.

Die von mir erhaltenen Derivate zeigen den entsprechenden α-Verbindungen gegenüber weder in Bezug auf Krystallform noch in Betreff der Höhe der Schmelztemperaturen einen specifischen Unterschied; sie krystallisiren bald in Form von Blättern, bald als Nadeln, und schmelzen theils bei höherer, theils bei niedrigerer Temperatur als die entsprechenden α-Verbindungen.

Formo-β-naphtalid.

Durch Digeriren des Naphtylamins mit Ameisensäureäther in concentrirter alkoholischer Lösung gewonnen, stellt es, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, kleine Blättchen dar, die sich an der Luft etwas röthen und bei 120° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	77.19	76.94 pCt.
H	5.26	5.44 -

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik Patent-Anmeld. 7007. K. Oehler Offenbach Patent-Anmeld. No. 14978.

[2]) C. Liebermann und Scheiding, Ann. Chem. Pharm. 188, 264.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Aether, schwierig in heissem Wasser.

Mit Alkali oder verdünnter Salzsäure erhitzt, zerfällt es leicht in seine Componenten.

Benzoyl-β-naphtalid.

Benzoylchorid wirkt auf geschmolzenes β-Naphtylamin unter starker Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die Reaktion, die bald erlahmt, wird durch weiteres Digeriren zu Ende geführt, das Produkt in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und wiederholt mit schwacher Sodalösung gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schliesslich kleine, strohgelbe Körnchen, die unter dem Mikroskop als Aggregate kleiner, sichelförmiger Nädelchen erscheinen, bei 141 bis 143° schmelzen und bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigten.

	Berechnet	Gefunden
C	82.59	82.37 pCt.
H	5.26	5.53 -

Das Amid ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem.

Heisses concentrirtes Alkali spaltet es in seine Componenten.

Bromacet-β-naphtalid.

Wird bei 132° schmelzendes Acetnaphtalid — durch zweitägiges Digeriren mit überschüssigem Eisessig leicht erhältlich — in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt, so scheiden sich aus der Lösung nach kurzer Zeit Nädelchen in reichlicher Menge aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 134—135° schmelzen und bei der Analyse sich als Monobrom-β-acetnaphtalid erwiesen.

	Berechnet	Gefunden
Br	30.30	30.00 pCt.

Brom-β-Naphtylamin.

Die Acetylgruppe wird durch heisse, concentrirte Kalilösung erst nach längerem Kochen abgespalten, und die Base scheidet sich als ölförmige, bald erstarrende Masse aus. Mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhält man sie in Form von kleinen, weissen, an der Luft sich schwach röthenden Nadeln, vom Schmelzpunkt 63°, deren Analyse die erwartete Zusammensetzung bestätigte.

	Theorie	Gefunden I	II
C	54.05	53.77	— pCt.
H	3.60	3.72	— "
Br	36.03	—	35.68 "

Das Brom-β-naphtylamin ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether, schwer in heissem Wasser. Es ist vollständig neutral und bindet keine Säuren, im Gegensatz zu dem Rother'schen α-Bromnaphtylamin[1]), welches noch das Verhalten einer Base zeigt.

β-Naphtylacetnaphtalid.

Wird ein Gemisch von Chloressigsäure und β-Naphtylamin — 1 Molekül Säure auf 3 Molekül Base — vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, so hinterbleibt ein darin unlöslicher Rückstand, der aus Alkohol in Form von hellgelben, glänzenden Blättchen krystallisirt, bei 170° schmilzt und bei der Analyse sich als das erwartete β-Naphtylacetnaphtalid $\begin{matrix}CH_2NHC_{10}H_7\\ \vdots\\ CONHC_{10}H_7\end{matrix}$ erwies.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	80.98	80.73 pCt.
H	5.51	5.69 "

β-Naphtylurethan.

Chlorkohlensaureäther wirkt auf trockenes β-Naphtylamin heftig ein. Nimmt man eine ätherische Lösung des letzteren, so scheidet sich das gebildete salzsaure β-Naphtylamin aus, und die abfiltrirte ätherische Lösung giebt beim Abdampfen des Aethers einen Rückstand, der mit heissem Alkohol aufgenommen aus dieser mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung beim Erkalten sich in Form von weissen, biegsamen Nadeln ausscheidet, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 73° schmolzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2$	Gefunden I	II
C	72.55	—	72.55 pCt.
H	6.04	6.09	6.36 "

Das Urethan ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in heissem Wasser. Durch concentrirte heisse Kalilösung oder durch

---

[1]) Rother. Diese Berichte IV, 850.

Ammoniak bei 180° wird es in Kohlensäure, Alkohol und β-Naphtylamin gespalten.

Mono-β-naphtylthioharnstoff.

Sulfocyanwasserstoffsaures Naphtylamin — durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit Rhodankalium in heisser wässriger Lösung erhalten — lagert sich beim längeren Erhitzen auf 100° in den metameren Thioharnstoff um. Derselbe erscheint, aus Alkohol umkrystallisirt, in Form von beinahe weissen, schönen, rhombischen Blättchen, die bei 180° schmelzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{11}	65.34	65.37	— pCt.
H_{10}	4.95	5.27	— -
N_2	13.86	—	— -
S	15.84	—	15.49 -

Der Thioharnstoff ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Von warmer verdünnter Salzsäure wird er nicht verändert.

Di-β-naphtylsulfoharnstoff.

Wird β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von wenig alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der klaren Flüssigkeit ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper aus, dessen Menge immer mehr zunimmt; zugleich beobachtet man eine starke Schwefelwasserstoffentwickelung.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmolz bei 193°.

Die Analyse ergab

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2S$	Gefunden	
C	74.82	76.52	—
H	4.87	5.00	—
N	8.53	—	—
S	9.75	—	9.43

Der Sulfoharnstoff ist in sämmtlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; am leichtesten wird er durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Durch alkoholisches Kali, in welchem er sich in der Wärme löst, wird er nur schwer und unvollständig entschwefelt.

β-Naphtylsenföl.

Di-β-naphtylthioharnstoff giebt, mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, das β-Naphtylsenföl, welches aus Alkohol umkrystallisirt, in Form von gelblich weissen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten wird Es schmilzt bei 62—63°.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
C_{11}	71.35	71.66	—
H_7	3.78	4.04	—
N	7.56	—	—
S	17.29	—	17.12

Das Senföl ist in heissem Alkohol und in Aether sehr leicht löslich.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, resp. Naphtylamin, erhält man leicht den Mono- resp. Di-β-naphtylthioharnstoff.

β-Naphtylsulfurethan.

Dasselbe wird durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf β-Naphtylsenföl bei 130° in Gestalt von gelblichen, concentrisch gruppirten Nadeln, Prismen oder rhombischen Blättchen erhalten und schmilzt in allen Fällen bei 96—97°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NSO$	Gefunden
C	67.53	67.33
H	5.62	5.84

Das Sulfurethan ist sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Benzol und Alkohol.

In wässriger Kali- oder Barytlösung löst es sich beim gelinden Erwärmen; durch Säuren wird es wieder unverändert ausgefällt.

Alkoholische ammoniakalische Silberlösung erzeugt einen weissen, käsigen Niederschlag in der alkoholischen Lösung des Sulfurethans; derselbe hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}AgONS$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	31.95	31.63 pCt.

Dies weist alles darauf hin, dass dem β-Naphtylsulfurethan, wie dem entsprechenden Phenylderivat[1]), die Constitution $CSH\begin{matrix}\diagup NC_{10}H_7\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ zukommt.

Mono-βnaphtylharnstoff.

Wird Harnstoff mit salzsaurem β-Naphtylamin einige Stunden auf 150° erhitzt, so lässt sich aus dem entstandenen Produkt durch heissen Alkohol ein Körper ausziehen, der aus heissem Wasser oder Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, in Form weisser, verfilzter Nadeln krystallisirt, die gegen 200° zu erweichen beginnen, aber erst bei ungefähr 287° schmelzen.

---

[1]) Liebermann, diese Berichte XIII, 688.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung als

β-Naphtylharnstoff $CO\begin{matrix}NH_2\\ NHC_{10}H_7\end{matrix}$

	Berechnet	Gefunden
C	70.96	71.03
H	5.37	5.75

Diese Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. —

16. Friedrich Carl: Zur Kenntniss der Isäthionsäure.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Während in der C_2-Gruppe nur eine Hydroxyalkylensulfonsäure, die bekannte Isäthionsäure, möglich ist, lassen sich in der C_3-Gruppe schon drei solche voraussetzen:

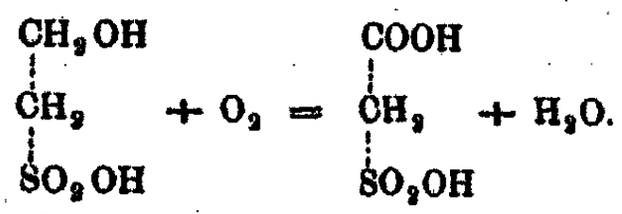
CH_2SO_2OH — CH_2 — CH_2OH $\qquad$ CH_3 — $CHSO_2OH$ — CH_2OH $\qquad$ CH_3 — $CHOH$ — CH_2SO_2OH.

Man sieht leicht, dass sich dieselben theils durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die beiden Propylalkohole, theils durch Addition von saurem schwefligsauren Salz zu den Propenoxyden wie zu Allylalkohol[1]), theils durch Einwirkung von neutralem schwefligsauren Salz auf Monohalogenhydrine der Propenglycole erhalten lassen. Die Constitution der betreffenden Produkte lässt sich eigentlich nur bei Anwendung der letzten Methode mit einiger Sicherheit vorausbestimmen, während bei Anwendung der anderen Methoden ja zwei Produkte entstehen können, deren Constitution erst zu ermitteln ist.

Ich habe nun gerade nach den beiden ersten Methoden einige Säuren dargestellt und da sich durch das Studium der Oxydationsvorgänge möglicherweise die Stellung der Sulfogruppe ermitteln lässt, so habe ich es meinerseits für zweckmässig gehalten, zunächst die Isäthionsäure selbst der Oxydation zu unterwerfen, um zu sehen, ob dabe die Kette aus zwei Kohlenstoffatomen und dem Schwefelatom erhalten bleibt, oder ob eine Sprengung derselben stattfindet.

Im ersteren Falle durfte man erwarten, dass sich nach folgender Gleichung Sulfoessigsäure bilden werde.

[1]) Versuche in dieser Richtung wurden bereits von Max Müller (diese Berichte VI, 1441) angestellt, jedoch ohne dass durch dieselben ein Aufschluss über die Constitution der betreffenden Verbindungen erzielt worden wäre.



Nachstehende Versuche zeigen, dass die Oxydation in dieser Weise verläuft.

Die zu diesen Versuchen verwendete Isäthionsäure war aus dem Einwirkungsprodukt von Schwefelsäureanhydrid auf absoluten Alkohol dargestellt und durch Ueberführung in das Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff gereinigt. Die auf dem Wasserbade abgedampfte und schliesslich über Schwefelsäure gestellte Säure erstarrte nach einiger Zeit zu einer strahlig krystallinischen, äusserst hygroskopischen, fast farblosen Masse, wie dies schon Strecker beobachtete (Handwörterbuch der Chemie, II. Auflage, Bd. 1, 265).

Ein Theil dieser Säure wurde in 20 Theilen Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Chromsäure zusammengebracht. Schon in der Kälte findet Einwirkung statt und unterstützt man diese durch Erhitzen auf dem Wasserbade, so geht die Oxydation rasch von Statten, ohne dass sich nennenswerthe Mengen von Kohlensäure entwickeln. Auch die Bildung flüchtiger Säuren konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Wird das stark verdünnte Oxydationsgemisch mit Barytwasser versetzt, bis das gebildete Chromoxyd gefällt ist, so bleibt ein Barytsalz in Lösung, dass sich schon während des Abdampfens in stark lichtbrechenden Krystallen ausscheidet, welche theils zu dünnen, leichten Krusten vereinigt auf der Oberfläche der Lösung schwimmen, theils sich einzeln als äusserst harte Körner ausscheiden. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich als Tafeln, welche dem klinorhombischen System angehören, deren Kanten jedoch selten vollständig ausgebildet sind.

Auf der Kohle mit Soda geschmolzen, geben sie auf Silber die Heparreaktion. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verknistern sie, schwärzen sich und verbrennen nur langsam mit Hinterlassung eines weissen Rückstandes von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt. Bei gehindertem Luftzutritt erhitzt, sublimirt Schwefel und der Rückstand enthält neben kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt auch Schwefelbaryum.

Das Salz ist äusserst schwer in Wasser löslich, bei 20° bedarf ein Theil 375 Theile zu seiner Lösung oder 100 Theile Wasser lösen 0.2668 Theile Salz.

Bei 200° verliert es Wasser, bei 250—255° beginnt es sich zu zersetzen.

Das Salz hat somit alle die von Melsens, Ann. Chem. Pharm. 52, 279 und Carius daselbst 124, 55 angeführten Eigenschaften des

sulfoessigsauren Baryts, als welchen es auch die bei der Analyse gefundenen Resultate zu erkennen gaben.

$C_2H_2SO_5Ba + H_2O$

	verlangt	gefunden		
C	8.1	7.3	7.7	pCt.
H	1.8	1.7	1.9	-
S	10.9	10.12		-
Ba	46.7	46.17	46.1	-

Eine direkte Wasserbestimmung bei 200° ergab 6.3 und 6.2 pCt. Wasser, während die Berechnung 6.1 pCt. verlangt.

Die Isäthionsäure geht also bei der Oxydation mit Chromsäure der obigen Gleichung gemäss in Sulfoessigsäure über.

Die aus dem bei den beschriebenen Versuchen erhaltenen Barytsalze dargestellte und durch Ueberführung in das Bleisalz gereinigte Sulfoessigsäure stellte einen Syrup dar, welcher unter der Glocke über Schwefelsäure bald Krystalle absetzte und dann zu einer strahligen Masse von seidenartigem Glanze erstarrte.

Deren Schmelzpunkt fand ich bei zwei Präparaten, das eine Mal bei 68—70°, das andere Mal bei 72° liegend. Melsens a. a. O. giebt 62° an.

Wie letzterer fand auch ich, dass diese Säure, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, die Neigung zur Krystallisation verliert.

Das Ammoniumsalz krystallisirt über Schwefelsäure in starken Nadeln, welche jedoch an der Luft rasch Wasser anziehen und zerfliessen.

Das Kalksalz der Sulfoessigsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Es löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Alkohol als ein gelblich braunes Pulver gefällt.

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XII, 1604) habe ich gezeigt, dass isäthionsaures Ammoniak beim Erhitzen auf 210° nicht, wie Strecker angegeben, in Taurin, sondern in das Ammoniaksalz der Diisäthionsäure übergeht.

Es lag der Gedanke nahe, zu prüfen, ob auch andere Salze der Isäthionsäure bei höherer Temperatur in diisäthionsaure Salze verwandelt werden.

Isäthionsaurer Baryt wurde desshalb im Luftbade 36 Stunden einer Temperatur von 190—210° ausgesetzt. Er hatte sich während dieser Zeit nur wenig gebräunt, war aber zusammengebacken und hatte 9 pCt. an Gewicht verloren.

In Wasser löste sich das erhitzte Salz bis auf einen geringen braunen Rückstand leicht auf. Dieser bestand der Hauptsache nach aus Kohle, schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt, enthielt aber noch ein sehr schwer lösliches Barytsalz, welches sich sowohl durch

sein Aeusseres, seine Art zu krystallisiren, wie durch seinen Baryumgehalt als sulfoessigsaurer Baryt zu erkennen gab.

Die wässrige Lösung hatte eine schwach saure Reaktion. Auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wurde die zerriebene Salzmasse mit absolutem Alkohol gewaschen und hierdurch von der die saure Reaktion bedingenden Verbindung befreit, dann wieder in Wasser gelöst, filtrirt und so eine neutrale, auch beim Erhitzen klar bleibende Salzlösung erhalten, aus der sich unter der Glocke über Schwefelsäure ein Salz in kugligen Aggregaten ausschied.

Diese stimmten in allen ihren Eigenschaften mit diisäthionsaurem Baryt überein. Um jedoch allen Zweifel zu benehmen, wurde ein Theil derselben in das Ammoniaksalz übergeführt. Auch dieses hatte den Schmelzpunkt des diisäthionsauren Ammoniaks 195—196°.

Die von den kugligen Aggregaten abgegossene Mutterlauge enthielt fast nur unveränderten isäthionsauren Baryt.

Der absolute Alkohol, mit welchem das erhitzte Salz gewaschen worden, hinterliess beim Verdunsten ein äusserst zerfliessliches Barytsalz, jedoch in so geringer Menge, dass es unmöglich ist über die Natur desselben sichere Angaben zu machen.

Der Process war also auch hier wie bei dem Ammoniaksalz verlaufen, auch hier war als Hauptprodukt diisäthionsaures Salz entstanden.

Die aus dem Barytsalze gewonnene Diisäthionsäure stellt einen bräunlichen, schwer beweglichen Syrup dar, welcher nach vier Monate langem Stehen unter der Glocke über Schwefelsäure nur wenig Neigung zur Krystallisation zeigte.

Schliesslich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass durch diese Bildungsweise der Diisäthionsäure die Annahme, der isäthionsaure Baryt vertrage eine Temperatur von 300°, ohne sich zu zersetzen, eine wesentliche Beeinträchtigung erfährt. Magnus, welcher dieses Salz bekanntlich zuerst darstellte, sagt Annalen 6, 167: „der isäthionsaure Baryt kann bis 200° erwärmt werden, ohne sich zu zersetzen oder sonst etwas Wägbares abzugeben.“ Liebig Annalen 13, 33, Regnault Annalen 25, 33 und Carius Annalen 124, 261 geben 300° an und ersterer sagt im Handwörterbuch der Chemie I. Aufl. Bd. 1, 139 wörtlich: „der isäthionsaure (ätherunterschwefelsaure) Baryt verliert weder beim Erhitzen noch in der Leere über Schwefelsäure an seinem Gewicht, bei 300° schmilzt er zu einer durchsichtigen, zähen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt.“

In der That schmilzt eine sehr kleine Menge dieses Salzes, auf dem Platinbleche mit einer gewissen Vorsicht erhitzt, scheinbar ohne sich zu verändern, werden jedoch einige Centigramme hiervon oder mehr allmählich erhitzt, so erkennt man leicht, dass isäthionsaurer

Baryt nur unter 150° unverändert bleibt, höher erhitzt, spaltet sich Wasser ab, und erhält man die Temperatur 36 Stunden zwischen 190 und 210°, so ist das gesammte Salz in diisäthionsaures umgewandelt. Ueber 210° geht die Zersetzung tiefer, die Ausscheidung von Kohle beginnt und bei 250° bildet sich neben diisäthionsaurem auch sulfoessigsaurer Baryt. Steigt die Temperatur noch höher, so scheidet sich immer mehr Kohle ab, bei 290° entweichen unter starkem Aufblähen des Salzes schweflige- und Schwefelsäure und es bleibt ein Rückstand, welcher nach dem Verbrennen aller Kohle nur aus kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt besteht.

So die Vorgänge bei Luftzutritt. Wird aber letzterer beim Erhitzen von isäthionsaurem Baryt abgehalten, so entweichen unter starkem Aufblähen des Salzes dicke, weisse, saure Dämpfe, Schwefel sublimirt, es bildet sich, wie auch Magnus beobachtete, eine dunkelbraune Flüssigkeit von durchdringendem, an Mercaptan erinnernden Geruche und es restirt eine poröse Masse, welche neben Kohle, Schwefelbaryum, schwefelsauren und kohlensauren Baryt enthält.

Erlenmeyers Laboratorium in München.

---

17. C. Böttinger: Ueber synthetische Picolinmonocarbonsäure und Pyridindicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. December 1880; verl. in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. Pinner.)

Picolincarbonsäure will ich die Säure nennen, welche einzig und allein entsteht, wenn Uvitoninsäure in Reagirröhren im Oelbade auf 274° erhitzt wird. Die Uvitoninsäure spaltet sich unter diesen Umständen, ohne zu schmelzen und ohne Picolin zu entwickeln, wesentlich in Kohlensäure und Picolincarbonsäure, sowie in kleine Mengen einer kohleähnlichen Materie. Die Picolincarbonsäure setzt sich an den kalten Stellen des Glases in Form einer glänzenden, krystallinischen Masse ab und kann mit Hülfe eines Messers leicht abgelöst werden.

Die Picolincarbonsäure löst sich leicht in heissem Wasser. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, Alkohol löst sie in geringer Menge, Aether fast nicht auf. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in schief abgeschnittenen, schief prismatischen Krystallen von eigenthümlichem Aussehen ab. Auf dem Uhrglas in einem Reagircylinder erhitzt verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen und ohne Rückstand zu hinterlassen. In einer Capillarröhre erhitzt schmilzt sie nicht bei 287°, doch lässt sich Schmelzung erkennen,

wenn man die Capillare durch eine Flamme zieht. Die Säure schmeckt schwach sauer.

Die wässerige Lösung der Picolincarbonsäure giebt mit Eisenvitriol keine Farbenreaktion. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure wird nicht durch essigsaures Baryum, Chlorcalcium, essigsaures Zink, schwefelsaures Cadmium, essigsaures Blei gefällt. Silbersalpeter erzeugt in derselben einen weissen, lichtbeständigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag, Kupferacetat eine dunkelblaue, deutlich krystallisirte, in kaltem Wasser fast nicht lösliche Fällung. Das Kupfersalz der Picolincarbonsäure enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 160° entweicht. Das wasserfreie Salz ist missfarbig, grünlich blau. Es enthält 18.72 pCt. Cu, berechnet für $(C_7H_6NO_2)_2Cu$ 18.90 pCt. Cu.

Die Picolincarbonsäure löst sich sehr leicht in Säuren und vereinigt sich mit denselben zu wohlcharakterisirten Salzen. Salzsaure Picolincarbonsäure krystallisirt in langgestreckten Säulen, welche Diamantglanz und eine bestimmte Quer- und Längsstreifung besitzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Gefunden: 20.61 pCt. Cl. Berechnet für $C_7H_7NO_2 . HCl$: 20.46 pCt. Cl. Setzt man vorsichtig Ammoniak zur concentrirten Lösung des Chlorhydrats, so scheidet sich Picolincarbonsäure in erheblicher Menge ab.

Die Picolincarbonsäure wird durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in der Wärme in Pyridindicarbonsäure übergeführt. Auf einen Gewichtstheil Picolincarbonsäure verwendet man zwei Gewichtstheile übermangansaures Kali und einen kleinen Ueberschuss von Alkali.

Nach beendigter Oxydation wird das Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt, die mit Schwefelsäure neutralisirte Lösung stark eingeengt. Beim Versetzen der Flüssigkeit mit einer weiteren Menge Schwefelsäure scheidet sich die Pyridindicarbonsäure als flockigkörnige Masse ab.

Die Pyridindicarbonsäure, so nenne ich die neue Säure zum Behufe der Unterscheidung von der Chinolinsäure und der Cinchomeronsäure, löst sich in heissem Wasser leicht; in kaltem Wasser löst sie sich ziemlich schwer, in Alkohol wenig, in Aether fast nicht. Aus Wasser krystallisirt sie in rundlichen Warzen.

Die Pyridindicarbonsäure schmilzt unter Bräunung und stürmischer Gasentwicklung bei 234—235.5°. Von 200° ab beginnt sie sich sehr langsam zu zersetzen und entwickelt ein in kleinen, farblosen, kastenähnlichen Krystallen anschiessendes Sublimat. Dieses löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht auf. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Farbenreaktion. Neutralisirt man die Säurelösung mit Ammoniak, setzt essigsaures Kupfer zu und kocht auf, so entsteht ein schwerer, blaugrüner Niederschlag.

Die Säure sublimirt schon vor dem Schmelzen, ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 287°. Nach diesen Eigenschaften muss die Säure als γ-Pyridincarbonsäure angesprochen werden.

Eisenvitriol erzeugt in der wässrigen Lösung der Pyridindicarbonsäure eine gelbröthliche Farbenreaktion. Wird die Vitriollösung auf das Säurepulver gegossen, so färbt sich letzteres intensiv braunroth.

Die mit essigsaurem Kupfer versetzte Lösung der Pyridindicarbonsäure bleibt beim Kochen klar, die stark eingeengte Lösung des mit Kupferacetat versetzten Ammoniaksalzes der Säure scheidet einen blauen, krystallinischen Niederschlag ab.

Chlorbaryum erzeugt in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Pyridindicarbonsäure einen krystallinischen, in viel kochendem Wasser löslichen Niederschlag, Chlorcalcium fällt die Lösung ebenfalls, der Niederschlag ist aber auch in siedendem Wasser so gut wie unlöslich. Das Bleisalz der Pyridindicarbonsäure ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, unlöslich in siedender Bleiessiglösung.

Das in der Kälte abgeschiedene, neutrale pyridindicarbonsaure Silber ist flockig amorph. Bei Wasserbadtemperatur verwandelt es sich in ein feines Pulver. Es ist weiss, ziemlich lichtbeständig, in kaltem und heissem Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich in wässrigem Ammoniak. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Das lufttrockne Silbersalz entwickelt beim Erhitzen ein Sublimat, Pyridindämpfe und lässt 51.85 pCt. Ag zurück. Für $C_7H_3Ag_2NO_4 + 2H_2O$ berechnen sich 51.80 pCt.

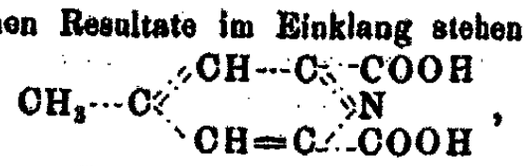
Hier möchte ich noch eine Bemerkung über die synthetische Pyridintricarbonsäure, welche durch Oxydation der Uvitoninsäure, sowie über das Picolin, welches durch Destilliren des uvitoninsauren Calcium's gewonnen wird, anreihen.

Die synthetische Pyridintricarbonsäure ist nicht identisch mit der gleichnamigen Säure, welche Hoogewerff und van Dorp letzthin beschrieben haben. Sie krystallisirt aus Wasser zumeist in radial gestellten, sehr langen, scheinbar nadelförmigen Krystallen, welche sich bei der Betrachtung mit dem Mikroskop als langgestreckte Tafeln zu erkennen geben. Aus schwefelsäurehaltigem Wasser krystallisirt die Säure meist in isolirten, langgestreckten Tafeln. Sie bindet aber unter allen Umständen $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser. Auch ihre Salze unterscheiden sich in mancher Hinsicht von den Salzen der Säure von Hoogewerff und van Dorp.

In Betreff des Picolin's bemerke ich, dass ich es nicht in solcher Menge gewonnen habe, um seinen Siedepunkt mit aller Schärfe zu bestimmen. Es destillirte zwischen 132—137° und bildet eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit.

Eine ausführliche Mittheilung werde ich nach abgeschlossener Untersuchung folgen lassen. Vorläufig möchte ich nur hervorheben,

dass die gefundenen Resultate im Einklang stehen mit der Formel



welche ich kürzlich der Uvitoninsäure [1]) beigelegt habe und dass diese Säure in hohem Maasse antiseptisch wirkt. Sie würde die Salicylsäure sicher verdrängen, wenn sie billiger beschafft werden könnte.

München, 26. December 1880.

18. G. Magatti: Ueber ein Derivat des Hydrochinons.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 27. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Es gilt allgemein die Ansicht, dass im Pyropallol zwei Hydroxyle dieselbe Stelle einnehmen, wie diejenigen des Hydrochinons. Diese Annahme schien mir der Prüfung werth.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2084. Die Uvitoninsäure ist wahrscheinlich der Abkömmling des imidobrenztraubensauren Ammoniaks $CH_3-C(=NH)-COONH_4$. Der Niederschlag, welchen alkoholisches Ammoniak in der ätherischen Lösung der Brenztraubensäure erzeugt, enthält exsiccatortrocken 37.66 pCt. C und 7.53 pCt. H. Gegen 80° beginnt der Körper sich zu zersetzen. Nach dem Erhitzen auf 110° bleibt eine gefrittete Masse zurück, welche in höherer Temperatur schmilzt und Ammoniak und Pyridinbasen entwickelt. Der Körper löst sich leicht in kaltem Wasser. Die Lösung entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak. In verdünnter Schwefelsäure löst sich der Körper unter Entbindung von Spuren Kohlensäure leicht auf; nach einigem Stehen scheidet die saure Lösung kleine Mengen Uvitoninsäure ab.

Die wässrige Lösung des Körpers zeigt folgende Reaktionen:

Salpetersaures Silber erzeugt weisse Fällung, welche beim Erwärmen zunächst gelb, dann schwarz wird.

Essigsaures Blei bewirkt weisse Fällung, löslich in heissem Wasser.

Quecksilberchlorid ruft nur in der erhitzten Flüssigkeit einen weissen Niederschlag hervor, Quecksilberoxydulnitrat fällt die kalte Lösung sofort.

Essigsaures Kupfer bewirkt keine Fällung.

Eisenchlorid erzeugt vorübergehende Fällung, dann intensiv grünblaue Farbenreaktion, welche beim Erhitzen in eine intensiv braunrothe umschlägt.

Eisenvitriol ruft dunkelkirschrothe Färbung hervor, beim Kochen scheidet die Flüssigkeit einen Niederschlag ab und färbt sich schmutzigbraun.

Ferricyankalium wird beim Erhitzen zu Ferrocyankalium reducirt.

Fehling'sche Lösung scheidet Kupferoxydul ab.

Nitroprussidnatrium erzeugt beim Erwärmen braunrothe Farbenreaktion.

Wird die Lösung mit saurem schwefligsauren Kali bis zur Krystallabscheidung eingekocht, dann Eisenchlorid zugesetzt, so entsteht intensiv braunrothe Farbenreaktion. Diese tritt auch auf, wenn man in die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Eisenchlorids eine kleine Menge Phenol einträgt.

Habermann[1]) zeigte, dass aus dem Dimethylhydrochinon ein Mononitrodimethylhydrochinon entsteht; und zwar ist diess das einzige mögliche nach der heutigen Auffassung der Constitution des Hydrochinons. Das Nitroprodukt lässt sich leicht in die Amidoverbindung überführen; diese ist eine wohlcharakterisirte Base, die bei 74—75° schmilzt und bei 270° unter theilweiser Zersetzung siedet. Sie krystallisirt gut aus Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist. Das Hydrochlorat der Base schiesst aus Alkohol in schönen Nadeln an. Ich versuchte die Diazotirung der Amidoverbindung, und erhielt bei der Zersetzung der Diazoverbindung mittelst Wasser einige Tropfen eines Oeles, welches im hohen Maasse den charakteristischen Geruch des von A. W. Hofmann[2]) entdeckten Dimethylpyrogallussäureäthers besitzt.

Die höchstgeringe Quantität des Oeles erlaubte mir keine weiteren Versuche; desshalb bin ich vorläufig nicht im Stande das Oel mit Sicherheit als ein Derivat des Pyropallols anzusprechen, hoffe aber durch weitere Untersuchungen die Sache klarzulegen.

Rom, Istituto chimico, December 1880.

---

19. Olof Hammarsten: Ueber Dehydrocholalsäure, ein neues Oxydationsprodukt der Cholalsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 26. Decbr. 1880, verlesen in der Sitzung vom 10. Jan. 1881, von Hrn. A. Pinner.)

Löst man ganz reine, krystallisirte Cholalsäure in Eisessig, so dass eine Lösung von 10—15 pCt. Cholalsäure erhalten wird, und setzt zu dieser Lösung bei Stubentemperatur aus einer Bürette allmählich eine ebenfalls etwa 10procentige Lösung von Chromsäure in Eisessig, so wird die Chromsäure sehr rasch reducirt, resp. die Cholalsäure oxydirt. Das Gemisch erwärmt sich dabei stets; wenn man aber von der Chromsäurelösung jedesmal eine nicht zu grosse Menge, etwa 5—10 ccm zusetzt und nöthigenfalls vor jedem neuen Zusatze die Temperatur erst um einige Grade sinken lässt, kann man leicht ein Steigen der Temperatur über 40—50° C. verhindern. Unter diesen Versuchsbedingungen geht die Oxydation sehr ruhig von Statten, und es können 50—75 g Cholalsäure, wenn man sie auf mehrere Glaskölbchen mit je 10—15 g vertheilt, leicht im Laufe von etwa einer Stunde oxydirt werden. Die Versuchsflüssigkeit bleibt dabei klar, es findet gar keine sichtbare Entwickelung von Kohlensäure oder anderen

[1]) Diese Berichte XI, 1084.
[2]) Diese Berichte XI, 329.

Gasen statt, und nur in dem Falle, dass die angewandte Cholalsäure nicht vorher durch anhaltendes Trocknen ganz vollständig von Alkohol befreit worden ist, tritt dabei ein unverkennbarer Geruch nach Essigäther auf.

Wenn die Oxydation beendet ist, was durch eine bleibende, gelbliche Nüance der grünen oder violetten Flüssigkeit und kein weiteres Ansteigen der Temperatur bei Zusatz von mehr Chromsäure sich kund giebt, mischt man die Lösung unter Umrühren allmählich mit dem mehrfachen Volumen Wasser. Es scheidet sich dabei in reichlicher Menge die neue Säure in sehr kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus.

Durch Waschen mit Wasser, Auflösen in verdünnter Sodalösung, Aufkochen, Filtriren und Ausfällen mit Essigsäure kann die Säure von Chromoxydhydrat und überschüssiger Chromsäure gereinigt werden. Wird die mit Wasser gewaschene Säure mit Wasser gekocht und siedend heiss filtrirt, so scheidet sich die in kaltem Wasser sehr schwerlösliche Säure beim Erkalten in blendend weissen, feinen, mikroskopischen Nadeln aus, die auf ein Filtrum gesammelt eine cholesterinähnliche Haut oder Masse bilden. In warmem Alkohol löst sich die Säure leicht; in kaltem Alkohol ist sie verhältnissmässig schwerlöslich und scheidet sich deshalb beim Erkalten der alkoholischen Lösung (in Nadeln) aus. In Aether ist sie noch weniger löslich. Die Säure ist rechtsdrehend, hat einen intensiv bitteren Geschmack ohne süsslichen Nebengeschmack, löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen zu einer gelben oder gelbbraunen Flüssigkeit, welche weniger stark als die entsprechende Cholalsäurelösung fluorescirt. Zu der Pettenkofer'schen Probe verhält sich die Säure durchaus negativ. Mit Schwefelsäure und Zucker giebt sie nämlich nur eine erst gelbe, dann braungelbe oder dunkelbraune und zuletzt schwarzbraun werdende Lösung. Für diese Säure schlage ich aus bald anzuführenden Gründen vorläufig den Namen „Dehydrocholalsäure" vor.

Die Analysen der Säure selbst wie auch ihrer Salze und Aether führen zu der Formel $C_{25}H_{36}O_5$. Als Mittel von acht unter einander gut stimmenden Analysen von Dehydrocholalsäure verschiedener Darstellungen oder Fraktionen habe ich folgende Zahlen erhalten, welche als Belege für obige Formel gelten mögen. Die Formel $C_{25}H_{36}O_5$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden
C_{25}	300	72.11	72.03 pCt.
H_{36}	36	8.65	8.73 -
O_5	80	19.24	19.24 -

Wie die Cholalsäure ist auch die Dehydrocholalsäure einbasisch. Die Salze mit Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Kupfer und Blei

krystallisiren leicht. Das Silbersalz dagegen habe ich nur theilweise krystallisirt erhalten, und es schwärzt sich dieses Salz beim Trocknen über Schwefelsäure so leicht, selbst im Dunkeln, dass ich es nicht analysiren konnte.

Die Alkalisalze der Dehydrocholalsäure, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich, können wie die Plattner'sche krystallisirte Galle in Drusen von kleineren oder grösseren, bisweilen halbzolllangen Nadeln erhalten werden. Ihre Lösungen haben einen intensiv bitteren Geschmack, ohne süsslichen Nebengeschmack, am meisten an Schweinegalle erinnernd. Aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung können diese Salze, wie die Alkalisalze der Cholalsäure durch rasches Verdunsten krystallinisch gewonnen werden. Wie die Schweinegalle können sie auch durch Natriumsulfat ausgesalzen werden. Bisher wurde nur das Natriumsalz analysirt und dabei gefunden 1) 5.13 pCt. Natrium; 2) 5.18 pCt. Natrium; 3) 5.17 pCt. Natrium. Die Formel $C_{25} H_{35} Na O_5$ erfordert 5.25 pCt. Natrium.

Die Salze mit Calcium und Baryum sind schwerlöslicher in warmem als in kaltem Wasser. Das Calciumsalz ist bedeutend schwerlöslicher als das Baryumsalz. Aus einer genügend concentrirten Lösung des Alkalisalzes scheiden sich nach Zusatz von Calciumchlorid, resp. Baryumchlorid beim Erwärmen der Flüssigkeit beide Salze je nach der Geschwindigkeit des Erwärmens in kleineren oder grösseren Nadeln oder Prismen aus. Wegen seiner Schwerlöslichkeit eignet sich das Calciumsalz vorzüglich zur Reindarstellung der freien Säure. Die Analysen von dem bei 110—115 ° C. getrockneten Calciumsalze lieferten folgende Zahlen. Die Formel $C_{50} H_{70} Ca O_{10}$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden I	II	III	
C_{50}	600	68.96	68.71	—	—	pCt.
H_{70}	70	8.04	8.38	—	—	"
Ca	40	4.59	4.56	4.91	4.58	"
O_{10}	160	18.41	18.35	—	—	"

Das bei 110—115° C. getrocknete Baryumsalz lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	
Br	14.17	14.21	14.09	14.17	pCt.

Das Kupfersalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist; kann bei genügender Vorsicht in kleinen, regelmässigen, vierseitigen Säulen gewonnen werden. Beim Erhitzen auf 115—120° C. hält das Salz noch ½ Molekül Wasser zurück, welches erst bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes entweicht. Die Formel $C_{50} H_{70} Cu O_{10} + \frac{1}{2} H_2 O$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	4.	
C_{50}	600	66.48	—	66.32	66.41	—	pCt.
H_{71}	71	7.86	—	7.89	7.93	—	-
Cu	63.4	7.03	7.00	7.05	7.06	6.86	-
$O_{10\frac{1}{2}}$	168	18.63	—	18.74	18.60	—	-

Das Bleisalz erhält man, wenn die Lösung irgend eines der in Wasser oder Alkohol löslichen Salze mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Bleiacetat gefällt wird. Dieses in Wasser fast unlösliche Salz krystallisirt in kleineren oder grösseren, schillernden, äusserst dünnen, unregelmässigen Schüppchen, die bei mehr regelmässiger Krystallisation als sechsseitige Tafeln sich erweisen. Wie das Kupfersalz scheint auch dieses Salz bei 110—115° C. $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser zurückzuhalten. Die Formel $C_{50}H_{70}PbO_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden 1.	2.	
C_{50}	600	57.36	57.34	—	pCt.
H_{71}	71	6.78	6.79	—	-
Pb	207	19.78	19.86	19.66	-
$O_{10\frac{1}{2}}$	168	16.08	16.01	—	-

Mit den Alkoholradikalen der Aethanreihe bildet die Dehydrocholalsäure Aether. Der Dehydrocholalsaure-Aethyläther entsteht, wenn das Bleisalz mit Jodäthyl in zugeschmolzenem Rohre auf 115 bis 120° C. erhitzt wird. Dieser in Wasser oder verdünnter Sodalösung unlösliche, in Alkohol lösliche Aether krystallisirt in feinen Nadeln und vierseitigen Prismen. Die Formel $C_{25}H_{35}(C_2H_5)O_5$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	
C_{27}	324	72.97	72.95	73.08	72.94	pCt.
H_{40}	40	9.00	9.19	9.03	8.96	-
O_5	80	18.03	17.86	17.89	18.10	-

Der Dehydrocholalsaure-Methyläther, wie der vorige gewonnen, krystallisirt ebenfalls in Nadeln und vierseitigen Prismen. Die Formel $C_{25}H_{35}(CH_3)O_5$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden	
C_{26}	312	72.55	72.63	pCt.
H_{38}	38	8.83	8.90	-
O_5	80	18.62	18.47	-

Die Frage, ob die Dehydrocholalsäure wie die Cholalsäure zweiatomig ist, habe ich noch nicht entscheiden können. Mit Benzoylchlorid habe ich bisher nur amorphe, harzähnliche, nicht analysirbare Produkte erhalten, und auch der Versuch, aus dem Aethyläther der

Säure den Dehydrocholalsäure-Benzoyl-Aethyläther darzustellen, wollte nicht recht gelingen. Ich werde jedoch diese Versuche fortsetzen. Mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ein krystallisirendes Anhydrid, mit dem ich jedoch noch nicht ganz fertig bin.

Giebt man in Uebereinstimmung mit Mulder und Latschinoff der Cholalsäure die Formel $C_{25}H_{40}O_5$, so unterscheidet sich die Dehydrocholalsäure von ihr nur durch einen Mindergehalt von vier Atomen Wasserstoff. Geht man dagegen von der Strecker'schen Formel $C_{24}H_{40}O_5$ aus, so muss die Dehydrocholalsäure aus ihr durch eine Spaltung hervorgehen. Dieser letzteren Annahme widerspricht indessen folgende Thatsache. Wenn die Dehydrocholalsäure durch eine Spaltung der Cholalsäure entstände, könnten aus dem verdoppelten Cholalsäuremolekül $= C_{48}H_{80}O_{10}$ höchstens etwa 51 pCt. Dehydrocholalsäure hervorgehen, während die thatsächliche Ausbeute in meinen Versuchen etwa 70 pCt. betrug. Man müsste also das Cholalsäuremolekül mindestens verdreifachen, wozu, abgesehen vielleicht von den noch controversen Angaben Tappeiner's, gar kein Grund vorliegt. Die neue Säure nöthigt also fast zur Annahme von der Mulder-Latschinoff'schen Formel $C_{25}H_{40}O_5$ für die Cholalsäure, und gegenwärtig liegt es also am nächsten, die neue Säure durch einfache Oxydation aus der Cholalsäure hervorgehen zu lassen. Es dürfte nunmehr auch einleuchtend sein, warum ich für diese neue Säure vorläufig den Namen „Dehydrocholalsäure" gewählt habe.

Die auffallendste Eigenschaft der Dehydrocholalsäure ist unzweifelhaft ihr negatives Verhalten zu der Pettenkofer'schen Probe. Am auffallendsten muss diese Eigenschaft unzweifelhaft erscheinen, wenn fortgesetzte Untersuchungen zeigen würden, dass hier wirklich keine Spaltung stattfindet und dass folglich die Dehydrocholalsäure nur durch einen Mindergehalt von 4 Atomen Wasserstoff von der Cholalsäure sich unterscheidet.

Ich habe die Dehydrocholalsäure mit Natriumamalgam behandelt, ohne bisher eine Säure, welche eine ganz typische Pettenkofer'sche Reaktion giebt, wiedergewinnen zu können. Dagegen habe ich dabei eine neue, in kaltem Alkohol weit leicht löslichere, in grossen, dünnen Blättchen krystallisirende, noch nicht genügend untersuchte Säure erhalten.

Durch stufenweise Oxydation mit bekannten Mengen Eisessig-Chromsäurelösung oder Permanganat in alkalischer Lösung können, wie es scheint, noch weitere krystallisirende Oxydationsprodukte der Dehydrocholalsäure gewonnen werden. Als nächste Oxydationsstufe habe ich eine krystallisirende Säure erhalten, deren Formel $C_{24}H_{34}O_6$ zu sein scheint, ohne dass ich doch jetzt für die Richtigkeit dieser Formel einstehen kann.

Ich setze die Untersuchungen über die Dehydrocholalesäure und ihre Beziehungen zu der Cholalesäure fort und beabsichtige in einer ausführlicheren Arbeit die näheren Details mitzutheilen.

Upsala, Laboratorium für medicinische Chemie, December 1880.

---

20. Ad. Claus und F. Mallmann: Methyl- und Aethylderivate des Chinins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Januar; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

Jodmethylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. CH_3J wird am besten erhalten durch Auflösen molekularer Mengen der beiden Componenten in Aether und Stehenlassen dieser Lösung: Nach 4—5 Tagen ist die Vereinigung beendet, und durch einmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser erhält man die Verbindung rein in farblosen, glasglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether, Chloroform u. s. w., so gut wie unlöslich sind. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser (gefunden 4 pCt.), verlieren dieses aber schon über Schwefelsäure, ohne dabei ihr Aeusseres wesentlich zu verändern. Am Licht, wie bei längerem Erhitzen über 100° C. färben sie sich gelb. Bei der Schmelzpunktbestimmung beobachtet man bei 210—215° C. eintretende Zersetzung und bei etwa 233—236°C. erfolgt unter starker Bräunung und bedeutender Volumvermehrung vollständiges Schmelzen. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	54.29	54.08 pCt.
H	5.71	5.79 -
I	27.0	27.2 -

In verdünnter Salzsäure lösen sich die Krystalle beim Erwärmen ungemein leicht auf zu einer intensiv gelben Lösung, die beim Erkalten zu einem Brei von gelben Krystallen (von der intensiv gelben Farbe, wie sie den Dijodalkylverbindungen der Chinaalkaloïde eigen ist) erstarrt. — Wir konnten diese Verbindung noch nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Doch entspricht dieselbe wohl unzweifelhaft der Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2 . CH_3J . HCl$. — Auf Zusatz von Ammoniak verschwindet die gelbe Farbe sofort und es krystallisiren wieder die farblosen Nadeln des Jodmethylchinins.

Brommethylchinin, theils direkt dargestellt durch mehrtägiges Stehenlassen einer Auflösung der beiden Componenten in Alkohol in verschlossenen Gefässen, theils indirekt gewonnen aus

der Jodmethylverbindung, bildet, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, feine, seideglänzende Nadeln, die ihr Krystallwasser (1 Molekül) im Exsiccator verlieren. Schmp. 124—126° C.

	Gefunden	Berechnet
Br.	19.28	19.09 pCt.

Chlormethylchinin, erhalten aus der Jodmethylverbindung durch Zersetzen mit Silbersalpeter, Versetzen des Filtrats mit Chlornatrium und Krystallisiren der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung, bildet lange, zarte, seideglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 181—182° C schmelzen. Sie enthalten 1 Molekül H_2O.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.92	4.58 pCt.

Die Chlorbestimmung der wasserfreien Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.34	9.47

Mit Platinchlorid giebt die schwach angesäuerte Lösung des Chlormethylchinins einen schönen, gelbrothen Niederschlag der sich in viel, mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst, und aus dieser Lösung in kleinen, prismatischen Kryställchen erhalten werden kann; das Platinsalz ist wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Pt.	26.2	26.36 pCt.

Dijodmethylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2.(CH_3J)_2$, kann direkt aus dem Chinin durch Erhitzen desselben mit 2 Molekülen Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wassertemperatur dargestellt werden, wird aber bequemer aus der Monojodmethylverbindung durch etwa 12—14stündiges Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Jodmethyl am Rückflusskühler erhalten. In beiden Fällen entstehen zunächst braun gefärbte Produkte, die durch Kochen ihrer wässrigen Lösungen mit Thierkohle gereinigt werden und dann rein gelbe, schön glänzende Kryställchen meist in Form von Tafeln liefern; übrigens scheint die Verbindung je nach Umständen auch in anderen Formen und mit wechselndem Wassergehalt[1]) zu krystallisiren, die Krystalle verlieren ihr Wasser über Schwefelsäure, ohne ihre Farbe zu verändern, und erleiden beim längeren Erhitzen auf 100° C. Zersetzung. Sie beginnen unter Bräunung bei 140° C. zu schmelzen und sind bei 158—160° C. vollkommen zu einer zersetzten Masse zer-

[1]) Aehnliche Erscheinungen sind mir in letzterer Zeit auch bei den Dijodalkylverbindungen der anderen Chinaalkaloïde aufgefallen; doch dürfte die genauere Feststellung der dabei obwaltenden Umstände mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft sein, da diese Verbindungen bei oft wiederholtem Kochen mit Wasser nicht unverändert zu bleiben scheinen. Jedenfalls werden die darauf bezüglichen Untersuchungen auch für das Chinin in grösserem Maasstab fortgesetzt.

schmolzen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	43.67	43.42 pCt.
H	5.11	4.93 -
J	41.48	41.78 -

Jodäthyl-Jodmethylchinin: $C_{20}H_{24}N_2O_2 . CH_3J . C_2H_5J$, wird erhalten durch etwa 12stündiges Kochen einer Lösung von molekularen Mengen *Jodmethylchinin* und *Jodäthyl* in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler, die durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Thierkohle von braunen Nebenprodukten befreite Verbindung krystallisirt in goldglänzenden, dünnen Blättchen, die sich am Licht bald bräunen, und bei 206—208° C. unter vollkommener Zersetzung schmelzen. Sie enthalten in dieser Form ein Molekül Krystallwasser:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.75	2.81 pCt.

Zur Analyse wurde die nicht getrocknete Verbindung verwendet, weil beim Entwässern leicht Zersetzung eintritt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2 . CH_3J . C_2N_5J + H_2O$
C	42.70	43.13 pCt.
H	5.05	5.00 -
J	39.43	39.68 -

Jodmethyl-Jodäthylchinin: $C_{20}H_{24}O_2$, C_2H_5J,CH_3J auf analoge Weise, wie die vorige Verbindung, aus Jodäthylchinin[1]) und Jodmethyl dargestellt, krystallisirt in sehr schön ausgebildeten, dicken Prismen von hellgelber Farbe, die sich dem Licht wie der Wärme gegenüber weit beständiger zeigen, als ihr oben beschriebenes Isomeres, und sich auch durch ihren Schmelzpunkt, sie schmelzen natürlich auch nur unter Zersetzung, — der bei 157—160° C. liegt — sehr wesentlich von demselben unterscheiden. In der eben beschriebenen Form enthält die Verbindung 1 Molekül Krystallwasser und lässt sich bei 110° C. trocknen, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.25	2.81 pCt.

Die scharf getrocknete Substanz ergab bei den Analysen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_{24}C_2H_5J$, CH_5J.
C	44.14	44.37 pCt.
H	5.4	5.14 -
J	40.86	40.34 -

[1]) Das Jodäthylchinin giebt sein Krystallwasser (1 Molekül) im Exsiccator über Schwefelsäure ab und schmilzt bei 210—211° C. unter Zersetzung zu einer braunen, stark aufgeblähten Masse.

Eingehende Untersuchungen über neue, aus diesen Dijodalkylverbindungen des Chinins auf verschiedene Weisen zu erhaltende Basen hoffe ich in einiger Zeit mittheilen zu können.

Methylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. Diese Base, die aus dem Jodmethylchinin durch Kochen mit Kalilauge (auch verdünnter) oder Barytwasser leicht entsteht, haben wir trotz aller Vorsichtsmassregeln, die wir bei ihrer Darstellung anwandten[1]), nicht anders als in Form eines dickflüssigen, hellgelben Oeles erhalten können; dasselbe besitzt einen äusserst bitteren Geschmack und färbt sich am Licht allmählich roth bis braun: Es ist in Wasser unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. leicht aufgenommen, und hinterbleibt beim langsamen wie schnellen Verdunsten dieser Lösungsmittel immer wieder in derselben Form: Beim Abkühlen auf eine Temperatur von etwa 14° C. nimmt es die Form eines weichen Harzes an. In Säuren löst es sich leicht, liefert aber unkrystallinische Salze von colophoniumähnlichem Aussehen. Die Auflösung in überschüssiger Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz. Die gut getrocknete Base ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{26}N_2O_2$
C	73.94	74.56 pCt.
H	7.65	7.69 -

Das Platindoppelsalz fällt aus der schwach salzsauren Lösung als ein rein gelber, kaum krystallinischer Niederschlag aus, der sich von der oben beschriebenen, isomeren Platinchloridverbindung des Chlormethylchinins, abgesehen von der Farbe, namentlich dadurch unterscheidet, dass er sich nicht wie diese, unzersetzt in verdünnter Salzsäure löst und dass er ein Molekül Wasser enthält, welches bei etwa 110° entweicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}(CH_3)N_2O_2$, $2HCl$, $PtCl_4 + H_2O$
H_2O	2.25	2.34 pCt.

Die mit der entwässerten Substanz ausgeführten Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
C	33.89	—	33.56 pCt.
H	3.91	—	3.73 -
Pt	26.16	26.21	26.36 -

Das Golddoppelsalz fällt ebenfalls in Form eines schön gelben Pulvers, ist aber so leicht zersetzlich, dass es nicht zur weiteren Untersuchung einlud.

---

[1]) Vergl. Mallmann, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1880.

Jodmethylmethylchinin, $C_{20}H_{22}(CH_3)N_2O_2 . CH_2J$. Es entsteht diese Verbindung — das einzige krystallisirende Derivat des Methylchinins, welches wir bis jetzt erhalten konnten — sehr leicht schon in der Kälte, wenn man eine mit Jodmethyl versetzte, alkoholische Lösung der öligen Base einige Tage stehen läßet. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen, meist concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln, die den Krystallen des Jodmethylchinins in allen ihren Eigenschaften ungemein ähnlich sind: Sie sind in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether u. s. w. unlöslich und schmelzen unter Zersetzung bei 215 — 218° C. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{26}N_2O_2CH_2J$
H_2O	3.89	3.61 pCt.

Die Analysen der entwässerten Verbindung führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
C	54.70	55.00 pCt.
H	6.32	6.04 -
N	6.20	5.83 -
J	26.78	26.46 -

Versuche, ein zweites Molekül Jodalkyl zu dem Jodmethylmethylchinin zu addiren, haben noch nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. Und ebenso muss die Beschreibung der, aus dem Jodmethylmethylchinin einerseits durch Silberoxyd, andererseits durch Kali entstehenden Basen einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

21. Ad. Claus und C. Bottler: Tolnyl-Chinine.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die kürzlich von dem Einen von uns und Baetcke mitgetheilte Untersuchung über „Phenyl-Cinchonidin“ haben wir die Umsetzung von holzsaurem Chinin mit Para- und Ortho-Toluidin bei deren Siedetemperatur näher studirt und sind dabei zu 4 neuen — 2 aus Para- und 2 aus Ortho-Toluidin entstehenden — Basen gelangt. — Die Ausführung der Reaktion und die Reinigung der erhaltenen Produkte geschah genau in der nämlichen Weise[1]), wie bei der Darstellung des Phenyl-Cinchonidin's. — Wird

[1]) Vergl. Bottler, Inaug. Dissert., Freiburg i. B. 1880.

das Erhitzen der Toluidine mit salzsaurem Chinin auf die für die Umsetzung eben nöthige Zeit, etwa 6 Stunden, beschränkt, so entstehen vorwiegend die α-Modificationen der Toluyl-Chinine in Form von in Aether löslichen Oelen. Je länger das Erhitzen über diese Zeit ausgedehnt wird, in um so grösseren Mengen entstehen die β-Modificationen und bei etwa 60stündigem Erhitzen sind diese fast ausschliesslich gebildet und werden in Form von ganz amorphen, in Aether unlöslichen, in Chloroform und Alkohol löslichen, gelb bis braun gefärbten Pulvern erhalten. — Ich beschränke mich auf die Angabe der mit den freien Basen, sowie mit ihren Platindoppelsalzen ausgeführten Analysen:

α-Paratoluyl-Chinin ergab: C = 77.94 — H = 7.85 — N = 7.05 pCt.
β-Paratoluyl-Chinin „ C = 78.04 — H = 7.6 pCt.
α-Orthotoluyl-Chinin „ C = 77.99 — H = 7.34 — N = 7.29 pCt.
β-Orthotoluyl-Chinin „ C = 78.1 — H = 7.95 pCt.

Die Formel $C_{20}H_{22}(C_7H_7)N_2O_2$ verlangt C = 78.26 — H = 7.25 N = 6.76 pCt.

Die Platindoppelsalze werden durch fraktionirtes Fällen, wobei man die ersten, braungefärbten Fällungen entfernt, als schön rein gelbe krystallinische Pulver erhalten, die von allen 4 Basen der Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{22}(C_7H_7)N_2O_2, 2HCl, PtCl_4 + H_2O$$

entsprechen. — Die Krystallwasserbestimmungen ergaben für die Doppelsalze der Wasserstoffbasen — in der oben gegebenen Reihenfolge:

H_2O 4.6 — H_2O 4.22 — H_2O 4.48 — H_2O 4.41 pCt.

Die obige Formel verlangt: H_2O 4.17 pCt.

Die Verbrennungen und Platinbestimmungen wurden mit den bei 120° C. entwässerten Salzen ausgeführt, und ergaben für:

1) α-Para C = 39.14 — H = 4.07 — Pt = 23.66 pCt.
2) β-Para C = 38.98 — H = 4.01 — Pt = 23.58 „
3) α-Ortho C = 38.98 — H = 4.19 — Pt = 23.9 „
4) β-Ortho C = 39.02 — H = 4.39 — Pt = 26.55 „
Berechnet: C = 39.17 — H = 3.87 — Pt = 23.94 „

Die Thatsache, dass sich die Chinaalkaloïde auch durch die Umsetzungsfähigkeit ihrer neutralen Salze mit aromatischen Monaminen wesentlich verschieden von andern tertiären Ammoniakbasen verhalten, scheint mir durch diese Untersuchungen hinlänglich sicher nachgewiesen zu sein, und bei der Unhandlichkeit der aus diesen Reaktionen hervorgehenden Produkte beabsichtige ich nicht, das Studium der gleichen Reaktion auch auf das Cinchonin und das Chinidin auszudehnen — dass unter

den gegebenen Versuchsbedingungen — Erhitzen auf 170° C. — aus den Chinabasen Derivate entstehen, die jede Krystallisirfähigkeit verloren haben, kann nach dem über andere Reaktionen dieser Alkaloïde Bekannten nicht auffallen. — Als besonders interessant möchte ich noch hinzufügen, dass das salzsaure Chinolin beim Erhitzen mit Anilin auf die Siedetemperatur des letzteren die gleiche Umsetzungsfähigkeit nicht zu besitzen scheint. Bei vorläufigen Versuchen, mit deren Fortsetzung ich gegenwärtig in Gemeinschaft mit Herrn du Mesnil beschäftigt bin, konnten wir wenigstens bis jetzt eine Ammoniakentwicklung nicht wahrnehmen. — Allerdings ist das Chinolin, wenn die Reaktion etwa 6 Stunden lang bei der Temperatur von 180° C. fortgeführt ist, vollkommen verändert und in eine neue, keine Spur von Chinolingeruch mehr besitzende Base übergeführt, aber dieselbe Veränderung scheint auch zu erfolgen, wenn man salzsaures Chinolin allein mehrere Stunden auf 180° C. erhitzt. — Ich bin weit entfernt, aus dieser noch mit Vorbehalt zu gebenden Beobachtung schon jetzt einen Schluss auf die Beziehungen der Chinabasen zum Chinolin ziehen zu wollen, möchte aber doch bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass nach dem Verhalten und der Entstehungsart des vor kurzer Zeit von mir und Herrn Himmelmann[1]) beschriebenen Benzylchinolin's, verglichen mit den Eigenschaften des im letzten Heft dieser Ber. von mir und Herrn Treupel beschriebenen Benzylcinchonin's (Benzylchloridchinolin und salzsaures Benzylchinolin sind identisch, Benzylchloridcinchonin und salzsaures Benzylcinchonin dagegen total verschieden) die in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten als bestimmt nachgewiesen hingestellte Ansicht, dass die Chinaalkaloïde — wenigstens Chinin und Cinchonin — einen Chinolinkern und einen Pyridinkern enthielten, eigentlich recht unwahrscheinlich erscheinen muss. —

Freiburg i. B., December 1880.

22. Ad. Claus und E. Risler: Zur Kenntniss des Benzidins.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

(Eingegangen am 10. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zum Theil von brillanten Farbenerscheinungen begleiteten Oxydationsreaktionen des Benzidins sind schon mehrfach in unserer Literatur erwähnt, aber unseres Wissens noch nie zum Gegenstand eines eingehenden Studiums gemacht worden. Wir haben, nachdem

[1]) Diese Berichte XIII, 2045.

der Eine von uns schon vor Jahren die Chlorkalkreaktion zu verfolgen vergeblich versucht hatte, die Untersuchung der Einwirkung der Halogene auf Benzidin wieder aufgenommen. — Nach den bekannten Angaben (vergl. z. B. Ann. Chem. Pharm. 174, 226) entsteht durch Chlor aus dem Benzidin ein rother Körper: das ist allerdings richtig, jedoch nur dann, oder vielmehr erst dann, wenn ein Ueberschuss des Halogens auf das Benzidin zur Wirkung kommt. Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung von salzsaurem Benzidin mit wenig Chlorwasser, so nimmt die klarbleibende Lösung eine prachtvoll blaue Farbe an, die aber beim Stehen nach einiger Zeit, schneller beim Durchschütteln mit Luft oder beim Erwärmen verschwindet. Wird dann von Neuem wenig Chlorwasser zugegeben, so tritt dieselbe Farbenerscheinung von Neuem ein, und bei rasch folgendem Zusatz von weiteren kleinen Portionen des Reagens geht die Farbe in grün über, bis endlich nach Zusatz von einem Ueberschuss von Chlor ein dicker, flockiger Niederschlag von intensivrother Farbe entsteht. — Wendet man eine Lösung von freiem Benzidin in Wasser an, so ist, weil eine derartige kalte Lösung nur in sehr verdünntem Zustand hergestellt werden kann, ein sehr vorsichtiger Zusatz eines ganz verdünnten Chlorwassers nöthig, um die ersteren Farbenreaktionen zu erhalten. Anderenfalls erfolgt sofort die rothe Färbung und nach kurzer Zeit scheidet sich denn auch derselbe rothe Körper, aber ebenfalls in ganz amorphen Flocken, aus. Wir haben uns vergeblich bemüht, die, die blaue und grüne Färbung bedingenden, Verbindungen zu fixiren. Allein die Darstellung derselben scheint nach Allem ihrer ungemein geringen Beständigkeit wegen unmöglich zu sein. Dagegen haben wir den rothen Körper, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, der Untersuchung zugänglich machen können. Man erhält ihn in fassbarer Form durch rasches Zugiessen einer concentrirten Chlorwasserlösung zu einer noch warmen Auflösung von salzsaurem Benzidin in Wasser, oder wohl noch besser durch Eintragen der letzteren in überschüssiges Chlorwasser. Auch durch Anreiben von salzsauren Benzidinlösungen mit Chlorkalk entsteht offenbar dieselbe Vesbindung, allein dieselbe ist auf diesem Wege — und daran sind eben die früheren Versuche gescheitert — nicht frei von Kalk zu erhalten. Die Reaktion von Chlor auf Benzidin ist, wie auch schon früher bemerkt wurde, entschieden eine äusserst empfindliche, die zur Nachweisung sehr geringer Mengen beider Substanzen dienen kann. Vielleicht noch empfindlicher scheint die Reaktion zwischen Brom und Benzidin zu sein, die im Allgemeinen unter fast den gleichen Farbenerscheinungen verläuft; besonders schön lassen sich durch Anwendung von Benzidinlösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether u. s. w. die Reaktionen zur Wahrnehmung bringen und verfolgen. Es genügt, einige Tropfen

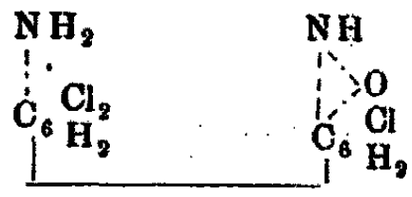
einer solchen Lösung mit einem Hauch von Bromdampf in Berührung zu bringen, um einen Niederschlag von tief dunkelblauer, fast schwarzer Farbe zu erhalten, der sich auf sofortigen Zusatz von Wasser in diesem mit schönblauer Farbe löst, welche aber beim Schütteln mit Luft sofort, oder nach einiger Zeit von selbst in orangegelb übergeht. Uebergiesst man eine Lösung von Benzidin in Schwefelkohlenstoff mit ganz verdünntem Bromwasser, so nimmt dieses allmälig bei vorsichtigem Zusatz die ganze Base unter intensivblauer Färbung auf, dann folgt bei weiterem Zusatz von Brom der Uebergang in intensiv dunkelgrüne Färbung der wässrigen Lösung und endlich wird bei fortgesetztem Bromzusatz die obere, wässrige Lösung auf einmal farblos, während die vorher farblose Schwefelkohlenstoffschicht tief dunkelroth gefärbt wird. Es ist uns einmal gelungen, den aus ätherischer Lösung durch Bromdampf erhaltenen blauen Körper zu fixiren, allein eine Darstellung desselben in etwas grösserer Menge scheint mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Wir hatten gehofft, durch Einwirkung von Bromdampf auf trocknes Benzidin in dieser Beziehung zum Ziele gelangen zu können, allein auch das gelingt nicht, da es nicht zu vermeiden ist, dass immer Spuren von Benzidin unverändert bleiben, und da diese nicht wohl entfernt werden können, ohne dass gleichzeitig erfolgende Zersetzung zu befürchten ist. Von der Empfindlichkeit der Reaktion giebt folgender Versuch Zeugniss: 0.1 g Benzidin wurden in 500 Ccm. Wasser gelöst und von dieser Lösung wurden sodann 5 Ccm., die also genau 0.001 g Benzidin enthalten, wieder zu 500 Ccm. mit Wasser verdünnt. In dieser letzteren Flüssigkeit — die eine Verdünnung von 1:500,000 darstellt — lässt sich durch vorsichtigen Zusatz eines so weit verdünnten Bromwassers, dass es keine Farbe mehr zeigt, allerdings die blaue Reaktion nicht mehr, wohl aber die grüne und durch Zusatz von mehr Brom die gelbrothe Reaktion so scharf und deutlich hervorrufen, dass die Grenze der Wahrnehmbarkeit noch bei Weitem nicht erreicht ist. 5 Ccm. der $\frac{1}{500000}$ Lösung, welche also $\frac{1}{100}$ Milgrm. Benzidin enthaltend, genügen vollkommen, um den Versuch mit Sicherheit ausführen zu lassen. Auch mit Jodwasser werden ganz ähnliche Reaktionen erhalten.

Ist, wie oben gezeigt, die Darstellung der rothen Verbindung auch in grösseren Mengen im Allgemeinen leicht, so trifft das nicht mehr zu für die Gewinnung des Präparates im reinen, trocknen Zustand, weil einerseits dabei jedes Erwärmen vermieden werden muss — denn je trockner die Verbindung wird, um so leichter verpufft sie — und weil andererseits das Trocknen rasch ausgeführt werden muss, da sich sonst das schön rothe Präparat — auch beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccater — auf einmal, ohne jeden

nachweisbaren Grund in eine schwarze Masse verwandelt; wir haben im Laufe unserer Untersuchung von diesem schwarzen Körper wider unsern Wunsch eine reichliche Menge erhalten und werden uns bemühen, die näheren Beziehungen derselben aufzuklären; für die Gewinnung der unveränderten rothen Verbindung im trocknen Zustand haben wir vor der Hand keinen andern Weg gefunden als den, das frisch hergestellte Präparat nach dem Filtriren und Absaugen in möglichst dünnen Schichten im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure stehen zu lassen. So getrocknet, stellt die Verbindung ein schön rothes Pulver von sammetartigem Glanz dar, das beim Pressen im Agatmörser wenigstens an einzelnen Stellen einen gräulichen Metallschimmer annimmt. Sie ist in heissem Alkohol, wie in Aether, Benzol und andern Kohlenwasserstoffen, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Eisessig löslich, wird aber aus allen diesen Lösungsmitteln nur wieder im amorphen Zustand erhalten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Röhrchen tritt unter Entwicklung von gelben Dämpfen Verpuffung ein, indem sich eine voluminöse, stark aufgeblähte Kohle bildet, die an der Luft schnell vollständig verbrennt. Die mit der sorgfältig getrockneten Substanz bis jetzt ausgeführten Analysen führen zu der Zusammensetzung: $C_{12}H_7Cl_3N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	47.76 pCt.	47.8 pCt.
H	2.44 -	2.3 -
N	10.1 -	9.4 -
Cl	34.2 -	35.3 -

also zu der Formel eines Benzidinderivates, welches sich durch Ersetzung von 5H durch 3Cl und 1O von dem Benzidin ableitet und seinen Eigenschaften nach etwa als der folgenden Struktur entsprechend:



angesprochen werden könnte. In dieser Beziehung hoffen wir zu weiteren Aufschlüssen durch die Reduktionsprodukte zu gelangen, welche sich aus dem rothen Körper einerseits beim Behandeln der salzsauren Lösung[1]) mit Zinn und Zink, andererseits beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam oder Schwefelammonium leicht bilden. Durch alle drei Reduktionsmittel entstehen farblose

[1]) Die Verbindung löst sich in heisser concentrirter Salzsäure in ziemlicher Menge mit dunkelrother Farbe auf. — In verdünnter Salzsäure ist sie kaum, in Wasser gar nicht löslich. (Vergl. Ann. Chem. Pharm. 174, 227.)

Verbindungen, deren Untersuchung uns eben beschäftigt und von denen namentlich die durch Schwefelammonium entstehende leicht rein und krystallisirt erhalten wird. Auch die Oxydationsprodukte der rothen Verbindung, namentlich die durch Salpetersäure entstehenden, haben wir zu studiren angefangen: In concentrirter Salpetersäure löst sich schon in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen, die Verbindung zunächst unter Bestehenbleiben der rothen Farbe auf; beim Kochen aber verschwindet dieselbe unter lebhafter Entwickelung von Stickoxyd nach und nach vollständig, und aus der genügend eingeengten Lösung scheidet sich eine gelbe, flockige Substanz ab, die aus Benzol und Cumol in feinen, gelben, leicht verpuffenden Krystallnadeln erhalten werden kann, während beim vollkommnen Eindampfen der Salpetersäure eine gelbrothe, harzige Masse hinterbleibt.

Ganz anders und ohne wesentliche Bildung von gefärbten Körpern verläuft die Einwirkung der Halogene auf Benzidin, wenn sich das letztere in einen sehr grossen Ueberschuss von freier Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure enthaltender Lösung befindet. Wir haben die hierauf bezüglichen Untersuchungen bis jetzt nur für Brom durchgeführt und zunächst festgestellt, dass, wenn wenigstens 25 Gewichtstheile Bromwasserstoffsäure auf 1 Gewichtstheil Benzidin sich in Lösung befinden, dieses so gut wie quantitativ in Tetrabrombenzidin übergeführt wird; da letzteres, wie ja nach Analogiefällen zu erwarten ist, keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, so scheidet es sich sofort aus und zwar in so voluminösen Massen, dass sich die Reaktion bei Anwendung von ½ g Benzidin sehr gut zu einem Vorlesungsversuch eignet, um zu demonstriren, wie durch Einführung von Halogen die basischen Eigenschaften des Benzidins vollkommen aufgehoben werden. — Das rohe Tetrabrombenzidin ist in der Regel von gelbgrauer oder schmutzig violettgrauer Farbe und wird am besten durch Sublimation gereinigt, wobei man es in Form feiner, glänzender, farbloser Nädelchen vom Schmelzpunkt 284° bis 286° C. erhält. Es ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. löslich, in Wasser und Säuren unlöslich, die Analysen ergaben:

	Gefunden 1.	2.	Berechnet	
C	28.71	28.73	28.8	pCt.
H	2.57	1.90	1.60	-
Br	63.86	63.77	64.00	-

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das Tetrabrombenzidin allmälig aufgelöst unter lebhafter Entwickelung rother Dämpfe, deren wässrige Lösung eine starke Bromreaktion giebt. Aus der salpetersauren Lösung scheidet sich nach gehörigem Ein-

engen eine gelblich gefärbte, stickstoffhaltige, wie es scheint, bromfreie Verbindung ab, die in kleinen Nädelchen krystallisirt erhalten werden kann, deren nähere Untersuchung jedoch noch nicht abgeschlossen ist.

Freiburg i. B., Januar 1881.

---

23. C. Böttinger: I. Ueber Aethylidenbernsteinsäure [1]).

Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Hoffnung Oxyäthylidenbernsteinsäure, respektive Tartronsäure [2]) zu gewinnen, liess ich vor mehreren Jahren Blausäure und Salzsäure auf Brenztraubensäure [3]), resp. Glycoylsäure [4]) einwirken. Meine Versuche ergaben mir nicht das gewünschte Resultat; an Stelle der erwarteten dreiatomig-zweibasischen Säuren wurden deren Zersetzungsprodukte, Milchsäure [4]), resp. Glycolsäure [5]) und Kohlensäure erhalten, indessen wurde der Nachweis erbracht, dass letztere Säuren Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Substanzen, der Zwischenglieder der Reaktion, sind. Durch eine Abänderung der Versuchsbedingungen ist es mir gelungen die Brenztraubensäure (nur mit

---

[1]) Trägt man ein Molekulargewicht Brenztraubensäure vorsichtig in wenig absoluten Alkohol ein, in welchem ein Molekulargewicht Cyankalium suspendirt ist, so entsteht eine additionelle Verbindung von der Zusammensetzung

$$CH_3—C\begin{matrix}(OH)\\CN\\COOK\end{matrix} + C_2H_6O.$$

Dieselbe ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt bei langsamer Abscheidung in durchsichtigen Rosetten. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfliesst beim Zusammentreffen mit Wasser. Die kalte wässrige Lösung desselben wird nicht von Barytwasser, essigsaurem Blei oder salpetersaurem Silber gefällt. Erwärmt man Lösungen des Salzes, welche mit essigsaurem Blei resp. salpetersaurem Silber versetzt sind, so scheidet sich plötzlich Cyanblei resp. Cyansilber ab. Beim Verseifen mit kalter concentrirter Salzsäure wird das Salz theils in Blausäure und Brenztraubensäure gespalten, theils in $CH_3—C\begin{matrix}(OH)\\COOH\\CONH_2\end{matrix}$ umgewandelt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, 327.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 198, 209.

[4]) Jahresb. für 1871. 580.

[5]) Bei der Bereitung des Zinksalzes darf die Flüssigkeit nicht gekocht werden, sonst entsteht ein weisses, auch in siedendem Wasser unlösliches Zinksalz. Einige Zinkbestimmungen machen es wahrscheinlich, dass das Salz oxyäthylidenbernsteinsaures Zink ist.

dieser Säure konnte ich zur Zeit den Versuch anstellen) in einen stickstoffhaltigen Körper umzuwandeln, der weiter nichts ist als Oxyäthylidensuccinaminsäure. Dieser Körper wird sich voraussichtlich leicht in Oxyäthylidenbernsteinsäure umwandeln lassen. Versuche zur Erreichung dieses Zieles sind im Gang.

Ich verfuhr wie Urech[1]). Brenztraubensäure (1 Mol.) wurde auf fein gepulvertes, kalt gehaltenes Cyankalium (etwas mehr als ein Mol.) getröpfelt und die unter Entwicklung von Blausäure schaumbreiig werdende weisse Masse zerrieben, alsdann vorsichtig mit concentrirter Salzsäure versetzt. Nach Beendigung der ziemlich energischen Reaktion wurde das Produkt in wenig Wasser aufgelöst und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der nach Verjagung des Aethers zurückbleibende stickstoffhaltige, stark sauer reagirende Syrup wurde in das Zinksalz[1]) umgewandelt. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, dessen Lösung in Natronlauge beim Erwärmen Ammoniak entwickelt. Das exsiccatortrockne Salz verliert beim Erhitzen auf 100° gegen 15 pCt. an Gewicht. Die Analyse bei 100° getrockneten Salzes ergab die Werthe: C = 29.01 pCt., H = 3.8 pCt., Zn 20.2 pCt., welche der Formel:

$$CH_3 \cdot C\begin{cases} OH \\ COO_{Zn} \\ CONH_2 \end{cases}$$

entsprechen, denn dieselbe verlangt; C = 29.11 pCt., H = 3.64 pCt., Zn = 19.81 pCt. Beim Versetzen der Zinksalzlösung mit Silbernitrat fällt das Silbersalz in Form eines weissen, flockigen, beim Erwärmen der Flüssigkeit pulvrig werdenden Niederschlags, welcher salpetersaures Silber hartnäckig zurückhält. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab 45.2 pCt. Ag. Berechnet für $C_4H_6NO_4Ag$: 45 pCt. Ag.

München, 8. Januar 1881.

24. Br. Pawlewski: Einfache Methode der Siedepunktsbestimmungen.

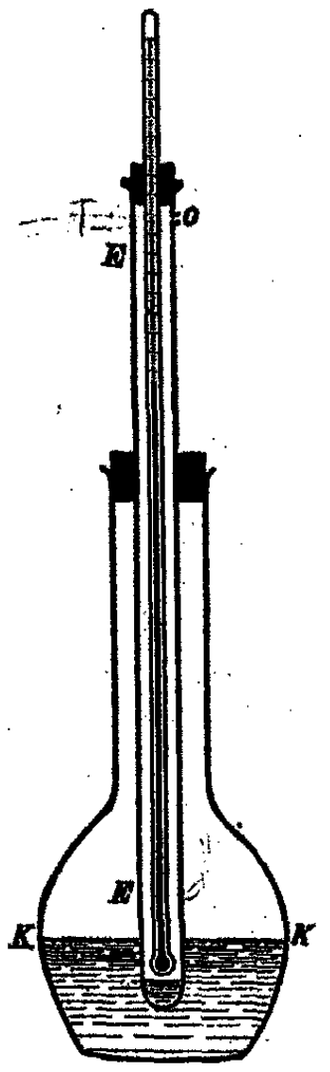
(Eingegangen am 10. Januar 1881; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Die Bestimmung der Siedepunkte bei den chemischen Arbeiten ist eine ziemlich wichtige Manipulation, aber die bisher benutzten Methoden solcher Bestimmungen entsprechen nicht den Erfordernissen der Praxis: entweder die Bestimmungen selbst sind un-

[1]) Bei der Bereitung des Zinksalzes darf die Flüssigkeit nicht gekocht werden, sonst entsteht ein weisses, auch in siedendem Wasser unlösliches Zinksalz. Einige Zinkbestimmungen machen es wahrscheinlich, dass das Salz oxyäthylidenbernsteinsaures Zink ist.

genau, oder sie sind nur dann ausführbar, wenn man grössere Quantitäten der Körper unter Händen hat — dabei verliert man ein gewisses Quantum des benutzten, manchmal sehr kostbaren Körpers. Selbst der von M. Berthelot[1]) angegebene Apparat genügt den oben gesagten Erfordernissen nicht: er hebt theilweise nur die erste Ungenauigkeit auf, doch die anderen durchaus nicht. Dagegen beugt der unten beschriebene Apparat, meiner Ansicht nach, allen angeführten Ungenauigkeiten vor: die Thermometerangaben sind exakt und die Bestimmung selbst ist auch mit sehr kleinen Flüssigkeitsqantitäten möglich.

Dieser Apparat ist dem bei Schmelzpunktsbestimmungen gebräuchlichen ähnlich. Ein Kölbchen *KK* von 100 ccm Capacität ist zur Hälfte mit Glycerin (resp. Schwefelsäure, Anilin oder auch mit Paraffin) gefüllt. In seinem Halse befindet sich ein Stopfen mit engem Seitenkanal und einer Oeffnung in der Mitte, durch welche ein dünnwandiges Probirglas *EE*, 15—20 ccm lang, 5—7 mm breit, geht. Das untere geschlossene Ende dieses Probirglases taucht in Glycerin ein. Ueber dem Halse des Kölbchens der Eprouvette ist eine kleine Oeffnung *O* von 2 mm im Durchmesser. Man bringt in das Probirglas einige Tropfen (0.5—1.5 cc) der zu untersuchenden Flüssigkeit, befestigt darüber im oberen Theile des Probirglases (vermittelst eines kleinen Stöpsels) ein Thermometer T. Das Quecksilber im Thermometer steigt beim Erwärmen des Apparates rasch und bleibt bei einem bestimmten Punkte einige Minuten beständig — dieser Punkt ist eben der gesuchte Siedepunkt. Auf diesem Punkte bleibt das Quecksilber so lange, als im Probirglase sich noch Spuren der Flüsigkeit befinden, obgleich die Temperatur des umgebenden Glycerins viel höher ist (20—40° C.), als der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit.



Die nach dieser Methode erhaltenen Daten stimmen gänzlich mit der auf andere Weise gefundenen Zahlen überein — jedoch erhält man sie schneller, genauer und nicht mit solchen Schwierigkeiten, wie es nach anderen Methoden der Fall ist.

Warschau, Universitätslaboratorium, 28. December 1880.

[1]) Ann. de Chim. et de Physique. 1877. 562.

25. C. Böttinger: Ueber Aniluvitoninsäure.

(Eingegangen am 11. Januar.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Die Bildungsweisen und die Eigenschaften der Aniluvitoninsäure[1]) sind von mir in den Annalen der Chemie und Pharmacie ausführlich beschrieben worden.

Die Säure krystallisirt in zwei Modifikationen, verwirrte, weisse, feine Nadeln, oder durchsichtige, vierseitige Nadeln und bindet ein Molekül Wasser, welches sie aber schon bei längerem Liegen an trockener Luft, rasch im Exsiccator verliert.

0.522 g Substanz verloren bei 100° 0.0460 g Wasser entspr. 8.81 pCt. H_2O.

0.1938 g lufttrockne Säure lieferten 0.4587 g CO_2 und 0.0981 g H_2O entspr. 64.54 pCt. C, 5.62 pCt. H.

Die Formel $C_{11}H_9NO_2 + H_2O$ verlangt: 8.78 pCt. H_2O, 64.39 pCt. C, 5.36 pCt. H.

Das aniluvitoninsaure Silber krystallisirt in kleinen Blättchen. Das Salz darf für die Analyse nur bei 100° getrocknet werden. Bei höherer Temperatur erleidet es allmählich geringfügige Zersetzung, welche sich bei der Analyse zu erkennen giebt, indem der Silbergehalt zu-, der Kohlenstoffgehalt abnimmt.

0.3445 g Substanz lieferten 0.5623 g CO_2 und 0.0940 g H_2O entspr. 44.52 pCt. C, 3.03 pCt. H.

0.176 g Substanz lieferten 0.0647 g Ag entspr. 36.77 pCt. Ag.

Berechnet für $C_{11}H_8AgNO_2$; C = 44.88 pCt., H = 2.72 pCt., Ag = 36.74 pCt.

Zum besseren Vergleiche stelle ich hier die in meiner oben citirten Abhandlung angegebenen analytischen Werthe mit denjenigen zusammen, welche die neue Formel verlangt.

Bei 110° getrocknete Säure verschiedener Darstellung hatte die Werthe ergeben:

C = 70.66, 70.90, 70.09, 70.84, 70.93, 70.41 pCt. } Im Mittel C = 70.64 pCt.
H = 5.36, 5.19, 5.29, 5.27, 5.27, 5.37 - } Im Mittel H = 5.29 -

Die Formel $C_{11}H_9NO_2$ verlangt: C = 70.59 pCt., H = 4.86 -

Im lufttrocknen Chlorhydrat wurden früher gefunden:
C = 55.05 pCt., H = 5.17 pCt., Cl im Mittel = 14.4 pCt.
In demselben sind neuerdings gefunden worden:
0.1784 g Substanz lieferten 0.1052 g AgCl. entspr. 14.59 pCt. Cl.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 191, 321.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2 + H_2O + HCl$; C = 54.65 pCt., H = 4.97 pCt., Cl = 14.7 pCt.

Dass das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure beim Erhitzen Wasser und Salzsäure verliert, habe ich in meiner Abhandlung analytisch belegt; es sei daher auf dieselbe verwiesen.

Die Analyse des lufttrocknen Platindoppelsalzes der Aniluvitoninsäure hatte die Werthe ergeben:

C = 32.26, H = 3.20, Cl = 25.71, Pt = 24.00 pCt.

Die Formel $(C_{11}H_9NO_2)_2\,2HCl + 2H_2O + PtCl_4$ verlangt: C = 32.21, H = 2.92, Cl = 25.9, Pt = 23.98 pCt.

Im Barytsalze sind gefunden worden im Mittel 26.82 pCt. Ba. Berechnet für $C_{11}H_8BaNO_2$: 26.91 pCt. Ba.

Aniluvitoninsaures Kupfer scheidet sich in Form eines grünlichen Pulvers ab, wenn die wässrige Lösung der Säure mit essigsaurem Kupfer versetzt und gekocht wird.

Uebermangansaures Kalium wandelt die Aniluvitoninsäure in eine Carbonsäure des Pyridins um, welche mit Eisenvitriol eine rothe Farbenreaktion giebt, ein unlösliches Baryumsalz bildet, deren Studium aber noch nicht beendigt ist.

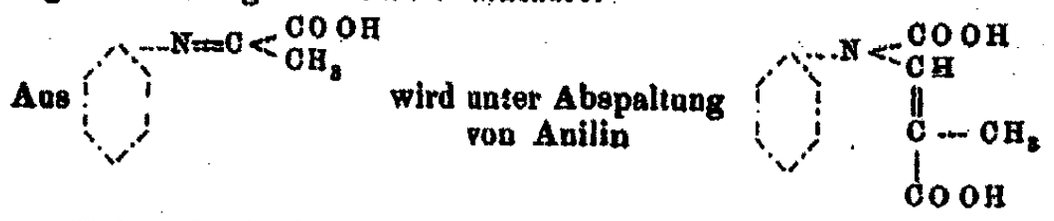
In die oben citirte Abhandlung hat sich ein Fehler eingeschlichen, insofern in derselben angegeben worden ist, dass die Aniluvitoninsäure[1]) bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure neben einem eigenthümlichen Reduktionsprodukt Anilin bilde. Es bildet sich bei dem Processe *kein Anilin*, die Angabe, welche sich auch nicht in meinen Notizen verzeichnet findet, ist eine irrthümliche. Das Reduktionsprodukt der Aniluvitoninsäure wird, wie ich gezeigt habe, schon durch Behandeln mit Platinchlorid zu Aniluvitoninsaure oxydirt.

Die Base, welche beim Erhitzen der salzsauren Aniluvitoninsäure mit Natronkalk entsteht, beginnt bei 233° zu destilliren und ist bei 240° übergegangen. Da reines Chinolin bei 238° siedet, so weist die Siedepunktsdifferenz auf eine Verunreinigung meiner Base mit einer homologen Substanz hin. In der That enthalten Platinsalze, welche aus den höhersiedenden Antheilen der Base dargestellt worden sind, etwas weniger Platin als Chinolinplatinchlorid, obwohl die Salze selbst bei Betrachtung mit dem Mikroskop nicht von einander zu unterscheiden sind. Gefunden 29.01 pCt. Pt. Berechnet 29.5 pCt. Pt. *Vielleicht dürfte* bei der Destillation reiner Aniluvitoninsäure mit Natronkalk nur die homologe Base entstehen.

---

[1]) In derselben Abhandlung ist auch die Reduktionsfähigkeit der Uvitoninsäure hervorgehoben worden. Ob diese Säure beim Verschmelzen mit Kali in eine aromatische Säure umgewandelt wird (Ann. Chem. Pharm. 188, 886), soll neuerdings geprüft werden.

Wenn man sich erinnert, dass die Brenztraubensäure beim Kochen der zum Theil mit Barythydrat neutralisirten, wässrigen Lösung in Brenzweinsäure übergeht, so hat man einen Anhaltspunkt für die Deutung der Bildung der Aniluvitoninsäure.



Welche Stelle des Benzolringes bei der Condensation dieses hypothetisch angenommenen Gebildes zu Aniluvitoninsäure in Mitleidenschaft gezogen wird, bleibt vorläufig unentschieden, denn aus dem Umstand, dass Orthotoluidin und Anthranilsäure[1]) mit Brenztraubensäure dieselbe Condensation zeigen wie das Anilin,[2]) kann nicht geschlossen werden, dass die Condensation nicht doch in der Nachbarschaft des Stickstoffs erfolgt.

München, 8. Januar 1881.

---

26. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

Zweite Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. Januar 1881.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Blättern (1879, 1641) einige Versuche der HHrn. Plimpton und Hof über die Verbindungen des Naphtochinons und Phenanthrenchinons mit Ammoniak resp. primären Aminen mitgetheilt. Diese Versuche wurden hauptsächlich begonnen, um Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der verschiedenen Chinone zu gewinnen, und die entstehenden Verbindungen schienen in der That zu diesem Zweck ganz geeignet zu sein. So wurde z. B. im Phenanthrenchinon 1 Atom Sauerstoff durch $\overset{II}{N}H$ oder $\overset{II}{N}CH_3$ ersetzt, während im Naphto- und Benzochinon unter gleichen Umständen kein Austausch von Sauerstoff stattfand, sondern unter Elimination von Wasserstoff resp. Bildung von Hydrochinon eine Ver-

---

[1]) Das Ann. Chem. Pharm. 188, 340 beschriebene Condensationsprodukt der Anthranilsäure liefert beim Erhitzen mit Natronkalk dieselbe Base wie die Aniluvitoninsäure.

[2]) Für die ersten Condensationsprodukte der Brenztraubensäure mit Anilin u. s. w. ist die intensiv blaue Farbe der Kalischmelze charakteristisch. Trägt man die Körper in concentrirte Kalilauge ein und kocht, so entweicht zunächst Anilin; sobald die Masse *dickliche Beschaffenheit angenommen hat, wird sie intensiv blau* und entwickelt eine Base vom Geruch des Chinolins.

bindung mit Aminresten eintrat; das Naphtochinon verband sich scheinbar mit einem zweiwerthigen, das Benzochinon nach vorläufigen Versuchen dagegen mit zwei einwerthigen Aminresten.

Bei beiden Chinonen nahmen wir, wesentlich gestützt auf das Verhalten des Naphtochinonanilids, eine wirkliche Addition an und gaben den betreffenden Verbindungen die Formeln:

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>N.C_6H_5 \qquad C_6H_4\begin{cases}O-NHC_6H_5\\O-NHC_6H_5\end{cases};$$

die Möglichkeit eines Austausches von 1 oder 2 Atom Wasserstoff gegen den einwerthigen Anilinrest wurde zunächst nicht in Betracht gezogen.

Weitere Versuche mit dem Naphtochinon und namentlich mit dem Thymochinon legen aber die Vermuthung sehr nahe, dass bei den in Rede stehenden Reaktionen der Chinonsauerstoff ganz intact bleibt und nur ein Austausch von einem oder mehreren Wasserstoffatomen gegen Aminreste stattfindet.

Aus dem Naphtochinon hat Plimpton[1]) z. B. durch Einwirkung von Dimethylamin eine Verbindung erhalten, welche nach der Formel $C_{10}H_5O_2N(CH_3)_2$ zusammengesetzt ist. Von einer Addition in dem früheren Sinne kann hier füglich keine Rede sein, ebenso wenig von einem Austausch des 1 Atom Sauerstoff gegen Aminreste, denn in beiden Fällen hätten 2 Mol. $NH(CH_3)_2$ in Wirkung treten müssen, und man wird daher eine Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff durch $N(CH_3)_2$ annehmen müssen.

Zu einem ähnlichen Ergebniss hat die Untersuchung der Methylaminderivate des Thymochinons durch Hrn. Wülffing geführt; auch bei Anwendung eines primären Amins scheint mit Leichtigkeit der Wasserstoff des dem Chinon zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs durch Reste $NH\overset{I}{R}$ ersetzt werden zu können. Was für Thymochinon gilt, wird wahrscheinlich auch für Benzochinon und Naphtochinon Gültigkeit haben, und die aus diesen Chinonen entstehenden Verbindungen werden in ähnlicher Weise zu interpretiren sein, wie die aus dem Thymochinon dargestellten[2]).

Das Thymochinon giebt nach Wülffing's Versuchen mit dem Methylamin zwei verschiedene Verbindungen, welche nach den Formeln $C_{10}H_{12}O_2N(CH_3)$ und $C_{10}H_{12}O_2(NCH_3)_2$ zusammengesetzt sind; die Bildung derselben lässt sich durch die Gleichungen:

$$C_{10}H_{12}O_2 + NH_2CH_3 = C_{10}H_{12}O_2(NCH_3) + H_2$$
$$C_{10}H_{12}O_2 + 2NH_2CH_3 = C_{10}H_{12}O_2(NCH_3)_2 + 2H_2$$

---

[1]) Plimpton, Inauguraldissertation Marburg 1880.

[2]) In Folge dieser Erwägungen habe ich das Studium des Naphtochinons durch Hrn. Dr. Baltzer fortsetzen und auch auf die gechlorten Naphtochinone ausdehnen lassen. T. Z.

ausdrücken, doch geben diese Gleichungen noch kein Bild von der stattfindenden Reaktion.

Das Gesammtverhalten der zweiten Verbindung und namentlich die Bildung derselben aus Dibromthymochinon spricht dafür, dass sie durch die Formel: $C_6\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\NHCH_3\\NHCH_3\\O_2\end{cases}$ ausgedrückt werden muss, und auch für die erste Verbindung ist es am einfachsten, eine analoge Formel: $C_6H\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\NHCH_3\\O_2\end{cases}$ anzunehmen.

Die den früheren Anschauungen entsprechenden Formeln:

$$C_{10}H_{12}\begin{cases}O\\O\end{cases}{>}NCH_3 \quad \text{und} \quad C_{10}H_{12}\begin{cases}O\cdots NCH_3\\ \quad\vdots\\C\cdots NCH_3\end{cases}$$

können hier kaum in Betracht kommen und auch die Formeln:

$$C_6H\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\OH\\NCH_3\\O\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\OH\\OH\\NCH_3\\NCH_3\end{cases}$$

haben wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

Beide Verbindungen entstehen gleichzeitig, wenn Thymochinon in alkoholischer Lösung mit Methylamin zusammengebracht wird. In der Kälte und in concentrirter Lösung scheint vorzugsweise die Bimethyl-, in verdünnterer dagegen die Monomethylverbindung zu entstehen. Erstere scheidet sich beim Stehen der Mischung grösstentheils aus, und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen; der Rest kann durch wenig Wasser ausgefällt werden, während das Monomethylderivat in der tiefvioletten, fast schwarzen Flüssigkeit gelöst bleibt und erst durch Zusatz von viel Wasser in Form von schwarzen öligen Tropfen ausfällt. Man erhält es rein durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen es sehr leicht übergeht; ein kleiner Theil scheidet sich aus dem Destillat in Form von schwarzen Blättern aus, der grössere bleibt gelöst und wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Das Bimethamido- oder Bimethylidothymochinon [1], $C_6\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\NHCH_3\\NHCH_3\\O_2\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Alkohol in röthlich violetten

[1]) Bi ist hier im Gegensatz zu Di gebraucht.

langen Nadeln, welche bei 203° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. In Eisessig, in Benzol und in Aether ist die Verbindung ebenfalls löslich, in Natronlauge unlöslich. Von verdünnter Salzsäure wird sie mit gelber Farbe gelöst, doch tritt hier sehr bald Zersetzung ein.

Acetylchlorid löst die Verbindung auf und aus der Lösung lässt sich ein schwer zu reinigender weisser Körper abscheiden, welcher saure Eigenschaften besitzt, sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgefällt wird. Aus der Analyse lässt sich mit Sicherheit keine Formel ableiten, es scheint hier eine Di- oder Monacetylverbindung vorzuliegen; die sauren Eigenschaften würden dann für die letztere Verbindung sprechen. Benzoylchlorid wirkt in ähnlicher Weise ein, der Körper ist leichter zu reinigen, er löst sich nicht in Alkalien und besitzt genau die Zusammensetzung eines Dibenzoylderivats. In kleiner Menge entsteht auch hier eine in Alkalien lösliche Verbindung.

Mit Schwefelsäure oder mit Aetzkali in alkoholischer Lösung gekocht wird die Bimethylverbindung sehr leicht zerlegt; es entsteht Methylamin und Dioxythymochinon, identisch mit dem von Ladenburg dargestellten; wir haben dasselbe auf diese Weise im Zustande völliger Reinheit erhalten und durch die Darstellung der Acetyl- und Benzoylverbindung genauer charakterisirt.

Das Dioxythymochinon, $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$, krystallisirt in schön rothen Nadeln und Prismen, welche bei 213° schmelzen und sich sublimiren lassen. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als dunkelgelbes Pulver gefällt. Das Baryumsalz, $C_{10}H_{10}(O_2Ba)O_2 + H_2O$, krystallisirt in dunkel violetten oder schwarz grünen, glänzenden Nadeln und Blättchen und ist in Wasser schwer löslich; das Bleisalz, $C_{10}H_{10}(O_2Pb)O_2$, bildet einen grünen Niederschlag, das Silber- einen dunkeln Niederschlag, welcher sich leicht zersetzt. Die Diacetylverbindung, $C_{10}H_{10}(O.C_2H_3O)_2O_2$, krystallisirt in gelblichen, bei 81° schmelzenden Nadeln. Die Dibenzoylverbindung, $C_{10}H_{10}(OC_7H_5O)O_2$, bildet schöne, gelbliche dicke Prismen oder Nadeln, welche bei 163° schmelzen.

Beim Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure auf 120—130° bildet sich ebenfalls Dioxythymochinon, doch entstehen gleichzeitig noch andere, in Wasser leicht lösliche Körper, wahrscheinlich Oxy- oder Dioxyhydrochinon; mit Eisenchlorid entstand bei dem einen Versuch in der wässrigen Lösung ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol in gelben, bei 165° schmelzenden Blättchen krystallisirte und seinen Eigenschaften nach nichts anderes sein konnte als Oxythymochinon; bei einem zweiten Versuche wurde die wässrige Lösung mit Aether ausgezogen und dieser verdunstet, hierbei

trat Oxydation ein, das Produkt bestand dieses Mal aus reinem Dioxythymochinon.

Die Bildung dieses letzteren Körpers kann nicht auffallen, die schweflige Säure hat einfach einen Theil des Dioxythymochinons zu dem entsprechenden Dioxyhydrochinon reducirt und dieses sich dann wieder oxydirt. Weniger leicht ist das Auftreten eines Monoxychinons bei der Oxydation der Mutterlauge zu erklären, hier muss die Bildung eines Monoxyhydrochinons vorangegangen sein und dieses könnte aus dem Dioxyderivat durch die schweflige Säure nach der folgenden Gleichung entstanden sein:

$$C_{10}H_{10}\begin{Bmatrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{Bmatrix} + SO_2 + H_2O = C_{10}H_{11}\begin{Bmatrix}OH\\OH\\OH\end{Bmatrix} + SO_4H_2$$

Schwefelammonium oder Zinnchlorür führen keine derartigen Zersetzungen herbei, hier scheint einfach eine Addition von Wasserstoff stattzufinden; die alkoholische Lösung des Dimethylderivats entfärbt sich auf Zusatz von Zinnchlorür schon in der Kälte, mit Schwefelammonium beim Erwärmen. Die entstandenen Reduktionsprodukte wurden aber durch den Sauerstoff der Luft so leicht in das ursprüngliche Produkt zurück verwandelt, dass eine Darstellung nicht möglich war.

Nach diesen Versuchen erscheint die oben gegebene Formel als die wahrscheinlichste, das Verhalten der Verbindung gegen Säurechloride und gegen Reduktionsmittel wird hinlänglich durch sie erklärt; sie steht weiter im vollen Einklange mit der leichten Umwandlung in Dioxythymochinon. Ausser dieser Formel könnte nur noch die folgende $C_6\begin{Bmatrix}C_3H_7\\CH_3\\OH\\OH\\(NCH_3)_2\end{Bmatrix}$ in Betracht kommen und es lässt sich nicht leugnen, dass die Bildung der Acetyl- und Benzoylverbindung durch diese Formel besser erklärt wird, wie durch die angenommene; die Spaltung in Dioxythymochinon und Methylamin ist auch hier verständlich, weniger gut die Reduktionserscheinungen, man müsste an eine Addition von Wasserstoff, an die Gruppe NCH_3 denken.

Was die Entstehung einer Verbindung von obiger Formel anbetrifft, so ist ist dieselbe allerdings an und für sich wenig wahrscheinlich; wir haben es aber dennoch für angezeigt gehalten, Versuche anzustellen, um unsere Verbindung noch auf anderen Wege zu erhalten und sind hierbei zu günstigen Resultaten gekommen. Die Bimethylverbindung entsteht leicht und in grossen Mengen bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibromthymochinon und da andererseits dieses letztere sich in Dioxythymochinon umwandeln lässt, so wird man

kaum daran zweifeln können, dass die Gruppen $NHCH_3$ die Bromatome und die OH-Gruppen dieselben Plätze einnehmen.

Das Methylamido- oder Methylidothymochinon, für welches wir die Formel: $C_6H\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\NHCH_3\\O_2\end{cases}$ angenommen haben, unterscheidet sich in seinen äusseren Eigenschaften ganz wesentlich von dem Bimethylderivat; es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; selbst Wasser löst ziemliche Quantitäten auf. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in dunkel violetten, fast schwarzen, glänzenden Blättchen, welche bei 74° schmelzen. Aus Ligroïn (Sdp. 40—45°) krystallisirt sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in schwarzen, compacten Krystallen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid reagiren in ähnlicher Weise, wie auf die Bimethylverbindungen, die entstandenen Derivate liessen sich aber nicht reinigen.

In alkoholischer Lösung wird die Methylverbindung sehr leicht von Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt; es spaltete sich Methylamin ab und es entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung und dem Verhalten des Monoxythymochinons.

Das so dargestellte Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in orangefarbenen oder bräunlich gelben Blättern und breiten Nadeln, welche bei 174—175° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In Alkalien löst es sich mit violettrother Farbe, die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen.

Wässrige schweflige Säure wirkt beim Erhitzen im geschlossenen Rohre ebenfalls zersetzend ein, die Spaltungen verlaufen hier indessen nicht glatt. Bei einem Versuche erhielten wir das oben beschriebene Dioxythymochinon neben Thymohydrochinon und einem dritten, in Wasser leicht löslichen Körper, welcher bei der Oxydation mit Eisenchlorid das bei 165° schmelzende Oxychinon lieferte. Bei einem zweiten Versuche war in der wässrigen Lösung ein Reduktionsprodukts des Methylderivats enthalten und Eisenchlorid regenerirte den ursprünglichen Körper; ausgeschieden hatte sich ein Gemenge von Dioxy- und Oxythymochinon, beim Erhitzen mit schwefliger Säure löste sich das letztere und konnte durch Eisenchlorid wieder gewonnen werden; es schmolz bei 165°. Ein dritter Versuch ergab wieder Dioxythymochinon, durch Eisenchlorid konnte aber kein Monoxythymonchinon, sondern nur der ursprüngliche Körper neben Dioxythymochinon erhalten werden.

Schwefelammonium oder Zinnchlorür reduciren kräftig, die tief violette Lösung des Methylderivats wird sofort entfärbt, doch genügt schon der Zutritt von Luft, um den ursprünglichen Körper zu regeneriren.

Wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, haben wir aus beiden Methylderivaten durch Behandeln mit wässriger schwefliger Säure und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid eine bei 165° schmelzende Verbindung erhalten, welche nichts anderes sein kann, als ein Orythymochinon, während durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Monomethylderivat ein Oxythymochinon von 175° Schmelzpunkt erhalten wurde. Wir müssen es vorläufig, namentlich im Hinblick auf die abweichenden Angaben über das Oxythymochinon, dahin gestellt sein lassen, wie diese Beobachtungen zu erklären sind, ob thatsächlich zwei verschiedene Oxythymochinone vorliegen oder ob eine Verunreinigung mit Dioxythymochinon die Ursache der verschiedenen Schmelzpunkte ist.[1])

Unser Material habe nicht ausgereicht, um diese Frage entscheiden zu können; das Monomethylderivat lässt sich nur in geringer Menge aus dem Thymochinon darstellen, und alle Versuche, auf einem anderen Wege zu diesem Körper zu gelangen, sind resultatlos geblieben.

---

27. Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss des Chinolins und Lepidins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Die interessante Abhandlung von Wischnegrasky, welche Krakau[2]) im letzten Heft dieser Berichte mittheilt, veranlasst mich über meine in ähnlicher Richtung angestellten Versuche zu referiren, welche zum Theil zu denselben Resultaten führten.

Schon vor zwei Jahren (13. Januar) theilte ich[3]) kurz die in Anbetracht der sonstigen Beständigkeit des Chinolins auffallende Beobachtung mit, dass diese Base durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig zu einem festen, amorphen, schwach basischen Körper reducirt wird, welcher Silberoxyd beim Kochen mit Wasser reducirt und mit salpetriger Säure eine röthlichgelbe Fällung giebt. Das eingehendere Studium der Reduktion des Chinolins behielt ich mir damals vor.

---

[1]) Auf die Möglichkeit der Existenz zweier Oxythymochinon hat schon Carstanjen hingewiesen, doch dürfte das von ihm erhaltene Oxythymochinon seines hohen Schmelzpunktes wegen (bis 221°) wohl Dioxythymochinon sein.

[2]) Diese Berichte XIII, 2810 vgl. auch 2400.

[3]) Koenigs. Diese Berichte XII, 101, 252.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

Wischnegradsky[1]) beobachtete dann bald darauf (Sitzung der chemischen Sektion der russischen physikalischen Gesellschaft vom 3/15. Mai 1879) bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Chinolin ausser dem von mir erhaltenen festen Reduktionsprodukte eine flüssige Base, welche bei einer dem Siedepunkte des Chinolins nahe liegenden Temperatur siedet, und welche sich von diesem durch die Eigenschaften der aus Wasser und Alkohol gut krystallisirenden salzsauren Verbindung unterscheidet.

Es muss nun einigermassen befremden, dass die HHrn. Claus und Himmelmann[2]), wie es scheint, diese Notizen von Wischnegradsky und mir, die doch in der so wenig umfangreichen Chinolinliteratur leicht zu finden waren, übersehen haben und neuerdings die „überraschende" Entdeckung machen, dass Chinolin von nascirendem Wasserstoff mit Leichtigkeit angegriffen wird. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhielten sie einen schwach gelb gefärbten, festen Körper vom Schmelzpunkt 95°, der mit Säuren krystallisirende Salze bildet.

Ich habe die Versuche über das Verhalten des Chinolins gegen reducirende Agentien im letzten Sommer wieder aufgenommen und bin dabei bisher zu folgenden Resultaten[3]) gelangt.

Da sich das aus Cinchonin und das nach Skraup synthetisch dargestellte Chinolin nach einigen vorläufigen Versuchen vollkommen gleich[4]) zu verhalten schienen, so bediente ich mich zu meinen Versuchen fortan des letzteren.

Ich erwärmte Chinolin mit Zinkstaub und Ammoniak am Rückflusskühler im Wasserbade und destillirte nach beendeter Reduktion mit Wasserdämpfen, um etwa unverändertes Chinolin überzutreiben. Der feste Rückstand wurde mit kochendem Benzol erschöpft und das Filtrat mit Ligroïn gefällt. Durch wiederholtes Lösen in heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle und partielles Fällen mit Ligroïn erhielt ich ein schwach gelbliches Produkt von schwach basischen

---

[1]) Wischnegradsky. Diese Berichte XII, 1480.

[2]) Claus und Himmelmann. Diese Berichte XIII, 2048.

[3]) Ich habe dieselben zum Theil schon in der am 20. Nov. 1880 dem Druck übergebenen Habilitationsschrift: „Studien über die Alkaloïde" publicirt.

[4]) Das Skraup'sche Chinolin und die reine von mir durch Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk erhaltene Base sieden bei derselben Temperatur 228° (uncorr.) bei 715 mm Bar; ferner geben beide nach Hoogewerff und van Dorp dieselbe Pyridindicarbonsäure, und wie aus dem Folgenden hervorgeht, nach Wischnegradsky und mir dieselben Reduktionsprodukte, sie scheinen also wirklich identisch zu sein. Zur definitiven Entscheidung dieser Frage dürften sich namentlich die Nitroverbindungen empfehlen, welche leicht rein darzustellen sind und gut krystallisiren. Aus dem Skraup'schen Chinolin dargestelltes reines Nitrochinolin, welches sich beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in zolllangen Spiessen abgesetzt hatte, schmolz bei 88—89°. Eine krystallographische Messung desselben will Hr. Dr. P. Friedländer in Groth's Zeitschrift publiciren.

Eigenschaften, welches ich bisher nicht krystallisirt erhalten konnte. Dasselbe stimmt in seinem Verhalten mit dem früher von mir beschriebenen Produkte überein. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 161—162°. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet C_9H_9N
C	82.6	82.44 pCt.
H	6.7	6.87 -
N	10.2	10.7 -

Die Zusammensetzung des Körpers stimmt also annähernd auf die Formel C_9H_9N, welche indessen in Anbetracht der physikalischen Eigenschaften desselben zu verdoppeln sein dürfte. Es ist mir bisher noch nicht gelungen krystallisirte Salze oder Derivate desselben zu erhalten. Die Substanz ist eine schwache Base, welche aus ihren Lösungen in concentrirten Säuren schon auf Zusatz von viel Wasser theilweise ausfällt. Essigsaures Natron schlägt sie aus ihren nicht zu concentrirten sauren Lösungen fast vollständig nieder. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Mit salpetrigsaurem Natron gibt eine saure Lösung der Base eine röthlich gelbe Fällung, welche nach sorgfältigem Auswaschen die Liebermann'sche Nitrosoreaktion zeigte. Sie scheint demnach eine secundäre Base zu sein. Von Jodmethyl wird sie in Gegenwart von Methylalkohol bei 130—140° kaum angegriffen. Ihr Verhalten gegen Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Silbernitrat und Silberoxyd ist früher (l. c.) schon von mir mitgetheilt worden.

Wahrscheinlich ist dieser Körper[1]) ein Tetrahydrodichinolin und vermuthlich identisch mit der von Baeyer[2]) aus Dichlorchinolin und Natriumamalgam gewonnenen Substanz.

Aehnlich dem Chinolin verhält sich nach den Beobachtungen von Graebe und Caro[3]) das Acridin, welches diese Forscher ja vor einiger Zeit als Chinolinderivat erkannt haben. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Acridin, $C_{12}H_9N$, entstehen zwei Reduktionsprodukte, ein krystallisirtes $C_{24}H_{20}N_2$ und ein amorphes $C_{24}H_{22}N_2$(?); ob dieselben noch tertiäre Basen sind, ist nicht angegeben. Diese Analogie spricht auch noch dafür, dass bei Reduktion des Chinolins gleichzeitig Polimerisation eintritt.

Beim Kochen von Chinolin mit Natriumamalgam und Alkohol wurde gleichfalls ein festes Produkt erhalten, welches in seinen Reaktionen mit dem durch Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak oder Eisessig entstandenen Körper übereinstimmte. Die aus dem

---

[1]) Auch Butlerow und Wischnegradsky (diese Berichte XIII, 2315) vermuthen in demselben ein Derivat des Dichinolins.

[2]) Baeyer. Diese Berichte XII, 460.

[3]) Caro und Graebe. Ann. Chem. Pharm. 158, 265 u. diese Berichte XIII, 99.

Reaktionsprodukte (von Na Hg) mit Wasserdampf übergetriebene flüssige Base hielt ich lange Zeit hindurch, ihrem Geruch und Siedepunkt nach, für unangegriffenes Chinolin. Eine eingehendere Untersuchung ergab indessen, dass dieselbe der Hauptmenge nach aus Tetrahydrochinolin besteht, dem häufig noch etwas Chinolin beigemengt ist. Der grösste Theil des Chinolins geht aber auch bei der Reduktion mit Alkohol und Natriumamalgam in das feste amorphe Produkt über, welches identisch zu sein scheint mit dem früher beschriebenen Körper.

Zur Isolirung des Tetrahydrochinolins wurde die Base mit Wasserdampf übergetrieben, dem Destillat durch Aether entzogen und die ätherische Lösung mit festem Aetzkali getrocknet. Durch Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Base und mehrmaliges Umkrystallisiren des entstandenen Niederschlags aus kochendem absoluten Alkohol wurde das salzsaure Salz in weissen, feinen Prismen erhalten. Dasselbe ergab nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei der Analyse Zahlen, die nahezu auf die Formel $C_9H_{11}N$, HCl stimmen:

Gefunden	Berechnet
C = 64.07	63.72 pCt.
H = 7.33	7.08 -
Cl = 20.6	20.94 -
N	8.26 -
	100.00 -

Die aus dem salzsauren Salz dargestellte Base, deren Geruch nicht mehr an Chinolin, sondern etwas an Indol erinnert, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt nach längerem Stehen in der Winterkälte zu fast farblosen Krystallen, die bei Zimmertemperatur wieder schmelzen. Ihr Siedepunkt scheint dem des Chinolins sehr nahe zu liegen, auffallender Weise aber höher als dieser; eine vorläufige Bestimmung, die indessen noch der Controlle bedarf, ergab etwa 240° (uncorr.) als Siedepunkt. Die Base ist leichter löslich in Wasser als Chinolin und eine viel stärkere Base als das früher erwähnte feste Reduktionsprodukt.

Sie wird beim Erwärmen ihrer sauren Lösungen mit Eisenchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid und Kaliumdichromat oxydirt. Selbst in stark verdünnten Lösungen bringt das letztgenannte Reagens bei gewöhnlicher Temperatur noch eine allmählich eintretende, dunkelrothe Färbung hervor; kocht man und macht nachher alkalisch, so nimmt man deutlich den Geruch des Chinolins wahr.

Mit salpetrigsaurem Natron giebt eine saure Lösung des Tetrahydrochinolins ein in verdünnten Säuren unlösliches Oel. Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron entsteht ein kaum mehr basisches Oel.

Die Base scheint demnach in der That eine secundäre zu sein und stimmt in ihrer Zusammensetzung sowohl, wie in ihren Eigenschaften mit dem von Wischnegradsky[1]) durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Tetrahydrochinolin überein, welches er durch Darstellung der Acetyl- und Benzoylverbindung als Imidbase charakterisirt hat.

Das Chinolin geht also durch Einwirkung reducirender Agentien zum Theil in das unzersetzt flüchtige Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$, zum Theil unter gleichzeitiger Polymerisation in das feste, schwach basische Tetrahydrodichinolin $C_{18}H_{18}N_2$ über; beide Körper scheinen secundäre Basen zu sein. Aus dem Aethylpyridin hat Wischnegradsky (l. c.) durch Reduktion mit Natrium und Weingeist secundäres Hexahydroäthylpyridin $C_5H_{10}(C_2H_5)N$ gewonnen, ein Homologes des analog constituirten Piperidins. Es ist damit wahrscheinlich gemacht, dass auch das flüchtige Tetrahydrochinolin doppelte Bindungen des Pyridinkerns gelöst enthält. Einen ähnlichen Uebergang einer tertiären in eine secundäre Base fanden Staedel u. Kleinschmidt[2]) beim Isoindol.

Die Beobachtung, dass Chinolin durch Reduktion in eine secundäre (feste) Base übergeht, welche beim Kochen mit Silberoxyd Chinolin zu regeneriren schien, war es, die mich — noch vor Erscheinen der Hofmann'schen Abhandlung — in dem Piperidin ein vollständig reducirtes Pyridin vermuthen liess und mich veranlasste das erstere mittelst Silberoxyd in letztere Base überzuführen[3]).

Eine Verallgemeinerung dieser Anschauung führte mich zu ähnlichen Ansichten über die Beziehungen der Alkaloïde zu den Pyridinbasen, wie sie auch Hofmann für Pyridin und Piperidin und Ladenburg für Coniin, Tropidin und Collidin andeutete, und wie sie jetzt Krakau (l. c.) aus dem Nachlasse Wischnegradsky's mittheilt. Ich habe dieselben zuerst vor einem Jahre in der hiesigen chemischen Gesellschaft gelegentlich eines Vortrages über die Oxydation des Piperidins zu Pyridin ausgesprochen und sie im vorigen Herbste in der oben angeführten Monographie über die Alkaloïde näher zu begründen versucht. Die sauerstofffreien Alkaloïde (Piperidin, Nicotin, Coniin, Tropidin) würden demnach in ähnlicher Beziehung zu den Pyridinbasen (Pyridin, Dipyridin, Collidin) stehen, wie die Terpene zum Cymol und dem Verhältniss dieses Kohlenwasserstoffs zum Campher würden vielleicht das der sauerstoffhaltigen Alkaloïde u. s. w. (namentlich Conydrin, Tropin, Cinchonin, Chinin, Morphin) zu den Pyridinbasen (Collidin, Dichinolin, Anthrachinolin? u. s. w.) entsprechen. Und zwar würde diese Analogie wesentlich darin bestehen, dass in

[1]) Diese Berichte XIII, S. 2400.
[2]) Diese Berichte XI, S. 1746
[3]) Königs. Diese Berichte XII, S. 2341.

den Terpenen und Campbern reducirte Benzol-, in den Alkaloïden reducirte Pyridinkerne enthalten sind.

Eine experimentelle Stütze für diese Ansicht ist mit der glatten Ueberführung des Piperidins in Pyridin und des Nicotins in Isodipyridin [1]) gewonnen.

Weiter ist es mir gelungen, aus dem Cinchonin durch Kochen des Cinchoninchlorids $C_{19}H_{21}N_2Cl$ mit alkoholischem Kali eine sauerstofffreie, krystallisirte Base $C_{19}H_{20}N_2$ zu erhalten, welche ein methylirtes Hydrodichinolin sein könnte. Die Entstehung der Base $C_{19}H_{20}N_2$ aus dem Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ entspricht der Ueberführung von Conydrin $C_8H_{17}NO$ in Coniin und von Tropin $C_8H_{15}NO$ in Tropidin $C_8H_{13}N$, sowie der Bildung des Borneocamphens aus Borneol.

Wenn nun auch die soeben skizzirte allgemeine Ansicht über die Constitution der Alkaloïde, mit welcher im Wesentlichen auch die fast gleichzeitige und unabhängige Auffassung von Wischnegradsky übereinstimmt, noch dringend weiterer experimenteller Anhaltspunkte bedarf, so ist sie bei dem heutigen Stand unsrer Kenntnisse doch wohl die wahrscheinlichste. Das Studium der Reduktionsprodukte der Pyridinbasen gewinnt dadurch ausserordentlich an Interesse und Bedeutung.

Da ich zuerst (noch vor Wischnegradsky) die leichte Angreifbarkeit des Chinolins durch reducirende Agentien beobachtet und auch zuerst eine glatte Ueberführung eines Alkaloïds zu einer Pyridinbase bewerkstelligt habe, so darf ich wohl auf eine ungestörte Fortsetzung meiner darauf bezüglichen Untersuchung des Chinolins und Cinchonins hoffen.

Schliesslich möchte ich noch einige kurze Angaben über die Picolindicarbonsäure mittheilen, welche, wie ich in der Anmerkung diese Berichte XIII, 912 angekündigt habe, bei Oxydation des Lepidins entsteht. Ich erhielt dieselbe, indem ich sehr lepidinreiches Chinolin (Siedeq. 245—255°) mit übermangansaurem Kali bei 40—50° oxydirte; bezüglich der Details kann ich auf meine frühere Mittheilung über die Oxydation des Cinchoninchinolins (diese Berichte XII, 983) verweisen. Was ich damals als ein Gemenge von Pyridinmono- und -dicarbonsäure ansah, ist Picolindicarbonsäure. Aus dem dort erwähnten schwer löslichen organischen Barytsalz gewann ich durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und nach häufigem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle die Picolindicarbonsäure in glänzend weissen Krystallen. Dieselben verloren nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 120° Nichts an Gewicht. Die Analyse ergab:

---

[1]) Cahours u. Etard Compt. rend. 90, S. 275.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_9H_7NO_4$
C	53.3	53.03	53.04 pCt.
H	4.1	4.16	3.87 -
N	7.57	—	7.73 -
O	35.36	—	35.36 -
			100.00

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung wurden schöne, tafelartig ausgebildete Krystalle erhalten, welche nach den Messungen von Hrn. Dr. P. Friedländer dem rhombischen System angehören.

Die Säure schmilzt gegen 186° unter Kohlensäureentwicklung und Bräunung; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt eine neue Säure (Picolinmonocarbonsäure?). Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, welche auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet. Essigsaures Kupfer bringt in der kalten Lösung der Säure einen lichtblauen Niederschlag hervor, der sich auch in kochendem Wasser sehr schwer oder kaum löst. Durch Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Barytsalzes, welches, wie oben bemerkt, ziemlich schwer löslich ist, wurde ein flockiger Niederschlag erhalten, welcher nach sorgfältigem Auswaschen mit warmem Wasser bei 110—120° getrocknet wurde und beim Glühen 53.6 pCt Silber gab statt 54.18 pCt.

Die Picolindicarbonsäure verdankt ihre Entstehung offenbar dem starken Lepidingehalt des oxydirten Chinolins, und das Lepidin enthält demnach die Methylgruppe am Pyridinring.

Diese Ansicht haben Hoogewerff und van Dorp (diese Berichte XIII, 1639) bewiesen durch die Oxydation vollkommen reinen Lepidins (Siedep. 256—258°) mit kochender Chamäleonlösung; sie erhielten so Pyridintricarbonsäure und zwar dieselbe Säure, welche auch aus den Chinabasen und der Cinchoninsäure durch Oxydation entsteht. Die Vermuthung liegt daher nahe, dass in den Chinaalkaloïden ein Lepidinrest enthalten ist. Bei gemässigter Einwirkung des übermangansauren Kalis auf das Lepidin beobachteten die genannten Chemiker gleichfalls die Bildung von Picolindicarbonsäure. Da dieselben eine ausführliche Untersuchung derselben in Aussicht stellen, so werde ich das Studium derselben ebensowenig weiter verfolgen, wie das der aus Chinolin entstehende Pyridindicarbonsäure.

München, 10. Januar 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber das Absorptionsspectrum des Ozons von J. Chappuis (*Compt. rend.* 91, 985). Mit Hautefeuille gemeinschaftlich hat Chappuis vor Kurzem nachgewiesen, dass das Ozon bei genügender Dicke blau erscheint, und er hat jetzt das Absorptionsspectrum des Ozons studirt, hauptsächlich um es mit den atmosphärischen Absorptionsstreifen des Sonnenspectrums zu vergleichen. Das Ozon erzeugt im sichtbaren Theil des Spectrums elf dunkle Streifen und von diesen correspondiren, soweit die Untersuchung bis jetzt vorgeschritten ist, mehrere in der That mit den von Angström gezeichneten atmosphärischen Linien. Bei der relativ grossen Beständigkeit des Ozons bei sehr niederen Temperaturen und sehr niederem Druck ist es nach Verfasser wahrscheinlich, dass in den höchsten Luftschichten das Ozon einen beträchtlichen Bestandtheil der Atmosphäre ausmacht und die blaue Farbe des Himmels vielleicht zum Theil von der Farbe des Ozons herrührt. Pinner.

Einwirkung der Salzsäure auf Metallchloride von A. Ditte (*Compt. rend.* 91, 986). Bei der Untersuchung der Löslichkeit der Metallchloride in wässeriger Salzsäure erkennt man leicht zwei Gruppen von Chloriden, von denen bei der einen die Löslichkeit mit der Concentration der Säure zunimmt, während bei der anderen unter denselben Bedingungen die Löslichkeit abnimmt. So löst sich Quecksilberchlorid in Salzsäure leichter als in Wasser und es steigt die Löslichkeit proportional der Concentration der Säure, bis ungefähr 23 Th. Salzsäure auf 100 Th. Wasser kommen, von da an steigt zwar noch die Löslichkeit mit dem Säuregehalt, aber in geringerem Grade. Es entsteht nämlich eine Verbindung $HgCl_2 . 2HCl$, welche leicht erhalten wird, wenn eine schwach erwärmte, concentrirte Lösung von Sublimat in starker Salzsäure langsam erkaltet. Dieses saure Salz bildet durchsichtige farblose Prismen, die an der Luft schnell Salzsäure verlieren, weiss und matt werden und nur in stark salzsaurer Lösung existenzfähig sind. Wenn daher Sublimat in Salzsäure gelöst wird, so wird seine Löslichkeit so lange dem steigenden Säuregehalt proportional zunehmen, als die Säure noch zu verdünnt ist, um das saure Salz entstehen zu lassen. Sobald jedoch letzteres Salz sich bilden kann, wird alles neu hinzukommende Salzsäuregas zur Bildung des sauren Salzes verbraucht werden, bis die Flüssigkeit damit ge-

sättigt ist, so dass die Löslichkeitskurve von da an eine andere Gestalt annehmen muss. — Dem Sublimat schliessen sich die Chloride an, welche saure Salze zu bilden vermögen, so $AuCl_3 . HCl$, $PtCl_4 . 2HCl$, $BiCl_3 . 3HCl$, $SbCl_3 . 3HCl$. — Das Silberchlorid löst sich in salzsäurehaltigem Wasser proportional dem Salzsäuregehalt der Flüssigkeit, aber man erhält beim Abkühlen gesättigter Lösungen Krystalle von reinem Silberchlorid; ebenso verhält sich Kupferchlorür und Calomel, welches auch in concentrirter Salzsäure sich kaum löst. In solchen Fällen, wo sich kein saures Salz bildet, verläuft die Löslichkeitskurve regelmässig. Pinner.

Ueber die Einwirkung der Flusssäure auf Ammoniumbichromat von L. Varenne (*Compt. rend.* 91, 989). Wie Peligot durch Einleiten von Salzsäuregas in eine heisse gesättigte Kaliumbichromatlösung die Verbindung $K_2Cr_2O_6Cl_2$ dargestellt hat, hat Verfasser aus Fluorwasserstoffsäure und Ammoniumbichromat das Salz $(NH_4)_2Cr_2O_6Fl_2$ erhalten. Es bildet kleine, rothe, glänzende, verfilzte Krystalle, die an der Luft erst nach längerer Zeit sich leicht bräunen, Glas angreifen, durch Hitze sich völlig unter Zurücklassung eines schmutzig grünen Pulvers zersetzen und ebenso durch Schwefelsäure unter Flusssäureentwickelung zerlegt werden. Beim Kochen einer Mischung von Flusssäure und Ammoniumbichromat entsteht plötzlich eine Gasentwickelung, das Platingefäss, in welchem die Operation vorgenommen wird, wird an den Rändern angegriffen, und man bemerkt einen eigenthümlichen, charakteristischen Geruch. Verfasser vermuthet, dass dieses Gas vielleicht Fluor sei, weil bei der Einwirkung von Salzsäure auf dieselben Chromate sich zuweilen Chlor entwickelt. Pinner.

Ueber die Existenz von Ueberborsäureverbindungen von A. Étard (*Compt. rend.* 91, 931). Um seine Ansicht, dass das Bor an die Spitze der Phosphor-Vanadingruppe gestellt werden müsse, zu stützen, hat Verfasser versucht, Borverbindungen darzustellen, welche sauerstoffreicher sind als die Borsäureverbindungen. Er glaubt, dass ihm dies durch folgende Versuche geglückt sei. Setzt man überschüssige gesättigte Borsäurelösung zu krystallisirtem Baryumsuperoxyd, so sieht man letzteres sofort sich vermehren und amorph werden und dieser amorphe Körper besitzt die Zusammensetzung $BaH_4B_2O_7 + H_2O$, Baryumperborat. Er ist weiss, amorph, unlöslich, verliert bei 100° 1 Mol. Wasser, geht in dunkler Rothgluth unter Wasser- und Sauerstoffabgabe in Baryumborat über und wird durch verdünnte Säuren sofort unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. Ferner entsteht auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu Borsäurelösung oder zu einer ammoniakalischen Magnesiumsalzlösung keine Fällung, dagegen sofort ein reichlicher Niederschlag, wenn H_2O_2 zu einer mit Borsäure versetzten ammoniakalischen Magnesiumsalzlösung gesetzt wird. Der

Niederschlag zersetzt sich jedoch schnell unter Sauerstoffentwickelung und es bleibt schliesslich nur eine kleine Menge von Magnesia zurück. In beiden Fällen nimmt Hr. Étard eine Ueberborsäure B_2O_4 an, entsprechend der Vanadinverbindung Vd_2O_4. Pinner.

Ueber Kobaltamine von Porumbaru (*Compt. rend.* 91, 933). Setzt man überschüssiges Natriumpyrophosphat zu einer heissen Lösung von 25 g Purpureokobaltchlorid, $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$, in 1 L Wasser, welches 50 g Salmiak und 500 ccm Ammoniak enthält, so krystallisirt beim Erkalten das Pyrophosphat, $Co(NH_3)_5P_2O_7 + 1\frac{3}{2}H_2O$, in rubinrothen orthorhombischen Prismen, die sehr unbeständig sind, an der Luft matt werden und schon bei wenig erhöhter Temperatur Ammoniak entwickeln. Mit Wasser auf eine unterhalb 100° liegende Temperatur erhitzt zersetzt sich die Verbindung in ein in rubinrothen hexagonalen Platten krystallisirendes, ziemlich leicht lösliches Salz derselben Zusammensetzung und in ein wenig lösliches hellrosenfarbenes und in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz $[Co(NH_3)_5]_3(P_2O_7)_2 + 8H_2O$, welches bei anhaltendem Erhitzen im Wasserbade sich weiter zersetzt in Kobaltsesquioxyd und in ein rothes Salz. Die Darstellung des Purpureokobaltchlorids gelingt nach Verfasser leicht, wenn man gleiche Mengen Kobaltchlorür und Salmiak in verdünntem Ammoniak löst, die Lösung mit Sauerstoff sättigt, die entstandene braune Flüssigkeit einige Stunden dem Sonnenlicht aussetzt, wobei unter Sauerstoffentwickelung die Umwandlung in Kobaltamin vor sich geht, und schliesslich durch Neutralisiren der heissen Flüssigkeit mit Salzsäure das Purpureosalz niederschlägt.

Pinner.

Ueber Didymiumwolframat von A. Cossa (*Gazz. chim.* X, 467—468). Durch Fällung einer Lösung von neutralem Natriumwolframat durch Didymsulfat in der Kälte wird ein gelatinöser, rosaweisser Niederschlag erhalten, welcher bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Di^{(II)}WO_4$ oder $Di_2^{(VI)}(WO_4)_3$ [Di = 86 oder 144] besitzt. Durch Schmelzung, welche leichter als beim Ceriumwolframat erfolgt, gewinnt man daraus eine krystallinische, sehr brüchige Masse von rosa Farbe, Apatithärte, und dem spec. Gewicht 6.69 bei 14°. Die specifische Wärme dieses krystallinischen Didymwolframats wurde zu 0.0831 gefunden, woraus sich unter Annahme des Molekulargewichts 344 die Molekularwärme 28.58 berechnet, während die für $DiWO_4 = 344$ berechnete Molekularwärme 28.8 sein würde. Wyllus.

Neues Verfahren zur Gewinnung von Jodkalium aus Varech von E. Allary und J. Pellieux (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 627—630). Die nach der Gewinnung von Chloriden und Kaliumsulfat hinterbleibenden Mutterlaugen des Varech werden zur Trockne eingedampft, und die restirenden Salzmassen zur Oxydation der darin enthaltenen Thionsäuren in geeigneten Oefen geröstet, danach mit

kaltem Wasser ausgelaugt, wobei ein bis zu 50 pCt. Jodide enthaltendes Salzgemisch in Lösung geht, dies wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels pulverisirt und in einem Digestor (der auch als Destillationsapparat zu fungiren vermag) mit warmem Alkohol behandelt, welcher die Jodide (durchschnittlich ein Gemisch von 30 pCt. KJ, 66 pCt. NaJ) aufnimmt. Um ausschliesslich Kaliumjodid zu erhalten, versetzt man nach dem Verdunsten des Alkohols, welcher wiedergewonnen wird, die gemengten Jodide mit einer dem vorhandenen Natriumjodid äquivalenten Menge Kaliumcarbonat, damit eine Reaktion nach der Gleichung $K_2CO_3 + 2NaJ = 2KJ + Na_2CO_3$ stattfinden kann, und leitet einen Strom Kohlensäure durch die Flüssigkeit, so dass Natriumbicarbonat entsteht, welches ausfällt, während Jodkalium in Lösung bleibt, neben kleinen Mengen Natriumbicarbonat, die nach der Ueberführung in Chlornatrium durch fraktionirte Krystallisation abgeschieden werden. Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber die Phytolaccinsäure von A. Terreil (*Bull. soc. chim.* 1880, 676—678). Enthalten in *diesen Berichten* XIII, 2428.

Bildung von Glycosiden complicirter Structur von H. Schiff (*Gazz. chim.* X, 470—473) ist enthalten in *diesen Berichten* XII, 2032.

Ueber die Existenz der drei Rosaniline von A. Rosenstiehl (*Bull. soc. chim.* 1880, 675—676). Der Verfasser kündigt an, dass er seine Untersuchungen über Rosanilin wieder aufnehmen werde, um sich selbst zu überzeugen, ob die von ihm aufgestellten drei isomeren Rosaniline wirklich nicht bestehen, wie dies von E. und O. Fischer (*Ann. Chem.* 194, 242) angenommen wird. (Hierzu vergleiche *diese Berichte* XIII, 2204). Mylius.

Platincyanmagnesium-Kalium von A. Richard und Arm. Bertrand (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 600) hat die Formel $PtCy_4Mg . PtCy_4K_2 + 7H_2O$ und bildet farblose, lange Prismen, welche dem 3 und 1 axigen System angehören. (Rhomboëder-Winkel = 101° 5').

Ueber eine Verbindung von Titantetrachlorid mit Benzoylchlorid von Arm. Bertrand (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 601—632). Beim Vermischen der beiden Chloride tritt Wärmeentwicklung und Abscheidung von Krystallen ein, letztere schmelzen bei 65°, greifen die Augen an wie Benzoylchlorid und zerfallen mit Wasser oder Alkalien zu Titan-, Benzoë- und Salzsäure, aus deren Mengen sich die Formel $TiCl_4 . C_6H_5 . COCl$ für die Doppelverbindung berechnet-

Zur Befreiung des Titanchlorids von freiem Chlor empfiehlt sich Destillation über ein wenig reducirtes Eisens, nicht, wie sonst vorgeschlagen, über Quecksilber, weil dadurch ein quecksilberhaltiges Destillat erhalten wird. Gabriel.

Harnstoff, Zucker und Natriumhypobromit von G. Esbach (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 632—633). Verfasser kommt hinsichtlich der Harnstoffbestimmungen zu folgendenen Schlüssen: 1) Man darf nicht Zucker zum Harn hinzufügen, bevor man den Harnstoff mit Natriumhypobromit bestimmt hat. 2) In diabetischem Harn wird nicht die gesammte, dem vorhandenen Harnstoff entsprechende Stickstoffmenge frei. 3) Der durch die Gegenwart von Glycose im diabetischen Harn bedingte Fehler ist für die Praxis irrelevant. (vgl. *diese Berichte* XIII, 1146.) Gabriel.

Notiz über die Bereitung von Aethylvinylcyanhydrat von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 633—636). Um Aethylvinylcyanhydrat, $CH_3 . CH_2 . CH(CN) . CH_3$, darzustellen, wurden in einem Kolben 280 g secundäres Butyljodid mit 700 g des Doppelsalzes $HgCy_2 + KCl$ einige Tage auf dem Wasserbad digerirt, wobei sich Quecksilberjodid abschied, während Gase entwichen, welche in Brom aufgefangen Bromcyan und 90 g Methylallylbromid vom Siedp. 156—159° lieferten. Aus dem im Kolben verbliebenen, festen Rückstand liess sich durch Destillation hauptsächlich Blausäure und Butylen gewinnen, so dass das gebildete secundäre Cyanid im Sinne folgender Gleichung zerfallen war:

$$CH_3 . CH_2 . CH . CN . CH_3 = HCN + CH_3 . CH = CH . CH_3$$

Symmetrisches Dimethyläthylen.

Gabriel.

Ueber die Goldsalze des Lutidins von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 634—635). Siedende Lösungen von Lutidinchlorhydrat mit Goldchlorid vermischt, geben sofort eine rothe Fällung ($C_7H_9NHCl + AuCl_3$), welche sich beim weiteren Kochen wieder löst; bald darnach fällt eine andere Verbindung in rothen, goldglänzenden Blättchen aus, welche nach der Formel $C_7H_9NHCl . AuCl_3 + (C_7H_9NCl)_2 . AuCl$ zusammengesetzt ist. Durch fortgesetztes Kochen der Flüssigkeit sammt Fällung wird die Bildung eines dunkelrothen Pulvers bewirkt, dessen Zusammensetzung nahezu durch die Formel $AuCl(NC_7H_9Cl)_2$ gegeben werden kann. Gabriel.

Die Oxydationsprodukte des Triäthylbenzols von C. Friedel und M. Balsohn (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 625—638). 5 g Triäthylbenzol (Sdp. 214—218) aus Benzol und Aethylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bereitet, wurden mit 54 g Kaliumbichromat und 82 g Schwefelsäure, welche mit ihrem dreifachen Volumen an Wasser versetzt war, 72 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; die entstandene krystallinische Masse (Pulver und Krusten) gab abfiltrirt, gewaschen

und in Ammoniak gelöst, auf Zusatz von Salzsäure feine Krystallnadeln, welche der Analyse nach als Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ anzusprechen sind; sie sublimirt gegen 260°, ihr bei 140° getrocknetes Bariumsalz hat die Formel $C_9H_8O_6 . ba_3 + 1H_2O$ [Fittig giebt in den *Ann. Chem. Pharm.* 141, 153 ff, als Sublimationstemperatur 300°, und dem bei 150° getrockneten Baryumsalz die Zusammensetzung $(C_9H_8O_6)_2Ba_3 + H_2O$]. Hiernach kommt dem angewandten Triäthylbenzol die symmetrische Constitution zu. Wird dasselbe Triäthylbenzol mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis das aufschwimmende Oel stark mit Krystallen durchsetzt erscheint, so lässt sich aus den öldurchtränkten Krystallmassen durch Abpressen, Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure eine in farblosen, ziemlich langen Nadeln krystallisirende Säure isoliren, welche sublimirbar ist, sicherlich über 270° schmilzt, und der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_6$ [Silbersalz $C_{10}H_5O_6Ag_3$] zufolge als Isophtalessigsäure, $C_6H . COOH . H . COOH . H . CH_2COOH$, aufgefasst werden kann.

Gabriel.

Synthese der Oxyphenylzimmtsäure von A. Oglialoro (*Gazz. chim.* X, 481—485). In ähnlicher Weise, wie früher die Phenylzimmtsäure erhalten worden war (*diese Berichte* XII, 296), wurde aus Phenolglycolsäure ($C_6H_5O\cdots C_2H_3O_2$) und Benzaldehyd durch Wasserabspaltung mittels Essigsäureanhydrid Oxyphenylzimmtsäure gewonnen. Zu dem Ende wurden 100 g phenolglycolsaures Natron nach dem Trocknen bei 120° mit 80 g Benzaldehyd und 280 g Essigsäureanhydrid in einem Oelbad von 150° unter Rückflusskühlung 8 Stunden lang erwärmt und das Produkt in einer den Eigenschaften des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der Oxyphenylzimmtsäure entsprechenden Weise weiter verarbeitet. Letztere, $CH(C_6H_5) = C(OC_6H_5) \cdots COOH$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne grosse farblose Prismen von 179—180° Schmelzpunkt, welche sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösen. Ihr Silbersalz, ein krystallinisch pulvriger Niederschlag, ist ziemlich beständig, ihr Barytsalz bildet grosse, sehr leicht lösliche Krystalle und zersetzt sich theilweise, wenn seine Lösung im Wasserbade verdampft wird.

Mylius.

Ueber die gechlorten Derivate des Strychnins von Ch. Richet und G. Bouchardat (*Compt. rend.* 91, 990). Das von Laurent dargestellte Monochlorstrychnin und die von Pelletier nicht genauer beschriebenen gechlorten Strychnine sind von den Verfassern eingehend untersucht worden. In eine concentrirte lauwarme Strychninchlorhydratlösung wurde 1 Mol. Chlor hineingeleitet, die intensiv rothe Lösung mit Ammoniak gefällt und der aus Strychnin und gechlorten Strychninen bestehende Niederschlag mit starkem Weingeist behandelt. Dadurch wird fast alles Strychnin als unlöslich entfernt. Die Lösung wurde genau mit Salzsäure neutralisirt, wobei lediglich das

Monochlorstrychnin in das Chlorhydrat übergeht, abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Das so von höher gechlorten Produkten befreite Chloratrychninchlorhydrat wurde behufs weiterer Reinigung in das schwer lösliche und leicht krystallisirende Sulfat übergeführt und aus letzterem die Base dargestellt. Das Monochlorstrychnin krystallisirt am besten aus 50 proc. Weingeist, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, besitzt schwach basische Eigenschaften, so dass z. B. das Chlorhydrat sich nicht völlig in reinem Wasser löst, bildet ein fast weisses unlösliches Platindoppelsalz, ist stark linksdrehend (in weingeistiger Lösung $[\alpha]_D = -104.6^0$, in schwefelsaurer Lösung $= -38.75^0$) und giebt mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine purpurrothe, mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure intensiv kirschrothe Färbung. Bei einstündigem Kochen mit weingeistiger Kalilauge geht es, indem es 3 Mol. Wasser fixirt, in das leicht krystallisirende und schon durch Kohlensäure zersetzliche Trihydrochlorstrychnin über. (Dieselbe Umwandlung erleidet Strychnin beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge.) Das Chlorstrychnin ist ein fast ebenso heftiges Gift als das Strychnin. 1.5 mg genügten, um einen 9 kg schweren Hund zu tödten. Bei längerem Einleiten von Chlor in Strychninchlorhydratlösung setzt sich aus der wieder farblos gewordenen Flüssigkeit, wie schon Pelletier beobachtet hat, ein weisses Pulver ab, welches ein Gemenge von Di- und Trichlorstrychnin ist. Durch Waschen mit saurem Wasser wird dem Niederschlag das Dichlorstrychnin entzogen. Das zurückbleibende Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$ bildet mikroskopische, an der Luft sich färbende Krystalle und ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Chloroform, wenig löslich in kaltem Weingeist. In saurem Wasser löst es sich sehr wenig, ohne Salze bilden zu können. Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat giebt es keine charakteristische Färbung, durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure wird es purpurn gefärbt. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge geht es in Hydrotrichlorstrychnin über, welches unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und Alkalien ist. Das Trichlorstrychnin besitzt fast keine physiologische Wirkung mehr. Das Dichlorstrychnin $C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_2$, aus den sauren Waschwässern mit Ammoniak gefällt, gleicht im Allgemeinen dem Trichlorstrychnin. Obwohl ziemlich löslich in saurem Wasser, vermag es doch keine Salze mehr zu bilden, ebenso besitzt es keine physiologische Wirkung. Pinner.

Ueber Darstellung von Tartronsäure aus Glycerin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat von G. Campani und D. Bizzarri (*Gazz. chim.* X, 489—491). Das Resultat von Versuchen zur möglichst vortheilhaften Darstellung der Tartronsäure durch Oxydation von Glycerin ist die vorläufige Mittheilung, dass nicht nur durch Salpetersäure (siehe Sadtler, *diese Berichte* VIII, 1456) sondern auch

durch Kaliumpermanganat das Glycerin zu Tartronsäure oxydirt werden kann. Myllus.

Notiz über Sorbin und Sorbit von Camille Vincent (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 218—219). Aus dem Saft der Vogelbeeren liess sich nach Pelouze's Vorschrift (*Ann. chim. phys.* [3] 35, 222) Sorbin und unter scheinbar gleichen Umständen bei zweimaliger Wiederholung des Versuchs der von Boussingoult (*Ann. chim. phys.* [4] 26, 376) beschriebene Sorbit gewinnen. Letzteres stimmt mit den Beobachtungen anderer Chemiker überein, welche Sorbin nicht erhalten konnten und seine Bildung als eine von besonderen Umständen abhängige betrachten. Wird Sorbit (25 g) nach und nach mit einem Ueberschuss von Oxalsäure (600 g) auf dem Wasserbad erhitzt, so entweicht Kohlensäure sowie schwache und schliesslich 56 procentige Ameisensäure während ein farbloser, geruchloser Syrup, ein Formin des Sorbits zurückbleibt; darnach verhält sich Sorbit analog dem Mannit und Dulcit (vgl. Lorin, *diese Berichte* IX, 503). Gabriel.

Ueber die Ursachen der freiwilligen Veränderung der rohen Candiszucker von U. Gayon (*Compt. rend.* 91, 993). Die Umwandlung in reducirenden Zucker, welche der rohe Candiszucker beim längeren Liegen erleidet, rührt nach den Beobachtungen des Verfassers von einer Gährung her. Alle Candiszucker zeigen nämlich Organismen von der Natur der Weinhefe und in um so grösserer Menge, je stärker gefärbt und wasserreicher sie sind. Ferner enthalten die an Glucose sehr reichen Zucker ein durch Weingeist fällbares Ferment, welches dieselben Eigenschaften besitzt wie das lösliche Hefeferment. Verfasser hat deshalb eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, welche gährungswidrigen Mittel die Inversion des Candiszuckers am meisten zu hemmen vermögen und gefunden, dass Natriumsalicylat, Kalium- und Natriumacetat sich am besten dazu eignen. Saure Verbindungen, wie schweflige Säure und saurer schwefligsaurer Kalk veranlassen dagegen vermehrte Bildung von Invertzucker. Pinner.

Die Constitution der Amido-, Azo- und Diazoverbindungen von S. E. Phillips (*Chem. News* 1880, 237) ist eine Klage über die Unsicherheit, welche in Betreff der Kenntniss der Constitution beregter Körper herrscht. Schotten.

Physiologische Chemie.

Ueber ein Verfahren zur Darstellung der Hämoglobinkrystalle von C. Wedl (*Virchows Archiv* 81, 172—174). Hämoglobinkrystalle von Menschen und von Thieren, deren Blut schwer zur Krystallisation gebracht werden kann, lassen sich zum Theil binnen wenig Stunden

darstellen, wenn eine Blutprobe mit destillirtem Wasser ausgezogen und mit einer concentrirten Lösung von Pyrogallussäure versetzt wird. Der Versuch gelingt auch mit frisch eingetrocknetem und mit leicht fauligem Blute. Preusse.

Beiträge zur Kenntniss der Häminkrystalle von Franz Högyes (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1880, 289). Die Häminkrystalle von dem Blute der Menschen, Rinder, Schweine, Schafe, Hunde, Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen, Maus, des Iltis, Huhnes, der Taube, Gans, Ente und der Frösche haben alle nur eine Krystallform, die nicht dem rhombischen, sondern wahrscheinlich dem monoklinischen System angehört; auch in der Grösse der Krystallwinkel zeigen die aus dem Blute der genannten Thiere gewonnenen Häminkrystalle keine nennenswerthen Unterschiede. Baumann.

Zur Kenntniss des Hämocyanins und seiner Verbreitung im Thierreiche von C. Fr. W. Krukenberg (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1880, 417). P. Bert hat die Beobachtung gemacht, dass das Blut der Sepien bei Sauerstoffaufnahme blau wird und bei Entfernung des locker darin gebundenen Sauerstoffs entfärbt wird. Frederiq wies denselben Farbstoff im Blute eines anderen Cephalopoden (Octopus) und des Hummers nach, erkannte in ihnen einen kupferhaltigen Stoff, welcher den Sauerstoffträger darstellt, und gab diesem den Namen Hämocyanin. Verfasser fand das Hämocyanin auch im Blute von einigen anderen Krebsen und Cephalopoden; ein ähnlicher Körper kommt im Blute vieler Süsswasserpulmonaten vor. Dagegen enthält der gemeine Flusskrebs kein Hämocyanin. Das blaue und das farblos gewordene hämocyaninhaltige Blut zeigt bei der spektroskopischen Untersuchung keine charakteristischen Unterschiede. Das blaue Blut wird durch Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff leicht entfärbt; Schütteln mit Luft stellt die blaue Farbe sehr rasch wieder her. Die Sauerstoffzehrung im hämocyaninhaltigen Blute ist eine ziemlich bedeutende; tiefblaues Blut entfärbt sich schon nach wenigen Stunden, wenn es in einem verschlossenen Gefässe stehen bleibt. Durch Schwefelwasserstoff wird das blaue Blut schwach gelblich und verliert zugleich die Eigenschaft durch Sauerstoffaufnahme wieder blau zu werden. Mittelst der Teichmann'schen Probe lassen sich aus dem Hämocyanin keine dem Hämin ähnliche Gebilde darstellen. Baumann.

Ueber die Peptone von P. Albertoni (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1380, 32, 577). Werden Peptone in das Blut eines Hundes eingespritzt, so können dieselben das Blut bei seinem Heraustreten aus den Gefässen ganz ungerinnbar machen; beim Kaninchen und beim Schaf ist diese Wirkung der Peptone auf das Blut viel unbedeutender als beim Hunde. Die Menge der Peptone, welche nöthig

ist um das Blut des Hundes ungerinnbar zu machen, ist sehr verschieden; in vielen Fällen genügen 0.15 g für ein Kilo Körpergewicht und mehr. Die Peptone verschwinden sehr schnell aus dem Blute und geben theilweise in die Organe und Gewebe über. Baumann.

Schmidt-Mühlheims Propepton von A. Adamkiewicz (*Virchows Archiv* 81, 185—189). Verfasser reclamirt, dass das von Schmidt-Mühlheim beschriebene Propepton (*diese Berichte* XIII 934) identisch ist mit seinem Pepton. Baumann.

Zur Richtigstellung der Geschichte des Propeptons von A. Schmidt-Mühlheim (*Virchows Archiv* 81, 575—578). Unter Bezugnahme auf den vorstehenden Artikel von Adamkiewicz wird die Behauptung der Existenz des Propepton aufrecht erhalten und als Grund der Reinheit die Krystallisationsfähigkeit in salpetersaurer Verbindung angegeben. Uebrigens sei der Körper schon von Bence Jones entdeckt. Prausse.

Ueber die Wirksamkeit erhitzter Fermente, den Begriff des Peptons und die Hemialbuminose Kühne's von E. Salkowsky (*Virchows Archiv* 81, 552—567). Nach Hüfners Beobachtungen kann das eiweissspaltende Ferment des Pancreas (Trypsin) in lufttrockenem Zustande über 100° C. erhitzt werden, ohne seine Wirksamkeit einzubüssen. Ebenso verhält sich das Emulsin, das fibrinbildende Ferment, und das invertirende Ferment der Hefe; trockenes Pepsin dagegen wird nach Finklers Untersuchungen durch Erwärmen schon bei 40° derart verändert, dass es zwar Eiweiss löst, dasselbe aber nicht in Pepton, sondern in Syntonin umwandelt. Selmi wiederholte die Versuche Finklers, deren Resultate im Widerspruch standen mit den Beobachtungen an den vorgenannten Fermenten, und fand, sofern er das Pepsin völlig getrocknet hatte, nach dem Erhitzen auf 100—105° C., weder qualitativ noch quantitativ eine Veränderung der Wirkung. Bei der Umwandlung des Eiweisses in Pepton bildet sich als Zwischenprodukt ein Körper, welcher Adamkiewicz im Wesentlichen zur Charakterisirung seines Peptons gedient hat, die Hemialbuminose Kühne's, derselbe Körper, welcher von Meissner A-Pepton, von Schmidt-Mühlheim Propepton genannt ist, und den zuerst Bence Jones beschrieben hat. Derselbe ist, wie bekannt, fällbar durch Salpetersäure, in welcher er sich beim Erhitzen unter Gelbwerden löst, ist fällbar durch Essigsäure und einen Ueberschuss von concentrirter Kochsalzlösung, durch Tannin und durch Essigsäure und Ferrocyankalium. Er färbt sich mit Natronlauge und Kupfersulfat roth, ebenso beim Kochen mit Millons Reagens. Prausse.

Ueber den Hydratationsvorgang bei der Peptonisation von A. Danilewsky (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1880, 770). Die Peptone verlieren schon bei mehrtägigem Erhitzen auf 105° allmählich Wasser, sie werden dadurch in kaltem Wasser theilweise unlöslich

und gehen in Produkte über, die als Uebergangsstufen zwischen den Eiweissstoffen und ihren Peptonen aufzufassen sind. Viel schneller erfolgt diese Umwandlung der Peptone bei 110°. Dagegen bleiben dieselben auch bei längerem Trocknen bei 98 bis 100° vollkommen unverändert. Um die Frage, ob bei der Bildung der Peptone Wasser aufgenommen wird, direkt zu entscheiden, wurden genau gleiche Mengen Eiweiss in geeignete Trockenapparate gebracht, denselben wurden gleiche Mengen einer wässerigen Fermentlösung (Pankreasinfus) zugesetzt, deren Gehalt an trockner Substanz bekannt war. Die Fermentlösung für die erste Portion wurde zur Zerstörung des Fermentes zuerst kurz aufgekocht. Die übrigen Portionen mit wirkungsfähigem Ferment wurden bei 35—40° einige Zeit lang digerirt, und nach erfolgter Peptonisation zum Sieden erhitzt; hierauf wurde der Inhalt aller Apparate in einem trockenen Luftstrom bei 98—100° bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Wägung ergab bei 3 Versuchen, dass der Inhalt der Apparate, welche verdauungskräftiges Ferment enthalten haben um 5.72, 6.0 und 6.77 pCt. mehr betrug als das Gewicht der Substanz in dem ersten Apparate, in welchem keine Fermentwirkung stattgefunden hatte. Baumann.

Ueber den Einfluss der wichtigsten Opiumalkaloïde auf die Menge des vom Menschen in 24 Stunden ausgeschiedenen Harnstoffs von S. Fubini (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1880, 773). Die Versuche wurden an einem jungen Manne ausgeführt, welchem die Alkaloïde in den chlorwasserstoffsauren Salzen und in Dosen von 0.01 g subcutan injicirt wurden. Wenn die unter normalen Verhältnissen ausgeschiedene Harnstoffmenge = 100 gesetzt wird, so war binnen gleicher Zeit und auf ein gleiches Körpergewicht die ausgeschiedene Harnstoffmenge unter dem Einflusse des Morphiums = 103, des Narceïns 116, des Codeins 125, des Thebains 127, des Narcotins 105, des Papaverins 120. Das Morphium und das Narcotin haben somit auf die Harnstoffausscheidung keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss, während Narcein, Papaverin, Codeïn und Thebain diese Ausscheidung vermehren. Baumann.

Ueber die Anwendung einiger Azofarbstoffe für physiologisch chemische Zwecke, von A. Danilewsky (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1880, 929). Das Tropaeolin OO, (Oxynaphtylazophenylsulfonsäure) eignet sich zum Nachweis freier Säuren. Stärkere Mineralsäuren zersetzen den Farbstoff sofort und führen die Orangefarbe seiner Lösung in Lila bis Schwarz über; Weinsäure, Citronensäure und andere starke, organische Säuren rufen mit demselben in nicht zu verdünnter Lösung eine rothe Färbung hervor; Kohlensäure, Essigsäure, Borsäure und andere schwächere Säuren geben mit dem Farbstoff keine der geschilderten Veränderungen. Manche Eiweisskörper besitzen die Eigenschaft eine bestimmte Quantität von Mineralsäuren

bei 15—16° zu binden, so dass die letzteren durch das Tropaeolin OO nicht mehr nachweisbar sind. Diese Reaktion bietet daher ein Mittel die Menge von Säure zu bestimmen, welche bestimmte Eiweisskörper binden können, und dadurch diese Eiweissstoffe von einander zu unterscheiden. Solche Verbindungen mit Säuren bei gewöhnlicher Temperatur liefern: Myosin, Syntonin, die Acidalbumine, Blutfibrin, alle Peptonkörper und die Uebergangsstufen [1]) zwischen verschiedenen Eiweisskörpern und ihren Peptonen bei der Verdauung mit Pepsin und Säure (I. Gruppe). Dagegen werden die Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht gebunden durch: Albumin, Caseïn, Albuminate, ferner die in Wasser unlöslichen Uebergangsstufen von Albumin, Caseïn, und die Peptone A, welche bei der Peptonisation durch Pankreasferment in Gegenwart von Alkali oder von Säure entstehen [1]) (II. Gruppe). Erhitzt man die Glieder der zweiten Gruppe mit verdünnten Mineralsäuren, oder lässt auf sie Pepsin und Salzsäure einwirken, so entstehen aus ihnen Körper der ersten Gruppe. Ein zweites Tropaeolin OOO, No. 1 (das Kaliumsalz der Phenylamidoazobenzolsulfonsäure) kann zur Prüfung der Alkalibindung durch Eiweissstoffe und ihre Abkömmlinge dienen. In Lösungen oder auf Papier getrocknet zeigt es eine schöne Orangefarbe. Freie, fixe und flüchtige Alkalien und die Hydroxyde der alkalischen Erden verwandeln das Orange in Carmoisinroth. Alkaliverbindungen mit sehr schwachen Säuren bewirken denselben Farbenwechsel, nur weit schwächer. Peptone und andere saure Abkömmlinge der Eiweisskörper geben Verbindungen mit den Alkalien, welche Lakmus stark bläuen aber auf das Tropaeolin nicht einwirken, wenn sie keinen Ueberschuss von Alkali enthalten. Solche Eiweisskörper, welche bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalien binden, sind: Caseïn, Albuminate, ferner Uebergangsstufen von den Albuminen zu den Peptonen bei ihrer Peptonisation mit Pankreasferment und Alkali, welche Verfasser Protalbstoffe nennt, und einige ähnliche Produkte. Das Myosin, Syntonin, Blutfibrin und die Uebergangsstufen zwischen Albumin und Pepton bei der Peptonisation durch Pankreas und Säure verbinden sich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit den Alkalien. Es giebt endlich auch Eiweisskörper, welche weder Säuren noch Alkalien bei niederer Temperatur binden, z. B. der Eiweisskörper, welcher aus dem Hühnereiweiss durch Wasser niedergeschlagen werden kann.

Baumann.

Chemische Untersuchung von Leber und Milz in einem Fall von lienaler Leukämie von E. Salkowski (*Virchow's Arch.* 81, 166 — 174). 2500 g Leber wurden mit Wasser ausgezogen, der

---

[1]) Diese Stoffe werden vom Verfasser als besondere Körper unterschieden und sind bis jetzt nur im Journ. d. russ. Ges. V, 18, No. 3 und 4 beschrieben worden.

Auszug von Eiweiss befreit und nach dem Eindampfen mit Alkohol gefällt. Im Niederschlag waren peptonartige Substanzen in erheblicher Menge. Die alkoholische Lösung enthielt Tyrosin (1.718 g), Leucin (0.864 g), Hypoxanthin (0.2426 g), andere Xanthinkörper (0.538 g) kleine Mengen Bernsteinsäure. Harnsäure war nicht vorhanden. In 2500 g Milz wurden ausser den peptonartigen Körpern 0.426 g Tyrosin, 0.368 g Hypoxanthin, 0.134 g anderweitige Xanthinkörper gefunden. Bernsteinsäure und Harnsäure fehlten. Preusse.

Zur Kenntniss der Bedeutung des Fettes und seiner Componenten für den Stoffwechsel von J. Munk (*Virchow's Archiv* 80, 10—47). Zur Entscheidung der Frage, wie weit das Fett in der Nahrung der Thiere der Zerlegung in Säuren und Glycerin unter dem Einfluss der Verdauung bedürfe, um resorbirt zu werden, machte Verfasser Fütterungsversuche mit Fettsäuren, welche statt der äquivalenten Menge von neutralem Fett gereicht wurden. Körpergewicht und Stickstoffausscheidung der Thiere blieb unverändert. Untersuchungen des Chylus ergaben, dass die Fettsäuren zum grösseren Theile in neutrales Fett, zum kleineren in Seifen übergegangen waren, und dass ein Theil derselben unverändert aufgenommen war. Während beim hungernden Thiere die während einer Stunde gesammelte Menge des Chylus 0.1 g neutrales Fett und 0.1475 g Fettsäuren als Seifen enthielt, fanden sich in einem Falle nach einer Fütterung mit Fettsäuren in der während einer Stunde gesammelten Menge Chylus

Neutrales Fett	2.332 g
freie Fettsäuren	0.415 -
Fettsäuren als Seifen	0.175 -

Rücksichtlich des Glycerins bestätigt Verfasser die von ihm früher gefundene Thatsache, dass dasselbe nicht im Stande sei, einen wenn auch nur geringen Antheil des im Körper vorhandenen Eiweisses vor Zerfall zu bewahren. Preusse.

Ueber einige neue Bestandtheile des normalen menschlichen Urins von C. Schiaparelli und E. Peroni (*Gazz. chim.* X, 390). In der Asche von 600 L Urin konnten nicht nur die von A. Cossa als constante Begleiter des Calciums erkannten Ceritmetalle: Cer, Lanthan und Didym nachgewiesen werden (s. *d. Berichte* XIII, 2414), sondern auch Rubidium, Cäsium und Lithium, letzteres in geringster Menge. Von Mangan enthielt die Asche nur Spuren, während Kupfer, dieses in der ganzen organischen Welt so verbreitete Element, im Harn fast ganz zu fehlen scheint. Myllus.

Ueber die in der Frucht des Kaffebaums enthaltenen Zuckerarten von Boussingault (*Compt. rend.* 91, 639). Die Beeren oder Kirschen des Kaffeebaums, welche die Grösse der Vogelkirsche besitzen und im Zustande der Reife roth sind, enthalten im Fruchtfleisch schnell in Gährung übergehenden Zucker. Aus einer grösseren Menge

in Weingeist conservirter Kirschen hat Verfasser den Zuckergehalt bestimmt und darin gefunden: Mannit 2.21, Invertzucker 0.78, Rohrzucker 2.37 auf je 100 Th. getrockneter Frucht. Verfasser ventilirt dann die Frage, ob das Fruchtfleisch sich zur Spiritusfabrikation eignet und verneint dieselbe. Pinner.

Ueber die Fermente der Albuminoïdsubstanzen von Duclaux (*Compt. rend.* **91**, 731) sind allgemeine Betrachtungen über die geformten und ungeformten Gährungserreger, als Einleitung zu einer Reihe von Abhandlungen. Pinner.

Ueber das Papaïn, Beitrag zur Geschichte der löslichen Fermente von A. Wurtz (*Compt. rend.* **91**, 787). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Papaïn, das lösliche Ferment von Carica papaya hat Hr. Wurtz die verdauende Kraft dieses den Albuminoïden nahe stehenden Ferments bestimmt und gefunden, dass 0.05 g Papaïn noch 100 g feuchtes Fibrin in Lösung zu bringen vermag. Ausserdem wurde durch eine Reihe von Versuchen constatirt, dass das Papaïn in Berührung mit Wasser sich selbst zu hydratisiren vermag. So zeigte ein Präparat, welches nach Abzug der Asche 52.19 pCt. Kohlenstoff und 7.12 pCt. Wasserstoff enthielt, nach vierwöchentlicher Digestion mit Wasser bei 50° einen Gehalt von 50.5 pCt. Kohlenstoff und 7.38 pCt. Wasserstoff, nach zweimonatlichem Digeriren mit Wasser 49.8 pCt. Kohlenstoff und 7.3 pCt. Wasserstoff. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° geht die Hydratation noch weiter, und nach zehntägigem Erhitzen enthielt das Papaïn nur noch 47.66 pCt. Kohlenstoff und 8.14 pCt. Wasserstoff. Endlich wurde gefunden, dass, wenn eine Lösung von Papaïn zu Fibrin gesetzt wurde, ein Theil des Ferments sich auf das Fibrin niederschlägt. Denn als fein zerschnittenes Fibrin mit etwas Papaïnlösung 10 Minuten lang in Berührung gelassen und dann das Fibrin so lange ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser auf frisches Fibrin innerhalb 24 Stunden ohne die geringste Wirkung blieb, besass das ausgewaschene Fibrin die Eigenschaft, in reinem Wasser bei 40° innerhalb eines Tages sich zu lösen. Pinner.

Analytische Chemie.

Chemische Toxicologie des Arseniks von Fr. Selmi. (*Gazz. chim.* X, 431—437.) Der Verfasser macht im Zusammenhange Mittheilungen über seine obigen Gegenstand betreffenden Erfahrungen, welche zum grossen Theil bereits veröffentlicht worden sind: Ueber die Reinigung der Schwefelsäure, vergl. *diese Berichte* XIII, 579, über Anordnung des Apparates von Marsh, *diese*

Berichte XII, 1699, über approximative Gewichtsbestimmung der Arsenringe, *diese Berichte* XII, 1699, über die Flüchtigkeit der arsenigen Säure, *diese Berichte* XI, 6691, über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Aether und über die Zerstörung der organischen Substanz, *diese Berichte* XII, 1699. Die Reinigung des Zinks nimmt Selmi in der Weise vor, dass er in das in einem Tiegel befindliche geschmolzene Metall ein bis zweimal mit Hilfe eines Eisendrahts ein Stück Salmiak taucht und auf dem Boden festhält. Alles vorhandene Arsen verflüchtigt sich dann als Chlorarsen. Ueber die im Harne mit Arsenik Vergifteter vorkommenden Producte theilt er folgendes mit: In dem Harn eines Hundes, welcher, ohne dass der Tod eintrat, einige Wochen lang Arsenik erhielt, war während der ersten 3 Tage eine Säure des Arsens und ein neutraler, flüchtiger arsenfreier, aber phosphorhaltiger Körper enthalten. In den darauf folgenden 5 Tagen kam zu den genannten ein flüchtiges, sehr giftiges, Tetanus bewirkendes, arsenhaltiges Alkaloïd, welches ein krystallisirtes Chlorhydrat zu liefern vermochte. Dasselbe machte während der nächstfolgenden 7 Tage einer andern, kaum arsenhaltigen, weniger giftigen flüchtigen Base Platz, um endlich einer kaum giftigen arsenfreien flüchtigen Base zu weichen. Mylius.

Die Ptomaïne und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxicologie von Th. Husemann (*Arch. Pharm.* 14, 327—346). Der Verfasser bespricht die beiden Italienischen Fälle, in denen es sich gezeigt hat, wie verhängnissvoll die mangelhafte Bekanntschaft des Gerichtschemikers mit den Cadaveralkaloïden werden kann und giebt ein kurze Charakteristik der letzteren, indem er den Angaben Selmis folgt. Mylius.

Ein einfaches Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen von R. Otto (*Arch. Pharm.* 14, 359). Um das Eintreten von Wasser in die evacuirten Gefässe zu vermeiden, bedarf es nur eines Bunsen'schen Kautschukventils, welches man in geeigneter Weise in die Luftleitung schaltet. Mylius.

Ueber das Vorkommen von Kupfer in Natriumsulfatkrystallen. Phipson (*Chem. News* 42, 241) berichtet, dass in rohen Glaubersalzkrystallen aus den Behältern, in welchen Kupfer auf nassem Wege genommen wurde, 0.62 pCt. Kupfer gefunden wurde. Schotten.

Ueber die Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat auf optischem Wege von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 217). Es wird vorgeschlagen, das käufliche Chininsulfat auf sein Drehungsvermögen zu prüfen und nach der Formel $y = \frac{\alpha-\gamma}{\alpha-\beta}$ den Gehalt an Cinchonidinsalz zu bestimmen. In der Gleichung ist y der Gehalt

an Cinchonidinsalz, α das Drehungsvermögen des wasserfreien Chininsulfats, β das des wasserfreien Cinchonidinsulfats und γ das des Gemisches beider. Die Ausführung des Versuches geschieht in der Weise, dass 2 g der Substanz (auf wasserfreies Salz berechnet) mit 10 ccm Normalsalzsäure versetzt in einem 25 ccm Kölbchen gelöst und das Kölbchen bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt wird.

Pinner.

Ueber die Sauerstoffabsorption des Pyrogallols in alkalischer Lösung von Th. Weyl und X. Zeitler (*Ann. Chem.* 205, 255). Verfasser haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, wie viel Procente des Sauerstoffs eines gemessenen Luftvolumens (250 ccm), welches durch eine Lösung von 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge verschiedener Concentration hindurch geleitet wurde, absorbirt wird und den nicht absorbirten Sauerstoff durch Titriren mit hydroschwefligsaurem Natron gemessen. Bei Anwendung einer Kalilauge vom spec. Gewicht 1.050 blieben 0.88 pCt. O unabsorbirt; besass die Lauge ein spec. Gewicht von 1.025, so blieben 1.6 pCt. O unabsorbirt, während bei einer Lauge vom spec. Gewicht 1.50—3.2 pCt. O nicht absorbirt wurden. Es hängt demnach die Absorptionsfähigkeit der Pyrogallollösung von deren Alkalinität ab, aber es darf die Concentration der Lauge nicht zu stark werden weil alsdann wahrscheinlich das Pyrogallol schnell zerstört wird.

Pinner.

Unmittelbare Analyse der Torfarten und ihre chemische Constitution von Ch. Er. Guignet (*Comp, rend.* 91, 888). Verfasser hat die sehr jungen Torfformationen des Sommethales, welche sich in Gegenwart von Kalkstein unter Wasser gebildet haben, untersucht. Beim Ausziehen mit Wasser liefern sie eine umbrafarbene Lösung von Humussubstanzen. Diese Lösung enthält etwas Gyps, aber keine zuckerähnlichen Stoffe. Die auf Granitboden entstehenden Torfarten enthalten weit mehr wasserlösliche Substanzen, wie das trinkbare Wasser der Torfmoore von Campos in Brasilien zeigt. In solchem Wasser entstehen durch Kalklösung braune Niederschläge. Durch Benzol wird aus dem Sommetorf eine nicht beträchtliche Menge wachsartiger Substanz ausgezogen, durch 90proc. Weingeist ein beim Erkalten der Lösung in Flocken sich abscheidendes Wachs. Endlich soll der Sommetorf noch glycosidähnliche Substanzen enthalten. Der Torf wurde mit heisser verdünnter Essigsäure ausgezogen, um beigemischten Kalkstein zu entfernen, und dann mit 10 pCt. Schwefelsäure gekocht. Die Lösung, mit Baryumcarbonat gesättigt, verdampft und in Alkohol wieder gelöst, enthält wenigstens zwei schwach süss schmeckende Substanzen, die Kupfertartrat reduciren und von denen die eine durch Bleizucker, die andere durch Bleiessig gefällt wird.

Pinner.

Ueber die Wirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Blei bei gewöhnlicher Temperatur von J. Napier (*Chem. News* 42, 314). Eine Schiffsladung Schwefelsäure von 1.842 spec. Gewicht war dadurch nahezu verloren gegangen, dass die Bleikanister, welche die Schwefelsäure enthielten, durch bedeutenden Gasdruck aufgeblasen und zum Theil gesprengt wurden. Die in Folge dieses Vorfalls angestellte Untersuchung ergab, dass das entwickelte Gas Wasserstoff war. Die Säure enthielt keine aussergewöhnlichen Verunreinigungen. Das Blei der Packung endlich zeigte sich verhältnissmässig rein (99.959 Pb, 0.037 Cu, 0.002 Fe, 0.0035 Ag) und zwar war es frei von Zink, Zinn und Antimon. Nichtsdestoweniger entwickelte es in reiner Schwefelsäure im Zeitraum von 48 Stunden auf den Quadratfuss Oberfläche 41 Kubikzoll Wasserstoff, während die gleiche Oberfläche eines fast ebenso reinen Pfannenblechs 16 Kubikzoll, ein andres von minderer Reinheit (99.503 Pb, 0.077 Cu, 0.420 Sb) nur $\frac{1}{3}$ Kubikzoll Gas entwickelte. Demnach scheint es, dass Blei im reinsten Zustande minder widerstandsfähig gegen Schwefelsäure ist, als ein Blei, welchem geringe Mengen gewisser fremder Metalle beigemischt sind. Versuche ergaben in der That, wenn sie auch nicht vollständig zur Erklärung des erwähnten, so sehr verschiedenen Verhaltens der drei Bleimuster ausreichten, dass ein Gehalt des Bleies an einigen Zehntelprocent Kupfer dasselbe widerstandsfähiger macht, durch einen Antimongehalt von 0.3 — 0.5 pCt. aber die Widerstandsfähigkeit sehr wesentlich gesteigert wird. Mylius.

---

28. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Georg Prätorius in Breslau. Verfahren zur Herstellung porös gebrannter Gegenstände zu Absorptions-, Filtrations- und dialytischen Zwecken. (D. P. 11810 v. 9. October 1879.) Die Gefässe werden aus Thon in einer für den beabsichtigten Zweck besonders geeigneten Form hergestellt. Zur Erzielung der Porosität wird dem Thon Holzkohlepulver zugesetzt, von 7.5 pCt., für Absorptionsgefässe, bis zu 33 pCt. für Filter und Dialysatoren. Bei den Filtrirgefässen wird nicht, wie bei den übrigen, Kohlenstaub, sondern Kohle von 0.5 mm Korngrösse angewendet. Um Sinterung beim Brennen herbeizuführen, giebt man dem Thon Zusätze von Flussspath, Feldspath oder Quarz. Diese Zusätze machen häufig auch die Glasur derjenigen Stellen überflüssig, welche nicht porös sein sollen. Bei diesen Apparaten soll noch eine Luftevacuirungsvor-

richtung angebracht werden, welche die Luft entweder innerhalb oder ausserhalb der Filtrirgefässe verdünnt.

Rob. Andrews Fisher in Philadelphia. Neutrale Verbindung von Aluminium- und Zink-Sufat für die Papierfabrikation. (Engl. P. 170 v. 14. Januar 1880.) In einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde wird Zinkoxyd gelöst, bis die Lösung so neutral ist, dass Farbstoffe, besonders Ultramarin, dadurch nicht verändert werden. Die Lösung wird soweit concentrirt, dass sie nach dem Erkalten eine feste Masse bildet.

Henry Gerner in New York. Behandlung von Kautschuk, Guttapercha und dgl. (Engl. P. 47 v. 6. Januar 1880.) Der Erfinder setzt dem Gemisch von Kautschuk u. s. w. und Schwefel vor dem Vulcanisiren Campher zu, den er in Alkohol oder Benzol gelöst der Masse incorporirt.

J. A. W. Wolters in Dresden. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid. (D. P. v. 7. Januar 1880.) Pyroschwefelsaures Alkali wird mit Schwefelsäure zersetzt. Bei der Destillation wird dann Schwefelsäureanhydrid gewonnen.

$$R_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2RHSO_4 + SO_3.$$

Das zurückbleibende saure, schwefelsaure Alkali wird durch Erhitzen wieder in Pyrosulfat übergeführt.

Hellhoff in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen durch directe Nitrirung der rohen Theeröle und Versetzung der Nitroproducte mit Sauerstoffträgern. (D. P. 12122 v. 3. Juni 1880.) Rohes Theeröl wird mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Das über dem Niederschlag befindliche Oel wird abgezogen und wiederum nitrirt, Die Nitrostoffe werden mit Chloraten oder Nitraten oder mit Salpetersäure versetzt.

Bruno Bernhardi in Stassfurt. Combination der Fabrikation von Schönit bezw. schwefelsaurem Kali mit der Gewinnung von Chlorkalium. (D. P. 12498 v. 13. April 1880.) Um bei der gebräulichen Behandlung von Carnallit mit Chlormagnesiumlauge das Auskrystallisiren von Carnallit aus der Lauge (im Fall die Chlormagnesiumlösung zu concentrirt war) zu vermeiden, um die Ausscheidung von in Lösung gegangenem Chlornatrium aus der Lauge zu verhindern und um die Klärung der Lauge zu beschleunigen, setzt der Erfinder nicht, wie bisher gebräuchlich war, Wasser zu, sondern Laugen, welche von der Fabrikation des Schönits oder des Kaliumsulfats herstammen. Dabei wird die Auskrystallisation der in dieser Lauge enthaltenen Kaliumverbindungen infolge der hohen Concentration der Carnallitlaugen befördert und die Verdampfung dieser Laugen geht leichter von statten.

Robert Stirling Newall in Gateshead upon Tine. Calcinirofen. (Engl. P. 5230 v. 22. December 1879.) Die Erfindung betrifft Verbesserungen an dem Mactear'schen rotirenden Ofen. An einem durch die Decke des Ofens reichenden Rahmen sind Schaber angebracht. Die Arme derselben erhalten eine oscillirende Bewegung, um die geglühten Massen während der Rotation der Pfanne abwechselnd nach der Peripherie und dem Centrum zu schieben. Schliesslich werden die Schaber unter solchem Winkel festgestellt, dass sie die Masse in centrale Entleerungsöffnungen schieben.

J. H. Wilhelm in Homburg v. d. Höhe und Friedr. Bohnstadt in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Druckerschwärze aus Steinkohlentheer. (D. P. 12282 v. 25. Decbr. 1879.) Steinkohlentheer wird mit 6 bis 15 pCt. Colophonium und 10 pCt. Paraffinöl versetzt und durchgeseiht. Um den Geruch des Theers und des Paraffinöls zu beseitigen, wird die Masse mit Chlorkali oder Chlorkalk und Salzsäure behandelt. Dann wird der Firniss mit 20 bis 25 pCt. Glycerin und 12—18 pCt. Russ versetzt. Feinere Nüancen erhalten einen Zusatz einer dunkeln Anilinfarbe.

Nach einem Zusatzpatent (D. P. 12286 v. 9. Jan. 80) wird der Theer zunächst mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 pCt. Schwefelsäure erhitzt. Dann wird die Masse nach der Neutralisation mit Soda, wie oben mit Chlor behandelt. Alsdann wird der Firniss mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 pCt. Schweineschmalz und 4 bis 5 pCt. Glycerin oder mit 8 bis 10 pCt. Seife vermischt. Ausser $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{10}$ pCt. Russ kann noch Blauholzextract mit Kaliumchromat, Alaun oder Weinstein zugesetzt werden. Für feinere Nüancen wird in dem Glycerin eine dunkle Anilinfarbe gelöst.

M. Salzmann und F. Krüger in Fürstenberg a. O. Verfahren zur Darstellung rother violetter und grüner Farbstoffe durch Einwirkung von Chlorpikrin auf aromatische Amine. (D. P. 12096 v. 17. März 1880.) Anilin und die Homologen werden mit Chlorpikrin bei 110 bis 120° längere Zeit hindurch erhitzt. Es entstehen wasserlösliche rothe und spirituslösliche violette Farbstoffe. Der in Wasser gelöste Theil wird mit Kochsalz gefällt; der ungelöste Theil in Sulfosäuren verwandelt. Statt der Basen können auch deren Salze verwendet werden, und es kann die Reaction in Gegenwart von Metallsalzen vor sich gehen.

Ein Gemenge von Dimethylanilin und Benzaldhyd mit Chlorpikrin erhitzt, liefert violette und grüne Farbstoffe, die durch fractionirte Fällung aus essigsaurer Lösung getrennt werden können.

Als Beispiele werden angegeben: 60 Theile Anilin und 15 Theile Chlorpikrin; oder 70 Theile Dimethylanilin, 20 Theile Benzaldehyd und 30 Theile Chlorpitrin.

Otto Kohlrausch in Wien. Verfahren zur Gewinnung von Gerbsäure- und Farbholzextracten durch Dialyse.

(D. P. 12296 v. 11. December 1880.) Das Holz wird nicht geraspelt, sondern in Stücke von 1—8 cm Länge, 1—4 cm Breite und 0.1—1 cm Dicke zerkleinert. Dasselbe gelangt dann in eine Batterie von 5—15 geschlossenen kupfernen Gefässen und wird in denselben der Dialyse unterworfen, indem Wasser von 25—75° in das erste Gefäss tritt und von da aus nach erfolgter Dialyse in die folgenden übergeht. Zwischen je zwei Gefässen ist eine Anwärmvorrichtung angebracht.

J. B. Marie Prosper Closson in Paris. Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinnung von Magnesia aus calcinirtem Dolomit. (D. P. 12456 v. 23. October 1879.) Durch Behandlung von gebranntem Dolomit mit Manganchlorürlösung aus der Chlorfabrikation, oder mit Eisenchlorürlösung (aus Pyrit), oder mit Salmiaklösung aus der Ammoniaksodafabrikation, oder mit Salzsäure wird eine Lösung von Chlormagnesium und Chlorcalcium hergestellt. Dabei erhält man bezw. Manganhydroxyd, Eisenhydroxyd, Ammoniak. Die Lösung wird mit neuen Mengen von calcinirtem Dolomitpulver behandelt, wobei Magnesia gefällt wird.

Ferner erhält man Magnesia durch Fällung von Meerwasser mit Dolomitpulver. Dabei bildet sich neben der Fällung der Magnesia aus dem Dolomit und dem Meerwasser, Chlorcalcium und Calciumsulfat. Da die Löslichkeit des Gypses durch die Gegenwart von Kochsalz bedeutend erhöht wird, so muss man, um jeden Niederschlag von Gyps zu vermeiden, das Wasser zunächst mit Chlorcalcium behandeln, um den Gyps möglichst abzuscheiden. Dasselbe gilt für die Behandlung von Salinen-Mutterlaugen:

1) $MgSO_4 + MgCl_2 + CaCl_2 = CaSO_4 + 2MgCl_2$

2) $MgCl_2 + (CaO, MgO) = CaCl_2 + 2MgO$.

Werden Laugen aus der Chlorfabrikation zersetzt, so wird das gefällte Manganoxyd an der Luft höher oxydirt. Das Filtrat davon wird wieder mit calcinirtem Dolomit behandelt:

$$CaCl_2 + MgCl_2 + CaO, MgO = 2CaCl_2 + 2MgO.$$

Thom. Foster Wilkins in Clapham. Conservirung von Fisch. (Engl. P. 501 vom 4. Februar 1880.) Der Fisch wird mit einer Lösung von Metophosphorsäure und Zucker behandelt.

John Mac Gaan in Liverpool. Fabrikation von Spiritus und gegohrenen Getränken. (Engl. P. 512 vom 5. Februar 1880.) Durch Digestion von Maismehl mit Schwefelsäure wird Glucose hergestellt, die durch Hefe in Gährung versetzt wird. Als Hefenahrung werden folgende Salze zugesetzt: Saures Kaliumphosphat (1.3 Th.), Kaliumcarbonat (0.86 Th.), Kaliumsilicat (0.04 Th.), Ammoniumtratrat (1.50 Th.), Eisenvitriol (0.17 Th.).

Ch. Clement Walker in Lilleshall, Sallop. Reinigung von Steinkohlengas. (Engl. P. 545 vom 7. Februar 1880.) Ehe das

Gas in den Scrubber tritt, wird es durch einen (oder mehrere) kleinen Thurm geleitet, in welchem es mehrere Metallsiebe zu passiren hat. Die Oeffnungen in denselben sind in den oberen kleiner, als in den unteren. Der mitgerissene Theer soll dadurch in vollkommener Weise aus dem Gase entfernt werden.

Thom. Alva Edison in Menlo Park, New-Jersey. Anästheticum. (Engl. P. 599 vom 11. Februar 1880.) Das Mittel besteht aus 1 Unze (30 g) Chloralhydrat, 4 Unzen Alkohol, 2 Unzen Chloroform, 2 Unzen Camphor, 2 Minims (0.13 g) Pfeffermünzöl, 2 Minims Nelkenöl, 3 Pennyw. Salicylsäure, 3 Pennyw. Amylnitrit, 2 Pennyw. Morphiumsulfat, 2 Unzen Aether. Der Erfinder glaubt, durch die Mischung dieser verschiedenen anästhetischen Mittel werde die Wirkung jedes einzelnen erhöht.

Joseph Amédé Lanfrey und Jean Léon Renard in Chartres, Eure et Loire. Neuerungen in der Bereitung von Cellulosepapier. (Patent 12115 vom 21. Januar 1880.) Die Erfindung bezweckt die Herstellung eines Explosivstoffes, der wesentlich aus Strohnitrocellulose besteht. Die Kieselsäure im Stroh soll den Explosivstoff beständig machen. Zur Darstellung wird das Stroh zunächst mit 1—2procentiger Sodalösung gekocht, alsdann im Holländer zerkleinert und in Papierform gebracht. Aus dem Papier werden Schnitzel von 2 bis 4 mm Breite hergestellt, welche zahlreiche Perforirungen erhalten. Die so behandelten Schnitzel werden alsdann nitrirt, indem sie wiederholt mit der Nitrirungssäure imprägnirt und zwischen gusseisernen Druckwalzen ausgepresst werden, und sorgfältig ausgewaschen. Diese Nitrocellulose kann 75 pCt. Nitroglycerin absorbiren. Zweckmässig wird die Masse mit einer Lösung von Salpeter, welche, durch Dextrin verdickt, Holzkohlenpulver aufgeschlämmt enthält, imprägnirt.

Adolf Baeyer in München. Darstellung von künstlichem Indigblau und verwandter Farbstoffe aus Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsproducten. (D. P. 12601 vom 18. Juni 1880. — Zweites Zusatzpatent zu No. 11857 vom 19. März 1880.) Aus Orthonitrozimmtsäure oder deren Homologen und Substitutionsproducten werden Orthonitrophenylpropiolsäure, deren Homologe oder Substitutionsproducte dargestellt, dieselben werden in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Eisenvitriol versetzt. Bei dieser Reaction werden infolge der reducirenden Wirkung des Eisenvitriols Indigblau oder Homologe und Substitutionsproducte desselben nach folgender Gleichung gebildet:

$$2C_9H_5NO_4 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + O_2.$$

In analoger Weise entsteht aus Orthonitrozimmtsäure ein blauer Farbstoff, welcher mit dem Indigo verwandt ist, indem diese Säure,

ein Salz oder ein Aether derselben, mit Schwefelsäure von 66° B. übergossen wird und damit entweder in der Kälte oder bei ca. 50° einige Stunden stehen bleibt. Auf Wasserzusatz fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus, welche zur Reinigung mit Wasser gewaschen werden.

Berichtigungen.

Jahrgang XIII, No. 17, S. 2061, Z. 12 v. o. lies: „10 Th.“ statt „80 Th.“.
- - - - - 2064, Z. 1 v. u. lies: „XI, 85“ statt „XI, 95“.
- - - - - 2881, Z. 9 v. o. lies: „β-Resorcylsäure“ statt „α-Resorcylsäure“.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Januar 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

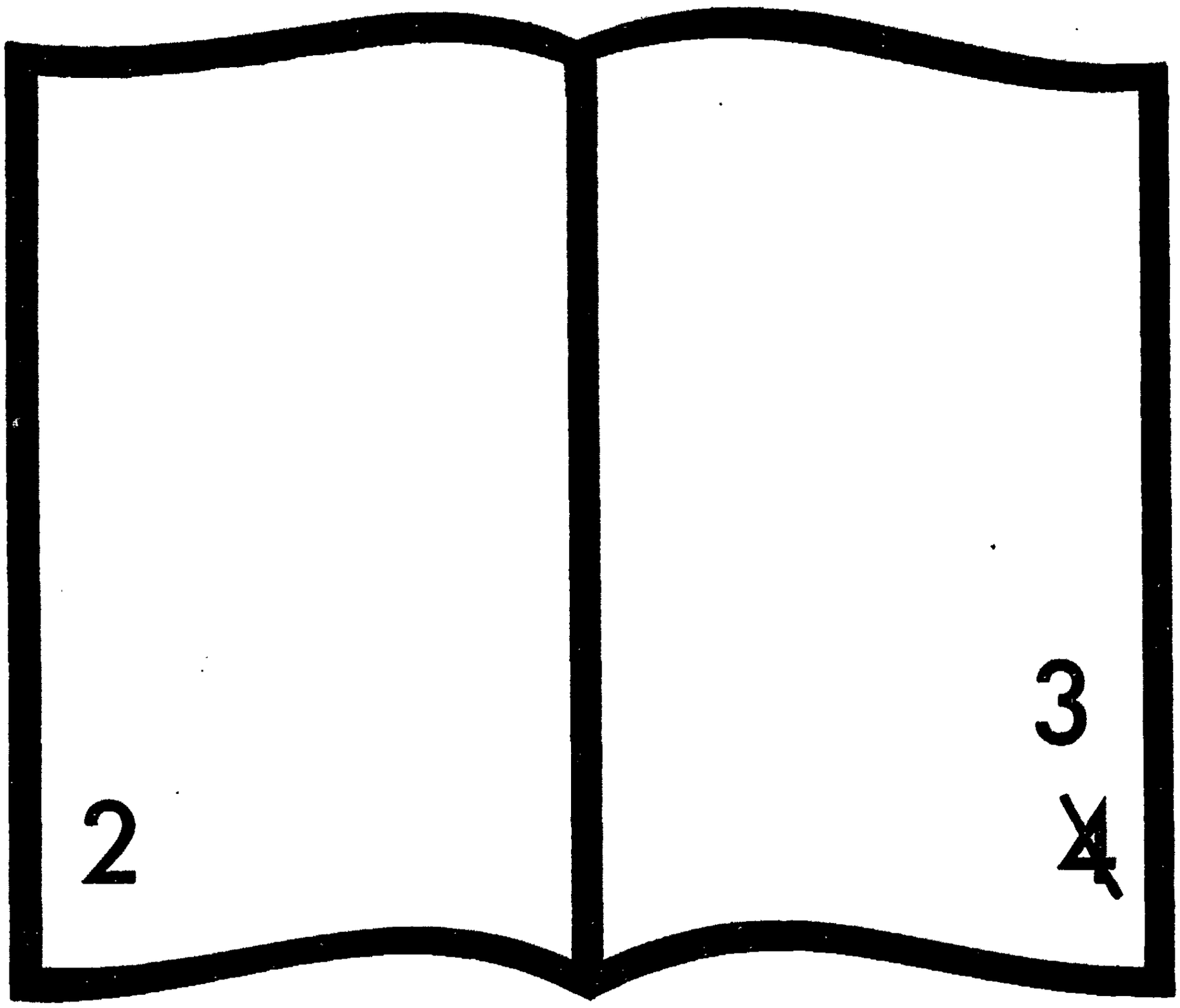
Sitzung vom 24. Januar 1881

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit der Mittheilung, dass er der Gesellschaft schon wieder schmerzliche Verluste zu melden habe.

Am letzten Tage des verflossenen Jahres starb zu London der unermüdliche Forscher John Stenhouse, seit einigen Jahren Ehrenmitglied der deutschen chemischen Gesellschaft. Stenhouse wurde am 21. October 1809 zu Glasgow geboren. Auf der dortigen *Grammar School* erzogen, wendete er sich schon frühzeitig mit Vorliebe dem Studium der Chemie zu, welchem er zunächst unter Thomson und Graham in seiner Vaterstadt und später in Giessen unter Liebig's Auspicien mit rastlosem Eifer oblag. Sein Vater William Stenhouse, ein berühmter Kattundrucker in Barrhead, hatte ihm ein sehr grosses Vermögen hinterlassen, welches den Sohn in den Stand setzte, ungestört der chemischen Forschung zu leben, der fortan mit einer Ausdauer, welche durch keine Wechselfälle des Lebens gebrochen werden konnte, alle seine Kräfte gewidmet waren. Diese Wechselfälle blieben nicht aus. Die glückliche wissenschaftliche Thätigkeit des Mannes wurde durch eine jener gewaltigen financiellen Katastrophen unterbrochen, wie ihrer die britische Handelsgeschichte gegen die Mitte des Jahrhunderts so viele zu verzeichnen hat. Stenhouse verlor durch die Zahlungseinstellung einer schottischen Bank (*the commercial Exchange*) sein ganzes Vermögen und war nun genöthigt, die Wissenschaft, welche er bisher ihrer selbst wegen gepflegt hatte, als Mittel zu benutzen, um sich eine Lebensstellung zu erringen. Im Jahre 1851 erhielt er die chemische Professur am Bartholomäus-Hospital in London, aber schon wenige Jahre später (1857) ward er durch einen Schlaganfall, der ihn nahezu lähmte, genöthigt, diese Stellung wieder aufzugeben und, was ihn unendlich mehr betrübte, der wissenschaftlichen Forschung eine Zeitlang zu ent-


2
3
4

sagen. Von diesem Anfall hat sich Stenhouse nie wieder völlig erholt; allein kaum war in seinem Befinden eine kleine Besserung eingetreten, so hatte er auch bereits seine Arbeiten wieder aufgenommen, welche er in einem immer noch bejammernswerthen Zustande, an Krücken sich mühsam dahinschleppend, des freien Gebrauchs seiner Hände beraubt, oft während langer Monate der freien Luft entbehrend oder wochenlang aufs Siechbette gestreckt, und während der letzten Zeit in Folge eines hinzugetretenen Augenleidens, überdies an ein verfinstertes Zimmer gebannt, über zwanzig Jahre lang mit unerschütterlichem Muthe fortgesetzt hat. Wahrhaft bewundernswerth ist die Ergebung, mit welcher der Dahingeschiedene dieses unsägliche Elend, dessen Uebermass die Meisten erlegen wären, getragen hat. Während dieser langen Leidensjahre ist kein Wort der Klage über den Lippen dieses Mannes gekommen. Obwohl die Glieder den Dienst versagten, war der Geist klar, das Herz ohne Bitterkeit geblieben. Stenhouse hat uns ein grosses Beispiel gegeben, was die Willenskraft über körperlichen Schmerz vermag, aber er hat auch gezeigt, welchen Trost im Leiden die Pflege der Wissenschaft zu gewähren im Stande ist.

Die Arbeiten Stenhouse's, welche zum grossen Theil dem Gebiete der organischen Chemie, einige sehr wichtige auch dem Felde der Technologie, angehören, erstrecken sich über einen Zeitraum von mehr als vierzig Jahren. Alle zeugen von scharfer Beobachtungsgabe und von gewissenhaftester Sorgfalt in der Feststellung der ermittelten Thatsachen. Stenhouse ist ein unvergleichlicher Beobachter des Thatsächlichen; verhältnissmässig selten ergeht er sich in combinatorischer Speculation. Eine Besprechung der Summe experimentaler Untersuchungen, welche wir Stenhouse verdanken, bleibt besser einem Gedächtnissblatte vorbehalten, welches die deutsche chemische Gesellschaft Ihrem Ehrenmitgliede zu widmen nicht unterlassen wird.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, hab' ich der Versammlung den Tod eines Vereinsgenossen anzuzeigen, welcher in der Blüthe der Jugend der Wissenschaft und seinen Freunden entrissen worden ist.

Am 10. dieses Monats starb zu Novara in Ober-Italien Gustavo Andreoni, dem es weder an Begeisterung, noch an Befähigung für die Wissenschaft, wohl aber an Zeit gefehlt hat, das grosse Ziel, welches er sich gestellt hatte, zu erreichen. Manche von den hier Anwesenden werden sich des liebenswerthen jungen Mannes aus der Zeit erinnern, in welcher er unter uns seinen chemischen Studien oblag. Aus jener Zeit stammt eine gemeinschaftlich mit Hrn. R. Biedermann ausgeführte Arbeit, über die Umwandlung des Naphtylamins in Nitronaphtol, in welcher die genannten Forscher interessante Substitutionen der Hydroxylgruppe an die Stelle der Amidogruppe kennen lehrten. Schon damals war die Gesundheit des jungen Mannes keine

sichere, allein seine Freunde hofften, dass sie sich unter dem milden Himmel seines Vaterlandes wieder kräftigen werde. Diese Hoffnungen sollten nicht in Erfüllung gehen. Während der letzten Jahre hat Andreoni in dem Laboratorium Cannizzaro's in Rom gearbeitet. Er hatte Untersuchungen über das Nicotin und ebenfalls über die Citronensäure begonnen. Allein diese Arbeiten sind unvollendet geblieben; die Kraft des jungen Forschers war bereits gebrochen.

Die Anwesenden erheben sich von ihren Sitzen, um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren.

Herr Eugen Sell verliest hierauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstandssitzung vom 16. Januar 1881.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Alexander Claparède, Bonn;
Vittorio Serravallo, Rom;
W. W. J. Nicol M. A., F. R. S. E., Edinburgh;
D. Orme Masson M. A., B. Sc., Bristol;
Ph. Ott, Berlin;
Dr. A. Döring, Cordoba;
H. N. Stokes, Baltimore;
Carl Piest, Berlin;
Heinrich Rehberg, Berlin;
G. Viereck, Göttingen;
Johnson, Lieutenant D. D., Berlin;
Boleslaw Ebert, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Fr. Erhardt, Magister der Pharmacie, } Prag, Universitäts-Laborat. (durch V. Völker und E. Linnemann);
R. Leipen, stud. phil., }

Julius Hauff, Feuerbach bei Stuttgart (durch G. Siegle und J. F. Holtz);
Ludwig Kiepenheuer, Bonn (durch L. Claisen und H. Klinger);
J. W. Mallet, Prof. d. Chemie, Virginia (durch F. Wöhler und A. W. Hofmann);
Förster, Chemiker der Zuckerfabrik Schwittersdorf bei Beesenstedt (durch C. Liebermann und L. Landshoff);
Eugen Wiegand, Assist. am Chem. Inst. des Technischen Instituts in St. Petersburg (durch F. Beilstein und E. Hahn);

W. S. Allen, Chem. Univers.-Laborator. zu Leipzig (durch H. Ost und A. Weddige);
Dr. Philipp Hoffmann, Winkel a./Rhein (durch Fr. Geromont und H. Goldenberg);
Dr. Hugo Vehrigs, Naumburg (durch Ferd. Tiemann und E. Baumann);
Dr. Schäfer, Mannheim (durch A. Claus und H. Wichelhaus);

A. du Mesnil, H. Fasolt, H. Weller, Ernst Itzel, Paul Riemann, C. Zimmermann, Max Dehne, Dr. P. Himmelmann, R. Günther, Dr. Th. Meyer, } Chem. Universitäts-Laboratorium zu Freiburg (durch A. Claus und H. Wichelhaus);

Hugo Köhler, Charles Nourisson, Martin Seligmann, Adam Omholt, Olaf Pihl, } Org. Laborat. zu Dresden (durch R. Schmitt und Alwin Goldberg);

Iwan Kablukoff, Adolf Rafalsky, } Mosco, Chem. Labor. (durch W. Marcownicoff und Oswald Miller);

Dr. R. Nasini, Rom, Instituto Chimico (durch G. L. Ciamician und M. Dennstedt);

Aug. Fernbach, Prof. Mor. Hanriot, } Paris (durch J. A. Le Bel und A. Henninger);

H. William S. Kilpatrick, Hans Stockmeier, Jakob Leschhorn, Adolf Römer, Samuel Kleemann, Karl Riedt, Otto Hess, Julius Klingel, Hans Schlegel, Georg Zwanziger, } Chem. Laborat. der techn. Hochschule, München (durch E. Erlenmeyer und J. von Hörmann);

Dr. Hermann Hunnius, Hildesheim (durch C. Liebermann und Eugen Sell);
George Benz, Chem. Univers.-Laborat., Zürich (durch V. Merz und W. Weith).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen. Et illustreret Maanedsskrift for popular Naturvidenskab, udgivet af Carl Krafft. 5te Aarg. No. 1. (Vom Herausgeber.)
869. Tilden, William, A. Introduction to the study of chemical philosophy. 2d edit. London 1880. (Verf.)
1119. Königs, Wilhelm. Studien über die Alkaloide. München 1880. (Verf.)

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

Vorstands-Sitzung vom 16. Januar 1881.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Zum Redacteur wird Hr. H. Wichelhaus wieder erwählt.

2) Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HHrn. H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner und H. Wichelhaus gewählt.

Die Publications-Commission wird beauftragt, sich eine Geschäfts-Ordnung zu geben und diese, sowie etwaige Vorschläge zu ihrer Ergänzung dem Vorstande zu unterbreiten.

3) Es werden für den Gehülfen der Redaction 2250 ℳ, für den Gehülfen des Schatzmeisters 500 ℳ und für den Gehülfen des Secretariats 300 ℳ bewilligt.

4) Es wird eine aus den HHrn. J. F. Holtz, C. Liebermann, C. A. Martius, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission ernannt, welche passende Localitäten für die Gesellschafts-Sitzungen und die Gesellschafts-Bibliothek vorschlagen und die damit im Zusammenhang stehende Frage der Anstellung eines geeigneten Administrativbeamten discutiren soll. Hr. Tiemann wird mit der Berufung dieser Commission betraut.

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

Mittheilungen.

29. C. Böttinger: Ueber die Constitution der Aniluvitoninsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

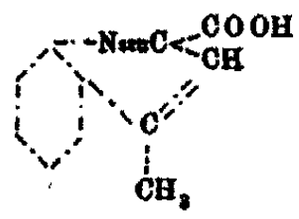
(Eingegangen am 17. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich in meinem letzten Bericht über die Aniluvitoninsäure die empirische Zusammensetzung derselben festgestellt und einige ihrer

sehr bemerkenswerthen Eigenschaften erwähnt habe, gebe ich zur Entwickelung ihrer Constitutionsformel über.

Die Aniluvitoninsäure verbrennt nämlich bei Behandlung mit einer verdünnten Permanganatlösung zu derselben Tricarbopyridinsäure,[1]) welche aus der Uvitoninsäure bei gleicher Behandlung entsteht. Krystallform, Schmelzpunkt der Säure, Zusammensetzung des Baryumsalzes und des grünen Kupfersalzes entsprechen einander.

Diese Tricarbopyridinsäure kann aber aus der Aniluvitoninsäure nur dann entstehen, wenn der letzteren die Constitutionsformel:



zukommt, wenn in derselben Stickstoff und Methyl dieselbe relative Stellung einnehmen, wie in der Uvitoninsäure.

Aus den gewonnenen, sich ergänzenden Resultaten lässt sich der Schluss ziehen: In der γ-Pyridincarbonsäure befindet sich Stickstoff und Carboxyl in der Stellung 1 : 4.

Es bleibt noch übrig, die Constitutionsformeln der Nicotinsäure resp. Picolinsäure experimentell festzustellen; indessen kann kaum ein Zweifel obwalten, dass in ersterer Säure Stickstoff und Carboxyl die Stellung 1 : 3, in letzterer die Stellung 1 : 2 einnehmen.

München, 15. Januar 1881.

---

30. Th. Thomsen: Die Kohlehydrate und ihre Derivate, nach dem molekularen Drehungsvermögen geordnet.

(Eingegangen am 17. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen über Multipla in dem molekularen Drehungsvermögen organischer Verbindungen gebe ich unten in tabellarischer Uebersicht die Kohlehydrate und ihre Derivate, nach der Grösse des molekularen Drehungsvermögens $\frac{(a)_D \cdot m}{100}$ geordnet.

---

[1]) Neben etwas Oxalsäure. Die Bildung einer Tetracarbopyridinsäure habe ich nicht beobachtet.

[2]) Skraup, Wiener Monatshefte Nov. 1880.

Faktor	Name und Formel	m	Untersucht von	Lösungsmittel	c[1]	$(\alpha)_j$	$(\alpha)_D$	$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$
3	Inulintetracetat (aus Dahlia), $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$	492	Schützenberger 1870			+ 14	+ 12.4[3]	61,0[3] = 3 . 20.3
-	Inulintetraschwefelsäurechlorid, $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$	518.5	Claëssen 1878	(Baryumsalz in Wasser gelöst)	15		+ 11.3	58.6 = 3 . 19.5
4	Sorbin, $C_6H_{12}O_6$	180	Berthelot, Pelouze 1852	Wasser	24	+ 46.9	+ 41.7[3]	75.0 = 4 . 18.8
-	Phlorose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$	198	Hesse 1875	Wasser	3		+ 40.9	80.9 = 4 . 20.2[4]
-	Inulin (aus Dahlia), $C_{12}H_{20}O_{10}$	324	Ferrouillat und Savigny 1869			+ 26	+ 23.1[3]	74.8 = 4 . 18.7
-	Inulintriacetat (aus Dahlia), $C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$	450	Schützenberger 1870			+ 20	+ 17.8[3]	80.1 = 4 . 20.0
5	Inulin (aus Alant), $C_{12}H_{20}O_{10}$	324	Ferrouillet und Savigny 1869			+ 32.8	+ 29.1[3]	94.3 = 5 . 18.9
-	Holzgummi β, $C_6H_{10}O_5$	162	Th. Thomsen 1880	verd. Natronlauge	0.7–1.4		+ 60	97.2 = 5 . 19.4
-	Dextrose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$	198	Tollens 1876	Wasser	(0)		+ 47.92	94.9 = 5 . 19.0
6	Inulin (aus Alant, Dahlia und Cichorie), $C_{12}H_{20}O_{10}$	324	Lescoeur u. Morelle 1878	Warmes Wasser	conc. Lösung		+ 36.4	118 = 6 . 19.6
-	Inulinpentacetat (aus Alant), $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$	534	Schützenberger 1870			+ 25	+ 22.2[3]	118 = 6 . 19.6

[1]) c = Gramme der aktiven Substanz in 100 ccm der untersuchten Lösung.
[2]) Aus $(\alpha)_j$ durch Multiplikation mit $\frac{4}{3}$ berechnet.
[3]) In dieser Columne sind die Zeichen + und + weggelassen.
[4]) Die Formel $C_6H_{12}O_6$ würde $(m)_D = 4 . 18.4$ geben.

Faktor	Name und Formel	m	Untersucht von	Lösungsmittel	c	$(\alpha)_j$	$(\alpha)_D$	$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$
6	Milchzucker, „halbrotirend“		Schmoeger 1880					
-	Laktoglykose, $C_6H_{12}O_6$	180	Fudakowski 1866	Wasser	18		+62.8	113 = 6.18.8
7	Holzgummi, $C_6H_{10}O_5$	162	Th. Thomsen 1880	Gummi in Wasser gelöst	0.3–1.7		+82.3	133 = 7.19.0
-	do.		do.	Wasser	0.3		+81	131 = 7.18.7
-	do.		do.	verd. Natronlauge			+83.6	135 = 7.19.3
-	Inulintriacetat (aus Alant), $C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$	450	Schützenberger 1870			+32	+28.4 [2])	128 = 7.18.3
8	Saccharin, $C_6H_{10}O_5$	162	Scheibler 1880	Wasser	12		+93.8	152 = 8.19.0
9	Galaktose, $C_6H_{12}O_6$	180	Fudakowski 1866	Wasser	13		+92.8	167 = 9.18.6
10	Dextrose. „birotirend“							
-	Dextrosetrischwefelsäure, $C_6H_{12}S_2O_{15}$	420	Claëssson 1878	(Baryumsalz in Wasser gelöst)	11		+43.2	181 = 10.18.1
-	Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$	286	Biot u. Pasteur 1852	Wasser	2.8	+73.4	+65.2 [1])	186 = 10.18.6
-	Papulin, $C_{20}H_{32}O_8$	390	do.	Wasser	1	+53	+47.1 [1])	184 = 10.18.4
-	Rohrzuckertetraschwefelsäurechlorid, $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$	519.5	Claëssson 1878	$SO_2 . OH . Cl$	19		+36.7	190.5 = 10.19.0
-	Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	360	Schmoeger 1880	Wasser	2.4		52.7	190 = 10.19.0

[1]) Aus $(\alpha)_j$ durch Multiplikation mit $\frac{4}{3}$ berechnet.

Faktor	Name und Formel	m	Untersucht von	Lösungsmittel	c	$(\alpha)_j$	$(\alpha)_D$	$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$
10	Milchzuckeroktacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$	678	Schützenberger 1870	Alkohol	2—10	+ 31.3	+ 27.8 [1])	188 = 10 . 18.8
-	Arabinose, $C_6H_{12}O_6$	180	Scheibler 1873	Wasser		+ 116	+ 103 [1])	186 = 10 . 18.6
12	Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	Schmits, Tollens 1877	Wasser	(0)		+ 66.6	228 = 12 . 19.0
-	Milchzuckertetracetat, $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$	510	Schützenberger 1870	Wasser	7.5	+ 50.1	+ 44.5 [1])	227 = 12 . 18.9
14	Amylum in alkalischer Lösung, $C_6H_{10}O_5$	162	Brown und Heron 1879	(Lösliche Stärke mit Kalilauge versetzt)		+ 183	+ 163 [1])	264 = 14 . 18.9
-	do.	162	Th. Thomsen 1879	(Stärke in verdünnter Natronlauge gelöst)	1		+ 168	272 = 14 . 19.4
-	Dextrin-γ, $C_6O_{10}H_5$	162	Bondonneau 1875	Wasser			+ 164.2	266 = 14 . 19.0
-	Rohrzuckeroktacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$	678	Demole 1879	Alkohol?			+ 38.4	260 = 14 . 18.6
15	Dextrin-β, $C_6H_{10}O_5$	162	Bondonneau 1875	Wasser			+ 176	285 = 15 . 19.0
-	Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	Berthelot 1859	Wasser	19	+ 94	+ 83.6 [1])	286 = 15 . 19.1
16	Arabinsäure, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	Scheibler 1873	Wasser		- 98.5	- 87.5 [1])	299 = 16 . 18.7
-	Milchzucker „birotirend“							
-	Dextrin, $C_6H_{10}O_5$	162	O'Sullivan 1876	Wasser		+ 214	+ 190 [1])	308 = 16 . 19.2
-	Dextrin-α, $C_6H_{10}O_5$	162	Bondonneau 1875	Wasser			+ 186	302 = 16 . 18.9
-	Lösliche Stärke, $C_6H_{10}O_5$	162	Béchamp 1856	Wasser		+ 211	+ 188 [1])	305 = 16 . 19.0

[1]) Aus $(\alpha)_j$ durch Multiplication mit $\frac{8}{9}$ berechnet.

Faktor	Name und Formel	m	Untersucht von	Lösungsmittel	c	$(\alpha)_j$	$(\alpha)_D$	$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$
16	Lösliche Stärke, $C_6H_{10}O_5$	162	Zulkowski 1880	Wasser	2.5	+ 207	+ 184 [1])	298 = 16 . 18.6
-	Amylumtriacetat, $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$	288	Schützenberger 1870	Eisessig	9	+ 121	+ 107 [1])	309 = 16 . 19.3
-	Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$	396	Berthelot 1856	Wasser	17	+ 88	+ 78.2 [1])	310 = 16 . 19.4
-	Cellulosetetraschwefelsäurechlorid, $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$	518.5	Claësson 1878	Wasser	16	—	+ 60.2	312 = 16 . 19.5
18	Galaktosetetraschwefelsäurechlorid, $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$	518.5	Claësson 1878	Wasser	11	—	+ 66.8	346 = 18 . 19.2
20	Dextrosetetraschwefelsäurechlorid, $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$	518.5	do.	$SO_2 . OH . Cl$	14	—	+ 71.5	371 = 20 . 1.85
-	do.	518.5	do.	Wasser	4.4	—	+ 71.8	372 = 20 . 18.6
-	Tetraschwefelsäurechlorid aus Dextrin, $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$	518.5	do.	$SO_2 . OH . Cl$	15	—	+ 73.1	379 = 20 . 18.9
-	do. aus Amylum	518.5	do.	Wasser	6	—	+ 72.1	374 = 20 . 18.7
-	Diglykoseoktacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$	678	Demole 1879	Alkohol?	—	—	+ 54.6	370 = 20 . 18.5
24	Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	O'Sullivan 1876	Wasser	—	+ 150	+ 133 [1])	455 = 24 . 19.0
30	Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$	378	Mitscherlich 1857	Wasser	10	+ 173	+ 154 [1])	582 = 30 . 19.4
32	Milchzucker, in Chlorschwefelsäure gelöst	518.5	Claësson 1878	$SO_2 . OH . Cl$	10.5	—	+ 117.2	608 = 32 . 19.0
36	Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$	278	Berthelot 1857	Wasser	8.4–14.8	+ 199	+ 177 [1])	669 = 36 . 18.6

[1]) Aus $(\alpha)_j$ durch Multiplication mit $\frac{8}{9}$ berechnet.

Eine Betrachtung der Tabelle giebt die Variation der 51 Werthe, welche für die Constante aus den verschiedenen Bestimmungen des Drehungsvermögens berechnet sind. Die Grösse der Constante variirt von 18.1 bis 20.3; hierzu ist aber zu bemerken, dass die grösste Variation von den 9 Bestimmungen von Schützenberger, Ferrouillat und Savigny herrührt, welche durch Ablesung von kleinen Grössen gewonnen sind, aber einen Mittelwerth 19.2 geben, welcher recht gut mit dem normalen 19.0 übereinstimmt. Die Zahl der Phlorose 20.2 rührt möglicherweise von einer unrichtigen Bestimmung der Zusammensetzung her (siehe Note p. 135), und die Zahl 18.1 für Dextrosextrischwefelsäure wurde aus einer wässrigen Lösung des Baryumsalzes bestimmt, welche Bestimmungsart wahrscheinlich keine genauen Resultate liefert. Die 40 übrigen Zahlen variiren von 18.4 bis 19.6, d. i. 3 pCt. nach jeder Seite, eine Variation, welche nur gering ist, wenn man sie mit dem Verhältniss zwischen den Faktoren vergleicht. Für die Mehrzahl (38) der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen finden sich die Faktoren unter den folgenden Zahlen

3 . 6. 12 . 24
4 . 8. 16 . 32
5 . 10. 20 ,

welche in horizontaler Richtung gelesen sich wie 1 : 2 : 4 : 8 verhalten, in verticaler Richtung wie 3 : 4 : 5 und keinen (verhältnissmässig) geringeren Abstand zeigen als zwischen 5 und 6. Nur für 11 der untersuchten Verbindungen finden wir die Zahlen

7 . 14
9 . 18 . 36
15 . 30

Die folgende Uebersicht zeigt, wie die Faktoren mit der Natur des Kohlehydrats variiren, und welches Verhältniss zwischen der Molekularrotation der Kohlehydrate und der ihrer Derivate stattfindet:

Tabelle 2	Kohlehydrat	Acetat	Aether-schwefelsäure	Glykosid
Dextrose	5 . 10[1])	—	10 . 20	10
Diglykose	—	20	—	—
Milchzucker	6[2]) . 10 . 16[1])	10 . 12	32	—
Laktoglykose	6	—	—	—
Galaktose	9	—	18	—
Rohrzucker	12	14	(10)	—
Amylum	14 . 16	16	(20)	—
Dextrin	14 . 15 . 16	—	(20)	—
Cellulose	—	—	16	—
Holzgummi	5 . 7	—	—	—
Inulin	—	—	3	—
- aus Alant	5 . 6	6 . 7	—	—
- aus Dahlia . . .	4 . 6	3 . 4	—	—
aus Cichorie . . .	6	—	—	—

Für die folgenden Verbindungen kennt man nur einen Faktor:

Sorbin	4.	Arabinsäure	16.
Phlorose	4.	Melitose	16.
Saccharin	8.	Maltose	24.
Arabinose	10.	Mycose	30.
Melezitose	15.	Trehalose	36.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 15. Januar 1881.

---

31. H. Grimmer: Ueber den Stickstoffgehalt von Malzwürzen und Abnahme desselben während der Gährung.

(Eingegangen am 19. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe im vorigen Winter und Frühling an reinen Malzwürzen aus dem englischen Grossbetriebe eine Reihe von Orientirungsversuchen für beabsichtigte eingehendere Untersuchungen über die noch wenig bekannten Stickstoffsubstanzen in Malzwürzen unternommen. Leider sind aber weitere Versuche zeitweilig unter-

---

[1]) „Birotation".
[2]) „Halbrotation".

brochen worden, so dass ich einige gemachte Beobachtungen vorläufig hier mittheile. —

Die Mittelproben von etwa 100 hl eines Sudes wurden auf's Sorgfältigste selbst genommen, die Stickstoffbestimmungen durch Verbrennen mit Natronkalk meistens doppelt mit sehr guter Uebereinstimmung und alle anderen Bestimmungen nach den besten zymotechnischen Methoden ausgeführt.

Zur Kenntniss der Würzen theile ich beispielsweise einige Beobachtungen mit. Die Proben sind nach dem Kochen der Würze mit Hopfen vor dem Hefegeben genommen.

	Specifisch. Gewicht	Gramme in 100 ccm			Stickstoff in Procenten des Extraktes
		Extrakt	Maltose	Stickstoff	
Sud I. Erste Würze	1.1037	27.59	18.45	0.2343	0.8488
Zweite -	1.0685	18.27	12.00	0.1562	0.8454
Dritte -	1.0238	6.29	3.75	0.06457	1.0275
Gemisch der 3 Würzen	1.0628	16.70	10.98	0.1464	0.8766
Sud II. Erste Würze	1.0980	26.18	18.37	0.2126	0.8134
Zweite -	1.0605	16.17	11.10	0.1419	0.8774
Dritte -	1.0286	7.60	5.00	0.0703	0.9247
Gemisch der 3 Würzen	1.0618	16.50	11.39	0.1406	0.8521
Sud III. Erste Würze	1.0967	25.66	17.20	0.2172	0.8462
Zweite -	1.0611	16.32	12.00	0.1419	0.8695
Dritte -	1.0254	6.72	4.35	0.0674	1.0040
Gemisch der 3 Würzen	1.0618	16.42	11.23	0.1437	0.8752

Beim Würzeziehen und Auswaschen der Treber geht die leichter lösliche Maltose am raschesten in die Würze über, während der Extrakt der nachfolgenden Anschwänzwürzen dextrin- und stickstoffreicher wird; der gleiche Unterschied der ersten und letzten Antheile der Würze zeigt sich auch noch, wenn auch nicht gleich bedeutend, nach dem Kochen der Würzen mit Hopfen, wie die vorstehenden Versuche zeigen.

Die Mischung der drei „Würzen" eines Sudes wurde mit Hefe angestellt und vergohren; die Hauptgährung dauerte etwa 5 Tage zwischen den Temperaturgrenzen von 12° C und 20° C.

Das Verschwinden des Stickstoffs während der Gährung muss natürlich von der Art und dem Zustande der Hefe abhängen, in so weit es eine Funktion der letzteren ist, dann auch direkt oder indirekt

von der Art und dem Mengenverhältniss der verschiedenen Stickstoffsubstanzen selbst und von anderen wechselnden Bedingungen. In der nebenstehenden Tabelle habe ich die Menge des während einer bestimmten Zeit aus der Lösung verschwundenen Stickstoffs zusammengestellt mit der Menge des während der gleichen Zeit durch eine bestimmte Menge Hefe erzeugten Alkohols und den verschwundenen Stickstoff vergleichsweise in Procenten der angewendeten Sauerhefe und andererseits in Procenten des ursprünglich in Lösung vorhandenen Stickstoffs und des gebildeten Alkohols, sowie auch den gebildeten Alkohol in Procenten der Samenhefe ausgedrückt. Die Hefe (obergährige, „Burtonhefe") wurde als gleichmässig dicker Hefebrei gewogen und berechnet und ist nicht dieselbe für alle Sude, welche sich auf mehrere Monate vertheilen, ebensowenig wie das blasse englische Malz. Ausser der mikroskopischen Untersuchung, welche neben der Lebensgeschichte vor und nach dem beobachteten Sude nichts Unregelmässiges erkennen liess, konnte die Hefe aus Mangel an Zeit nicht in den Bereich genauerer chemischer Untersuchungen oder nur genauer Quantitätsbestimmungen mit hineingezogen werden.

Meine Resultate stimmen gut mit den unter wesentlich anderen Arbeitsbedingungen gewonnenen Resultaten u. s. w. und den allgemeinen Folgerungen der Herren Delbrück, Baswitz, Schrobe, Stumpf und Heinzelmann überein, deren Arbeit (in der Zeitschrift für Spiritusindustrie II, S. 84 ff.) mir leider erst letzter Tage zufällig zu Gesicht gekommen ist und früher nicht zur Lehre dienen konnte.

Indem der Hefebrei im Durchschnitt während der fünftägigen Hauptgährung nahezu das Zehnfache des Gewichts der Samenhefe an Alkohol erzeugte, entfernte er aus der Lösung der Würze im Mittel 7.76 pCt. Stickstoff oder fast die Hälfte des Gewichtes der Samenhefe an Proteïnstoffen, wenn man allen Stickstoff dadurch ausdrücken und dieselben als 16 pCt. stickstoffhaltig annehmen will.

Die Abnahme des Stickstoffs ist grösser im Anfange der Gährung in Folge der energischen Vermehrung der Hefe und ihres entsprechend grösseren Stickstoffbedarfs; sie steht im direkten Zusammenhang mit der Vermehrung der Hefe und ist annähernd proportional mit derselben aber nicht mit deren Gährwirkung in jeder Zeiteinheit.

Im Sud I, wo mit einer viel kleineren Menge Samenhefe eine ebenso grosse Attenuation erreicht wird, wie in den anderen Suden, ist der Stickstoffverbrauch nahezu eben so gross wie bei der Vergährung mit der grösseren Menge Samenhefe, doch ist im ersteren Falle auch die Vermehrung der Hefe grösser und die Hefeausbeute am Schluss nahezu gleich gross bei beiden Gährverfahren.

Eine Zunahme des Stickstoffs in Lösung habe ich meistens — wenn auch nicht in allen Fällen, indem der Stickstoffgehalt zuweilen fast constant blieb oder ein wenig abnahm — nach einige Monate

		Gramme in 100 ccm			Verschwundener Stickstoff in Procenten			Gebildeter Alkohol in Procenten der angewandten Samenhefe pCt.
		Alkohol gebildet g	Stickstoff verschwunden g	Samenhefe angewendet g	des gebildeten Alkohols pCt.	d. angewandten Samenhefe pCt.	des ursprüngl. Stickstoffs pCt.	
Sud I.	22 Stund. (in den ersten der Gährung)	0.849	0.0178	0.350	2.096	5.10	12.16	242.6
- II.	20 -	0.8187	0.0111	0.552	1.356	2.01	7.89	148.3
- III.	25 -	1.436	0.0218	0.552	1.518	3.95	15.18	260.1
	Mittel				1.66			
Sud I.	22 Stund.	3.921	0.0172	0.350	0.439	4.90	11.75	1120.3
- II.	20 -	3.646	0.0249	0.552	0.683	4.51	17.71	660.5
- III.	25 -	2.901	0.0155	0.552	0.534	2.81	10.78	525.5
- IV.	27 -	3.087	0.0342	0.6124	1.108	5.58	—	504.1
- V.	18 -	3.909	0.0389	0.597	0.995	6.52	—	654.8
- VI.	21 -	3.643	0.0228	0.550	0.626	4.15	—	661.8
- VII.	20 -	3.704	0.0155	0.548	0.418	2.83	—	675.9
	Mittel				0 686			
Sud I.	Während der ganzen Hauptgährung	4.770	0.0350	0.350	0.736	10.0	23.91	1362.9
- II.		4.465	0.0360	0.552	0.806	6.52	25.60	808.8
- III.		4.337	0.0373	0.552	0.860	6.76	25.96	785.7
	Mittel				0.801			

langem Lagern des dabei vollkommen gesund und wohlschmeckend gebliebenen und wenig nachgegohrenen Bieres gefunden, indem ein Theil der im Biere verbliebenen geringen Menge Hefe von ihrem Stickstoff an das umgebende Bier abgegeben hatte, nachdem sie oder während ein anderer Theil der Hefe von dem Zuckerreste des Bieres oder etwa auch etwas von der eigenen Substanz nachvergohren.

Diese Selbstgährung der Hefe, oder wenigstens Substanzverlust der Hefe durch Exosmose, welche von dem Zustande der Hefe und der umgebenden Flüssigkeit abhängt und bei Vergleichungen als genau messbares, werthvolles, charakteristisches Merkmal gelten könnte, kommt also auch in stark gehopften Flüssigkeiten wie den vorgelegenen englischen Bieren vor.

Es fanden sich z. B. Gramme Stickstoff in 100 ccm:

Sud	V.	Bier beim Fassen	0.0994 g
-	-	- 8 Monate alt	0.1002 -
-	VI.	- beim Fassen	0.0971 g
-	-	- 7 Monate alt	0.0961 -
-	VII.	- beim Fassen	0.1074 g
-	-	- 7 Monate alt	0.0961 -

München, wissenschaftliche Station für Brauerei.

---

32. Edv. Hjelt: Ueber eine Dioxyadipinsäure.

(Eingegangen am 19. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der Allylmalonsäure habe ich ein Dibromid (Schmp. 120—121°) dargestellt und dieses mit Baryumhydrat behandelt. Durch wiederholtes Fällen mit Alkohol und Lösen in Wasser wurde das saure Baryumsalz vom Brombaryum getrennt. Die Analysen zeigten, dass ein dioxyadipinsaures (dioxypropylmalonsaures) Baryumsalz gebildet war.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_8O_6Ba$
Ba	43.56	44.06	43.77 pCt.

Das daraus dargestellte Silbersalz zeigte den Gehalt von

	Gefunden	Berechnet
Ag	54.67	55.10 pCt.

In der vorliegenden Dioxyadipinsäure befindet sich, ihrer Bildung aus Allylmalonsäure gemäss, die eine Hydroxylgruppe in γ-Stellung. Nach dem, was wir jetzt über die Verbindungen, welche Fittig Lactone nennt[1]), wissen, scheint darin die Hydroxylgruppe in der γ-Stellung zu sein,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 200, 62.

welche ihre Bildung bedingt. Es war deswegen zu vermuthen, dass auch die vorliegende Dioxyadipinsäure Wasser abgiebt und dabei in eine einbasische Säure übergeht.

Aus dem Silbersalze wurde die Säure durch Schwefelwasserstoff freigemacht. Von der Lösung wurde ein Theil sofort mit Baryumcarbonat neutralisirt. Das so erhaltene Baryumsalz zeigte einen Gehalt von:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_8O_6Ba$
Ba	43.59	43.57	43.77 pCt.

Diese, sowie die übrigen Analysen eines und desselben Salzes sind aus Material von verschiedener Darstellung gemacht.

Ein anderer Theil der sauren Lösung wurde vollständig abgedampft, wobei ein wasserheller, dicker, saurer Syrup zurückblieb. Dieser wurde wieder in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Bei der Analyse des so erhaltenen Baryumsalzes wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_6O_5)_2Ba$	$C_6H_8O_6Ba$
Ba	34.30	31.70	30.25	43.77 pCt.

Einmal wurde die Lösung nur zur Hälfte eingedampft und dann mit Calciumcarbonat neutralisirt.

Das erhaltene Salz enthielt:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_6O_5)_2Ca$	$C_6H_8O_6Ca$
Ca	14.74	11.23	18.52 pCt.

Das Baryumsalz, welches 34.30 pCt. Baryum enthielt, wurde mit Baryumhydrat gekocht und dabei in ein Salz, welches einen Gehalt von 43.25 pCt. Baryum zeigte, übergeführt.

Es geht also aus diesen Analysen hervor, dass die Dioxypropylmalonsäure bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung beständig ist, beim Erhitzen der Lösung wird aber, wenn auch nicht vollständig, ein Molekül Wasser abgespalten und es entsteht eine einbasische Säure, indem Lactonbindung eintritt. Durch Baryumhydrat wird diese gesprengt und ein Salz der zweibasischen Säure wieder gebildet. Die Lactonbildung findet jedoch hier nicht mit derselben Energie statt, wie bei den Monohydroxysäuren.

Ausführliches hierüber sowie über andere Untersuchungen auf diesem Gebiet wird später berichtet werden.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, Januar 1881.

33. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinolinreaktionen.

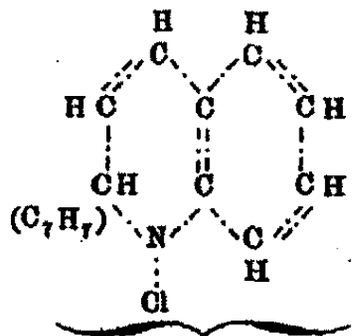
(Erwiderung.)

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

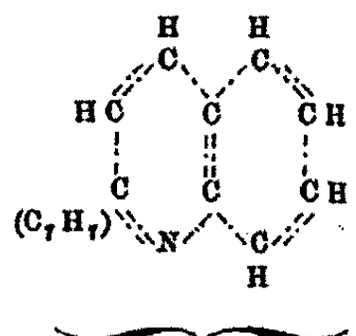
In dem neuesten, mir soeben zugekommenen Heft dieser Berichte finde ich auf S. 2310 einen Aufsatz, in welchem von Hrn. Krakau meine neuliche Mittheilung über Chinolin besprochen wird, dem gegenüber mir einige Worte der Erwiderung nicht ganz überflüssig zu sein scheinen.

Zunächst ist es mir unerfindlich, inwiefern unsere neuliche Arbeit Hrn. Krakau zum Aussprechen der tiefen Sentenz Veranlassung geben konnte, „dass ein eingehenderes Beachten der Arbeiten des Hrn. Wischnegradzky manche Gelehrte vor zu eilfertigen Wiederholungen der Arbeiten, die schon längst vollbracht worden sind, bewahren würden!“ Denn von unserer Arbeit, welche die Thatsache constatirt, dass aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolins, wie durch Kali und Ammoniak, so auch durch Silberoxyd dieselben Basen erhalten werden und dass die halogenwasserstoffsauren Salze dieser Basen mit den ursprünglichen Additionsprodukten identisch sind, — wird doch wohl Niemand, auch Hr. Krakau nicht, behaupten wollen, dass sie schon vor uns von Jemandem „vollbracht worden ist!“ Ich kann mir den oben citirten Ausspruch des Hrn. Krakau nur aus der Furcht dieses Herren entsprungen denken, dass seinem Freund W. die Priorität für die Untersuchung der Wasserstoffaddition zum Chinolin verloren ginge; und in dieser Beziehung muss ich erwähnen, dass mir, als ich den betreffenden Versuch in Gemeinschaft mit Hrn. Himmelmann anstellte, nicht nur die Angabe des Hrn. W., sondern ebenso bekannt war, dass schon vor ihm Herr Königs in saurer Lösung und noch früher Hr. Williams (diese Berichte XI, 517) mit Natriumamalgam, also in alkalischer Lösung, die Reduktion des Chinolins ausgeführt hatten. Da mir aber eine genauere Beschreibung des Verlaufs der Reaktion sowie der entstehenden Produkte in unsern deutschen Journalen nicht zugänglich war, so überzeugte ich mich selbst durch den Versuch, ob eine solche Wasserstoffaddition wirklich so leicht — und darum handelte es sich für mich wesentlich — erfolgt. — Dass mich diese Frage gerade deshalb so sehr interessirte, weil ich die Addition der Halogenalkyle als mit der Wasserstoffaddition analog verlaufend vermuthete, wird wohl, ausser Herrn Krakau, Niemandem so leicht entgangen sein, der den darauf bezüglichen Passus meiner Mittheilung (S. 2048) aufmerksam zu lesen sich die Mühe gegeben hat; und ich wollte bei meiner Notiz — wie ausdrücklich hervorgehoben ist — vor der Hand, ebenso wie auch noch heute, Spekulationen zur Erklä-

rung der von uns neu beobachteten Beziehungen noch vermeiden, weil die bis heute vorliegenden Thatsachen mir dazu noch keine genügend sichere Basis zu bieten dünken! — Jedenfalls ist die von Hrn. Krakau — ich muss wohl sagen unberufener Weise — gegebene Erklärung die am nächsten liegende, die sich wohl einem Jeden zuerst aufdrängen muss und die es auch in der That war, welche mein besonderes Interesse für andere Additionsreaktionen des Chinolins erweckt hat; allein wenn Hr. Krakau meint, dass diese Erklärung mit der üblichen „Auffassung" des Chinolins und seiner Beziehungen in Einklang stände — wie er mich belehren zu wollen scheint — dann dürfte ihm doch anzurathen sein, sich seine Behauptungen vorher noch etwas genauer anzusehen und zu überlegen; denn wenn man annimmt, dass die Addition z. B. des Benzylchlorids zum Chinolin in der Weise erfolgt, dass ein Lösen der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff und der benachbarten Gruppe CH stattfindet, dass also das Additionsprodukt und die, aus ihm durch Entziehen von Salzsäure entstehende, Base den folgenden Strukturen:

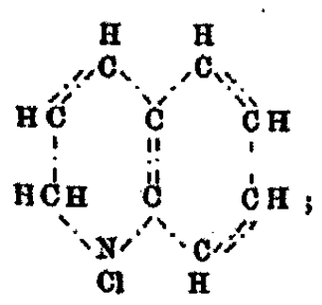


Benzylchloridchinolin ,



Benzylchinolin ,

entsprechen und dass die neue Base, das Benzylchinolin, ihr salzsaures Salz, das mit dem Benzylchloridadditionsprodukt identisch ist, auch dadurch bildet, dass wieder die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und der benachbarten Gruppe C(C_7H_7) zur einfachen Bindung gelöst wird und sich Wasserstoff an Kohlenstoff und Chlor an Stickstoff anlagert, denn wird man wohl den Schluss nicht abweisen können, dass auch das Chinolin selbst sein sogenanntes salzsaures Salz in derselben Weise bildend zu betrachten ist und dass dieser Verbindung, die dann gar nicht mehr als Salz anzusprechen ist, die folgende Struktur zukommt:



;

Diese Auffassung des salzsauren Chinolins steht aber mit der bis heute üblichen Auffassung des Chinolins ganz gewiss nicht in Einklang und gerade diese Consequenz, die sich bei logischem Schlussfolgern nicht wohl vermeiden lässt, ist es eben gewesen, welche mich vor dem Aufstellen der, auf den ersten Blick vielleicht recht bestechend erscheinenden, Hypothese, die Hr. Krakau so ganz vertraut gegeben hat, abgeschreckt hatte.

Es kommt mir ganz gewiss nicht in den Sinn, der pietätvollen Stimmung gegen seinen verstorbenen Freund, in der Hr. Krakau seine kleine Abhandlung geschrieben hat, meine Anerkennung zu versagen; aber deshalb kann ich den in dieser Abhandlung reproducirten Ideen doch keinen grössern Werth beilegen als ihnen wirklich zukommt — nämlich den Werth von vielleicht recht geistreichen, aber immerhin noch unbewiesenen Hypothesen und einen Grund, demgegenüber die exakte, experimentelle Erforschung der bezüglichen Verhältnisse als bereits „vollbracht" aufzugeben, kann ich nicht darin erblicken.

Freiburg i. B., 12. Januar 1881.

---

34. C. Böttinger: I. Ueber Oxyäthylidenbernsteinsäure.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oxyäthylidenbernsteinsäure oder besser Methyltartronsäure wird aus der Oxyäthylidensuccinaminsäure am zweckmässigsten durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser bereitet. Wird etwas mehr Barythydrat, als zur Bildung des neutralen methyltartronsauren Baryums erforderlich ist, verwendet und Sorge getragen, dass die Kohlensäure der Luft nicht zur Flüssigkeit treten kann, so scheidet sich methyltartronsaures Baryum als schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag ab. Das Salz wird von der Flüssigkeit getrennt und mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die stark eingeengte Lösung der Methyltartonsäure scheidet in der Kälte farblose, rhomboëdrische, kalkspatähnliche Krystalle ab, welche bei sehr vorsichtigem Anwärmen bei 178° unter stürmischer Kohlensäureentwickelung schmelzen. Wird weniger vorsichtig angewärmt, oder die Säure in ein bereits erhitztes Bad gebracht, so beginnt das Schmelzen schon bei viel niederer Temperatur. Bei 95° wird die Säure weich, bei 124° opak und blasig. Unter allen Umständen findet aber die totale Zersetzung erst bei 178° statt. Dieselbe ist durch den Umstand charakterisirt, dass sich die Masse rasch nach dem offnen Ende der

Schmelzröhre hinbewegt. Dieses eigenthümliche Verhalten der Säure deutet auf Anhydridbildung hin.

Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche der Formel der Methyltartronsäure entsprechen. Gefunden 36.07 pCt. C; 4.49 pCt. H. Berechnet 35.82 pCt. C, 4.48 pCt. H. Die Säure verliert im Exsiccator ein wenig Constitutionswasser und wird weiss.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Methyltartronsäure giebt weisse, krystallinische Niederschläge mit essigsaurem Baryum, Chlorcalcium, Bleiacetat, Silbernitrat, Zinkacetat; doch entstehen einige derselben z. B. der des Kalk- und Barytsalzes erst beim Erhitzen der Flüssigkeit.

Methyltartronsaures Baryum bildet ein weisses, schweres Krystallpulver, welches nach dem Trocknen bei 130° noch ein Molekül Wasser zurückhält, das auch beim Erhitzen des Salzes auf 160° nicht völlig entweicht. Die Analyse des bei 130° getrockneten Salzes ergab 47.95 pCt. Ba. Berechnet 47.74 pCt. Ba.

Methyltartronsaures Baryum resp. Calcium lösen sich in Salmiakflüssigkeit, verhalten sich also in dieser Beziehung wie die entprechenden Tartronate.

Das methyltartronsaure Zink ist ein weisses Krystallpulver, welches bei 120° 2 Moleküle Wasser verliert und wasserfrei wird. Gefunden 15.3 pCt. H_2O. Berechnet 15.4 pCt. H_2O. Das getrocknete Salz enthielt 32.93 pCt. Zn. Berechnet 33.06 pCt. Zn.

Methyltartronsaures Silber scheidet sich aus der kalten, mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Methyltartronsäure als weisses, krystallinisches Pulver aus. Das exsiccatortrockne Salz enthält noch 1 Molekül Wasser. Gefunden 56.37 pCt. Ag. Berechnet 56.54 pCt. Ag.

Wenn die Lösung der Oxyäthylidensuccinaminsäure mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht wird, so entweicht Kohlensäure und entsteht Gährungsmilchsäure. Aus der Flüssigkeit scheidet sich Salmiak ab. Die Gährungsmilchsäure wurde durch Darstellung des Kalk- resp. Zinksalzes identificirt.

Dass ich Methyltartronsäure durch Behandeln der Brenztraubensäure mit Blausäure und Salzsäure nicht erhalten konnte, erklärt das eben beschriebene Verhalten der Oxyäthylidensuccinaminsäure.

Nicht unerwähnt darf bleiben, dass Hr. Schmöger [1]) unter dem Namen Isoäpfelsäure eine Substanz beschrieben hat, welche der Herkunft nach, sie wurde aus Bromisobernsteinsäure durch Behandeln mit Silberoxyd dargestellt, mit meiner Säure hätte identisch sein sollen. Der Schmöger'sche Körper besitzt indessen ganz andre Eigenschaften als meine Säure, namentlich bildet er keine krystallinischen Salze.

[1]) Journal prakt. Chem. 14, 77. 19, 168.

Aus dem Umstand, dass Hr. Schmöger seine Säure durch Erhitzen auf 160° in Gährungsmilchsäure und Kohlensäure umgewandelt hat, darf vielleicht geschlossen werden, die Isoäpfelsäure habe wesentlich aus Methyltartronsäure bestanden. Jedenfalls wird der Entdecker der Säure sich durch diese Notiz veranlasst sehen den Gegenstand aufzuklären.

München, 17. Januar 1881.

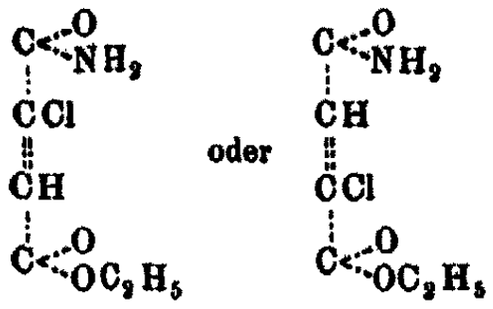
35. Ad. Claus und Fr. Voeller: Einwirkung von Ammoniak auf Chlormaleïnsäureäthylester.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn A. Pinner).

Die Absicht, in welcher wir die Untersuchung dieser Reaktion unternahmen, war eine doppelte, einerseits nämlich wünschten wir einige neue, dem Asparagin und der Asparaginsäure entsprechende Derivate der Maleïnsäure darzustellen, und andererseits interessirte es uns, darüber Aufschluss zu erhalten, ob, resp. unter welchen Bedingungen es möglich ist, die amidirende Einwirkung des Ammoniaks zuerst auf das Chloratom oder auf die Oxäthylgruppe des Chlormaleïnsäureesters zu richten. — Wir sind so glücklich gewesen, nach beiden Richtungen die uns gestellte Aufgabe im Wesentlichen zu lösen.

Schon unsere ersten Vorversuche, die wir durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Esters ausführten, zeigten uns, dass die Umsetzung leicht, schon in der Kälte vor sich geht, und dass man, je nachdem die Reaktion früher oder später unterbrochen wird, nach und nach mehrere, verschiedene Produkte erhält, dass also die Menge des in Reaktion gebrachten Ammoniaks für die Natur des entstehenden Produktes in erster Linie massgebend ist. Da sich jedoch auf diesem Wege die Menge des eingeleiteten Ammoniaks nicht wohl in einfacherer Weise controliren lässt, so haben wir es vorgezogen, titrirte alkoholische Ammoniaklösung anzuwenden, und wir haben es in dieser Beziehung zur Erzielung guter Resultate nur nöthig gefunden, ziemlich concentrirte derartige Lösungen, die wenigstens 5 Procent Ammoniak enthalten, zur Einwirkung zu bringen, da sonst die Umsetzung in der Kälte zu langsam und zu unvollständig verläuft. — Bringt man in dieser Weise nur 1 Molekül Ammoniak auf 1 Molekül des Esters zur Einwirkung, so bleibt das Chloratom des letzteren so gut wie unangegriffen: Nach 24stündigem Stehen des Gemisches in der Kälte ist die Reaktion bei Anwendung von reinem,

salzsäurefreiem Eter ohne nennenswerthe Salmiakausscheidung beendet, und beim Verdunsten der nur schwach gelbgefärbten Lösung hinterbleibt eine wenig gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewonnen wird. — Man erhält so grosse, tafelförmige Krystalle von rhombischen Formen, die, in heissem Wasser löslich, aus dieser Lösung in vollkommen ausgebildeten Rhomboëdern anschiessen. Dieselben sind wasserfrei, schmelzen bei 102° C. (uncorr.), und erwiesen sich bei der Analyse als Chlormaleaminsäureester, entsprechend der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	40.56	40.38 pCt.
H	4.5	4.63 -
N	7.9	8.3 -
Cl	20.0	20.0 -

Wendet man auf ein Molekül des Esters zwei Moleküle Ammoniak an, so ist die Umsetzung keine gleich glatte. Es wird allerdings unter Ausscheidung von viel Chlorammonium hauptsächlich Amidomaleïnsäureester gebildet, aber zum Theil geht die Reaktion auch weiter, indem Amidomaleaminsäureester entsteht und eine dieser secundären Reaktion entsprechende Menge Chlormaleïnsäureester unverändert bleibt. Durch Umkrystallisiren aus ziemlich wässrigem Alkohol lässt sich der Amidomaleïnsäureester leicht rein erhalten und krystallisirt in nach dem Reinigen mit Thierkohle farblosen, kurzen, dicken Prismen, die bei 100° C. (uncorr.) schmelzen; in Alkohol und in Aether löst sich die Verbindung sehr leicht auf, in Wasser ist sie ganz unlöslich und wird, wie gesagt, am schönsten aus wässrigem Alkohol krystallisirt erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	51.34	51.25 pCt.
H	6.95	7.04 -
N	7.49	7.48 -

Wenn also schon bei Einwirkung von zwei Molekülen Ammoniak immer neben der Ersetzung des Chlors durch Amid auch eine theilweise Verdrängung einer Oxäthylgruppe durch eine Amidgruppe erfolgt und dem entsprechend Amidomaleaminsäureester gebildet wird,

so lässt sich die Darstellung dieser letzteren Verbindung durch Anwendung von drei Molekülen Ammoniak auf ein Molekül Chlormaleïnsäureester so gut wie quantitativ erzielen. Als 60 g Ester mit 300 ccm einer 5procentigen alkoholischen Ammoniaklösung in einem gut verschlossenen Gefäss der Umsetzung überlassen wurden, war dieselbe nach 12stündigem Stehen insofern beendet, als der Geruch nach Ammoniak fast vollständig verschwunden war; das gebildete Chlorammonium war in förmlichen Krusten an den Wandungen des Gefässes ausgeschieden und ergab nach wiederholtem Auswaschen mit Aether und Alkohol ein Gewicht von 15 g, während nach der Theorie aus 60 g Chlormaleïnsäureester 15.5 g hätten entstehen müssen. Auch beim Verlauf in der Kälte ist die Reaktion stets von der Bildung eines röthlichen Farbstoffs begleitet, welcher aber beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle leicht entfernt wird. Die gereinigte Substanz krystallisirt aus Alkohol in rein weissen, langen, durchsichtigen Prismen, welche in nicht zu verkennender Weise den Geruch von radix Altheae besitzen. Die Krystalle schmelzen bei 62° C. (uncorr.), lösen sich in Aether und Alkohol leicht auf, sind aber in kaltem Wasser ganz unlöslich, während von vielem kochenden Wasser verhältnissmässig geringe Mengen aufgenommen werden.

Die Analysen ergaben Daten, welche genau auf die Formel $C_6H_{10}N_2O_3$ stimmen.

	Berechnet		Gefunden im Mittel
C_6	45.57	C	45.48 pCt.
H_{10}	6.33	H	6.46 -
N_2	17.72	N	17.58 -
O_3	30.38.		

Schliesslich ist es uns auch gelungen das vollständig amidirte Derivat des Chlormaleïnsäureesters, das Amidomaleïnsäurediamid, darzustellen. In der Kälte gelingt diese Reaktion nur bei Anwendung von äusserst ammoniakreicher alkoholischer Lösung, bei verdünnteren 5procentigen Lösungen ist schon die Anwendung höherer Temperaturen in geschlossenen Gefässen nöthig; in beiden Fällen verläuft die Umsetzung glatt nach der folgenden Gleichung:

$$C_2\langle^{H}_{Cl}(C\langle^{O}_{OC_2H_5})_2 + 4\,NH_3 = C_2\langle^{H}_{NH_2}(C\langle^{O}_{NH_2})_2 + NH_4Cl + 2\,C_2H_6O.$$

Auch hierbei bilden sich immer braungefärbte Nebenprodukte, die ebenfalls durch Kochen mit Thierkohle entfernt werden können; im gereinigten Zustand krystallisirt das Diamid der Amidomaleïnsäure in farblosen, meist rosettenförmig gruppirten Blättchen, die den constanten Schmelzpunkt von 122° C. (uncorr.) zeigen, — sie lösen sich in Alkohol und Aether leicht auf, werden aber auch von kochendem Wasser in beträchtlichen Mengen gelöst, die Analysen ergaben folgende Resultate:

Berechnet		Gefunden	
C_4	37.21	C	37.00 pCt.
H_7	5.43	H	5.62 -
N_3	32.55	N	32.46 -
O_9	24.80.		

Aus den drei zuletzt beschriebenen Verbindungen gelingt es leicht durch vorsichtiges Verseifen mit Kali oder Natron, am besten in alkoholischer Lösung die entsprechenden Salze der Amidomaleïnsäure zu erhalten; durch Zersetzen dieser Salze mit Schwefelsäure und Ausschütteln der schwefelsauren Flüssigkeit mit Aether erhält man die Amidomaleïnsäure in freiem Zustande als eine in Wasser ungemein leicht lösliche Krystallmasse, die mit grosser Begierde Wasser anzieht und zerfliesst; nach vorläufigen Versuchen liegt der Schmelzpunkt dieser Säure bei 180—182° C. (uncorr.). Das Silbersalz fällt beim Vermischen des neutralen Kalisalzes mit Silbersalpeter als dicker, voluminöser, etwas gelb gefärbter Niederschlag aus. Beim Erhitzen an der Luft explodirt es mit lebhaftem Knall: Die Analyse musste deswegen auf nassem Wege ausgeführt werden und ergab 62.93 pCt. Ag, während die Formel: $C_2{<}^{H}_{NH_2}(CO\,OAg)_2$ 62.61 pCt. verlangt.

In ähnlicher Weise gelingt es auch aus dem Chlormaleaminsäureester durch Behandeln mit 1 Molekül Natron (am besten durch Auflösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol) das Natronsalz der Amidomaleaminsäure und aus diesem die dem Asparagin entsprechende Säure selbst zu gewinnen. Mit der genauen Untersuchung dieser Verbindung, sowie auch der der Asparaginsäure entsprechenden Amidomaleïnsäure ist Hr. Burchard augenblicklich im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Als von besonderem Interesse dürften noch unsere, allerdings mit negativem Erfolge ausgeführten Versuche hervorzuheben sein: von den genannten Amidderivaten weitere Verbindungen mittelst der Amidgruppen herzustellen, es scheint darnach, dass in der Amidomaleïnsäure ein Rest von basischer Eigenschaft der Amidgruppe kaum noch vorhanden ist; denn es ist uns nicht gelungen ein Platindoppelsalz dieser Säure durch Versetzen ihrer ätherischen Lösung mit schwach angesäuerter Platinchloridlösung zu erhalten. Der Versuch, bei dem unter diesen Umständen überhaupt gar keine Veränderung erfolgte, soll noch in grösserem Massstab wiederholt werden. Für die anderen Amidderivate, in welchen die Amidgruppe resp. die Amidgruppen an CO angelagert sind, erfolgt beim Zusammenkommen mit Platinchlorid — sei es unter welchen Umständen immer — stets Zersetzung in der Art, dass einfach Platinsalmiak ausgeschieden wird.

Freiburg, 22. Januar 1881.

36. Ernst Schmidt[1]): Ueber die Alkaloïde der Belladonnawurzel und des Stechapfelsamens.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XIII, 6, 370) machte ich die Mittheilung, dass es mir nicht gelungen sei, eine chemische Verschiedenheit zwischen dem käuflichen Atropin und Daturin nachzuweisen und dass das gleiche Verhältniss auch zwischen den selbst dargestellten Basen obzuwalten schiene, ohne dass jedoch, wie ich ausdrücklich bemerkte, die Untersuchungen mit letzteren Materialien, ebenso wie die optischen und krystallographischen Vergleiche zu jener Zeit bereits zum Abschluss gediehen waren. In dem nämlichen Hefte der Berichte fand ich zu meiner Ueberraschung eine Mittheilung der HH. Ladenburg u. Meyer, in welcher diese Forscher auf Grund ihrer Versuche, namentlich die constatirte Uebereinstimmung in dem Aussehen und den Schmelzpunkten der Golddoppelsalze, glaubten die Identität von Daturin, Hyoscyamin und Duboitin behaupten zu dürfen. Dieser Widerspruch zwischen den Beobachtungen jener Forscher und den meinigen fand kurze Zeit darauf durch Hrn. Ladenburg (diese Berichte XIII, 6, 909) insofern eine Erklärung, als er nachwies, dass in der Atropa Belladonna mindestens zwei Alkaloïde, nach ihrem specifischen Gewichte als schweres und leichtes Atropin unterschieden, enthalten seien, von denen das schwere mit dem von mir, sowie von Geiger und Hesse entdeckten Atropin, das leichte mit dem Hyoscyamin identisch ist. Auch in der Datura stramonium sind nach Ladenburg diese beiden Alkaloïde enthalten, nur herrscht in dieser Pflanze das leichte Alkaloïd: Hyoscyamin, im Gegensatze zur Belladonna wesentlich vor.

Im weiteren Verfolge meiner vergleichenden Untersuchungen der in der Wurzel von Atropa Belladonna und in dem Samen von Datura stramonium enthaltenen Alkaloïde, bin ich zu Resultaten gelangt, welche meine früheren, an den käuflichen Basen gemachten Beobachtungen vollkommen bestätigen, die aber auch andererseits im Einklange stehen mit den letzteren Untersuchungen Ladenburgs, indem es auch mir gelungen ist, in den aus den betreffenden Pflanzentheilen selbst dargestellten Basen und im Rohmaterial von Atropa- und Daturaalkaloïden, für deren Ueberlassung ich Hrn. H. Trommsdorff in Erfurt zu besonderem Dank verpflichtet bin, das gleichzeitige Vorhandensein von Atropin, bezüglich von Daturin und Hyoscyamin nachzuweisen.

---

[1]) Aus dem Sitzungsberichte der naturf. Gesellschaft zu Halle vom 18. December 1880.

Ladenburg hat den Nachweis des Vorhandenseins von Hyoscyamin in den Basen der Atropa Belladonna und dem Datura stramonium durch Isolirung eines bei 159° C. schmelzenden Goldsalzes geführt, welches in dem Aussehen — glänzende, gelbe Blättchen — der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkte mit der entsprechenden, aus Hyoscyamin dargestellten Verbindung übereinstimmt. In Anbetracht der geringen Unterschiede, welche die freien Basen in ihrem Aeusseren, den Schmelzpunkten, den meisten Salzen und dem sonstigen Verhalten zeigen, Unterschiede, die durch kleine Verunreinigungen noch wesentlich verwischt werden, habe ich früher und auch jetzt zur weiteren Charakterisirung und Unterscheidung der in der Belladonnawurzel und in dem Stechapfelsamen enthaltenen Alkaloïde die Platindoppelsalze benutzt, welche, wie ich bereits mittheilte (l. c.), sich in messbaren Individuen erhalten lassen. Herr Dr. O. Lüdecke hat die Güte gehabt, sich der Untersuchung der optischen und krystallographischen Eigenschaften der von mir aus jenen Basengemischen dargestellten Platindoppelsalze zu unterziehen. Die hierbei erzielten Resultate haben in Uebereinstimmung mit den auf der Eigenschaft der Golddoppelsalze basirenden Beobachtungen Ladenburgs den Nachweis geliefert, dass in der Wurzel von Atropa Belladonna und in dem Samen von Datura stramonium je neben Atropin auch Hyoscyamin vorhanden ist. Da die Platindoppelsalze des Atropins, Daturins und Hyoscyamin sich nicht in der Zusammensetzung unterscheiden, auch in dem Aeusseren und in den Schmelzpunkten kaum merkliche Abweichungen von einander zeigen, so erschien mir der angedeutete Weg der Vergleichung der Krystallformen hier als der einzige, welcher eine sichere Entscheidung in dieser Frage ermöglichte.

Ich benutze die Gelegenheit, um Hrn. Dr. O. Lüdecke für seine vielen Mühewaltungen, die er mit der Untersuchung jener Krystalle gehabt hat, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herr Lüdecke theilt mir über die Formen des Atropin-, Daturin- und Hyoscyaminplatinchlorids Folgendes mit:

Die Krystalle des Atropinplatinchlorids und die des Daturinplatinchlorids gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Die betreffenden Combinationskanten rechts und links von der Symmetrieebene sind einander vollständig gleich; es sind Combinationen von ∞P mit OP und verschiedenen abgeleiteten positiven Pyramiden. Die Säulenwinkel des Daturinplatinchlorids weichen von denen des Atropinplatinchlorids um $\frac{1}{2}^0$ ab; gleiche Abweichungen zeigen die übrigen Winkel; demnach kann an der Isomorphie beider nicht gezweifelt werden, da die betreffenden Winkel an verschiedenen Krystallen des einzelnen Salzes ebenfalls beträchtlich differiren. Die optischen Elasticitätsaxen sind der Symmetrieebene parallel.

Die Krystalle des Hyoscyaminplatinchlorids zeigen einige Aehnlichkeit in dem Säulenwinkel; derselbe differirt nur um 1^0 von dem der oben genannten Körper; aber die Basis OP ist auf die Säulenflächen schief aufgesetzt, auch die optischen Elasticitätsaxen liegen, auf welche Flächen man die Krystalle auch legen mag, immer gegen die Kanten geneigt. Die Krystalle gleichen in ihrer einfachen Gestalt sehr einem Rhomboëder, doch sind die drei Kanten unter einander verschieden; es ist eine Combination von $\infty P'_1$ mit $\infty_1 'P$ und OP des triklinen Systems. Dass diese Krystalle mehrfache Zwillingslamellen bergen, lehrt uns die Betrachtung im convergenten Licht, wo man z. B. durch eine Fläche drei Axenbilder sieht.

In dem bereits früher von mir untersuchten (l. c.) Atropin und Daturin, welches ich von der chemischen Fabrik H. Trommsdorff in Erfurt in wohlausgebildeten, säulenförmigen oder spiessigen, bis zu 0.5—0.6 cm langen Krystallen erhielt und welches ich in der gleichen Qualität aus verschiedenen käuflichen und selbst dargestellten Präparaten durch wiederholte Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol abschied (Schmelzp. 115—115.5° C.), ist es mir nicht möglich gewesen, weder auf dem oben angedeuteten Wege noch durch Ueberführung in die Golddoppelsalze, Hyoscyamin nachzuweisen, so dass diese Alkaloïde, entsprechend meinen früheren Angaben (l. c.), entschieden als einheitliche und zwar identische Körper zu betrachten sind, umsomehr, als es nicht gelang durch häufiges Umkrystallisiren weder das Aussehen derselben zu ändern noch den Schmelzpunkt, 115—115.5° C., zu erhöhen. Die Mutterlaugen, welche bei der Umkrystallisation des von Hrn. Trommsdorff mir übermittelten Rohdaturins, sowie der von mir selbst dargestellten Daturine resultirten, enthielten neben Atropin und Hyoscyamin nicht unbeträchtliche Mengen von Tropin. Auch in den Mutterlaugen der den gleichen Quellen entstammenden Rohatropine liess sich neben Tropin auch Hyoscyamin, wenn auch in ungleich geringerer Menge als in den Daturinmutterlaugen, nachweisen.

Ob das in den Mutterlaugen der Rohalkaloïde aufgefundene Tropin auch in den betreffenden Pflanzentheilen vorkommt, muss ich dahin gestellt sein lassen; in diese Mutterlaugen ist es wahrscheinlich erst in Folge einer Zersetzung von Atropin und Hyoscyamin, welche sich während der langwierigen Operation der Umkrystallisation vollzogen hat, hineingelangt.

Aus je 10 g selbst dargestellten, gelblich-weissen Rohatropins resultirten durch wiederholte Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol 5—6 g glänzender, in spiessiger Form sich abscheidender, scharf bei 115—115.5° C. schmelzender Krystalle von reinem Atropin; aus 10 g Rohatropin, welches mir durch Herrn Trommsdorff gütigst zur Verfügung gestellt wurde, etwas über 6 g.

Bei dem Rohdaturin war die Ausbeute an meiner, mit obigem Atropin identischen Base, etwa die gleiche, wie die aus den Rohatropinen. Ich bemerke jedoch, dass die ölige, allmälig krystallinisch erstarrende Mutterlauge noch beträchtliche Mengen von Atropin und Daturin enthielt, welche vermuthlich nur durch die vorhandenen Beimengungen anderer Basen an der Krystallisation verhindert wurden. Die aus diesen Mutterlaugen dargestellten Platindoppelsalze erwiesen sich als ein Gemisch von Atropin und Hyoscyaminplatinchlorid. In den mir vorliegenden, aus Belladonnawurzel und aus Stechapfelsamen grösstentheils selbst dargestellten Rohbasen bestand somit die Hauptmenge aus Atropin, bezüglich dem damit identischen Daturin vom Schmelzpunkte 115—115.5°. Dieses Mengenverhältniss scheint jedoch kein constantes zu sein, wenigstens giebt Ladenburg an, dass in dem Datura stramonium, im Gegensatze zur Belladonna das leichte Alkaloïd, Hyoscyamin, wesentlich vorherrsche.

Ausser den monoklinen Krystallen des Atropin-, bezüglich Daturinplatinchlorids und dem triklinen des Hyoscyaminchlorids fanden sich unter den Platindoppelsalzen, welche aus den Mutterlaugen der Rohbasen dargestellt wurden, noch mikroskopische, sechseitige Tafeln, welche entweder dem hexagonalen oder dem regulären System angehören. Ob das Auftreten dieser Krystalle durch das Vorhandensein eines weiteren Isomeren des Atropins oder dem einer anderen Base bedingt wird — Tropinplatinchlorid krystallisirt nach Bodewig[1]) monoklin — habe ich vorläufig nicht ermitteln können.

Das Hyoscyaminplatinchlorid, welches zum Vergleiche mit den Platindoppelsalzen aus den Basen der Atropa Belladonna und des Datura stramonium verwendet wurde, war aus käuflichem (Trommsdorff) Hyoscyamin vom Schmp. 105° C., entsprechend dem Atropin- und Daturinplatinchlorid, bereitet worden. Neben den triklinen Formen dieses Platinsalzes waren bei der mikroskopischen Prüfung der auf Objektgläsern freiwillig verdunsteten Lösung der zuerst angeschossenen Krystalle, auch monokline Krystalle in beträchtlicher Anzahl zu bemerken, welche in ihrer Form eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Atropinplatinchlorids zeigten. Ob die betreffende Base jedoch wirklich Atropin ist, habe ich nicht näher untersucht, um nicht mit den Arbeiten Ladenburgs über das Hyoscyamin zu collidiren.

Die ausführlichen Mittheilungen über meine Untersuchungen der Atropa- und Daturaalkaloïde finden sich in dem November-Decemberheft der Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften (Halle).

Halle, 15. Januar 1881.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 607.

37. Th. Thomsen: Die Kohlehydrate und ihre Derivate, durch das molekulare Drehungsvermögen beleuchtet.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der in meiner vorigen Mittheilung (diese Berichte XIV, 135) gegebenen tabellarischen Zusammenstellung der Kohlehydrate und ihrer Derivate nach dem molekularen Drehungsvermögen geht es hervor, dass viele dieser in mehreren Modificationen auftreten, welchen die verschiedenen Faktoren entsprechen. Wir finden ein solches Verhältniss bei Dextrose, Milchzucker, Amylum, Dextrin, Holzgummi und Inulin; für die zwei erstgenannten in der sogenannten „Birotation“ und „Halbrotation“[1]), Worte, die zwar für die Dextrose passen, deren Molekularrotation durch die Zahlen $95 = 5 \times 19$ und $190 = 10 \times 19$ ausgedrückt wird, für Milchzucker aber, dessen Faktoren 6, 10 und 16 sind, das wirkliche Verhalten gar nicht bezeichnen.

Die Dextrose ist unter den näher untersuchten Kohlehydraten dasjenige, welches auch in den Derivaten die einfachsten Verhältnisse darbietet (Birotation und Quadrirotation, durch die Zahlen 5, 10 und 20 bezeichnet), und es ist interessant, dass viele der übrigen Kohlehydrate Neigung zeigen, in diese einfache Reihe hinüberzugehen. Es ist dieses mit Dextrin (14, 15, 16), Amylum (14, 16) und Maltose (24) der Fall, und ein ähnliches Verhalten treffen wir bei der Arabinsäure (16), welche mit verdünnten Säuren gekocht Arabinose (10) liefert.

Der Milchzucker ist in Modificationen mit den Faktoren 6, 10 und 16 bekannt, während seinen Derivaten die Zahlen 10, 12 und 32 entsprechen (welche letzte hohe Zahl noch verdoppelt wird, wenn man es auf C_{12} bezieht). Die für Laktoglykose und Galaktose gefundene Molekularrotation 6×18.8 und 9×18.6 spricht für die Richtigkeit der Angabe Fudakowski's[2]), und der Faktor 9 für die Galaktose stimmt mit dem Faktor 18, welcher für das Galaktosetetraschwefelsäurechlorid Claëssen's gefunden ist (s. unten); es geht aber ferner aus der Zahl 6 der Laktoglykose hervor, dass diese Zuckerart mit der Dextrose nicht identisch ist. Bekanntlich hat Demole[3]) aus dem durch die Umbildung des Milchzuckers durch verdünnte Säure gewonnenen Gemisch aus Galaktose und Laktoglykose den Oktocetylmilchzucker dargestellt; eine derartige Synthese des Milchzuckers auf Galaktose und Dextrose würde sich aber nach dem oben Entwickelten

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1922.
[2]) Hoppe-Seyler's med.-chem. Untersuchungen S. 164 (1866).
[3]) Diese Berichte XII, 1935.

wahrscheinlich nicht bewerkstelligen lassen; was übrigens auch Demole in der citirten Mittheilung andeutet.

Dem Rohrzucker und seinen Derivaten entsprechen die Zahlen (10) 12 und 14. Die von Schützenberger[1]) durch Condensation zweier Glykosemoleküle dargestellte Oktacetylverbindung, welche dieser als ein Rohzuckerderivat deutet, ist nach Demole's Bestimmung (l. c.) das Diglykoseoktacetat; die Molekularrotation dieser Verbindung ist 20×19, und sie gehört somit noch der Dextroseriehe. Dasselbe ist wahrscheinlich auch mit dem aus Rohrzucker dargestellten Tetraschwefelsäurechlorid der Fall, indem man wohl annehmen muss, dass hier eine Invertzuckerbildung stattgefunden hat; die Molekularrotation ist hier 10×19 (oder auf die Verbindung C_{19} bezogen 20×19).

Während wir für Amylum die Faktoren 14 oder 16 finden, je nach der Natur des Lösungsmittels (Alkali oder Wasser), entsprechen dem Dextrin in wässriger Lösung die Zahlen 14, 15 und 16. Ob auch jetzt viele Chemiker mit O'Sullivan geneigt sein können, nur ein Dextrin anzunehmen (mol. $R = 16 \times 19$), ist es doch bei der Genauigkeit, mit welcher die von Bondonneau[2]) dargestellten Dextrine dem Gesetze der einfachen Beziehungen gehorchen, schwierig, sie nicht als wirklich chemische Individuen zu betrachten. Man findet nämlich:

		$(\alpha)_D$	$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{101}$
Dextrin	α	+ 186	$302 = 16\ 18.9$
-	β	+ 176	$285 = 15\ 19.0$
-	γ	+ 164.2	$266 = 14\ 19.0$

Die Zahlen 4, 5, 6 (und 11?) für das Inulin erklären den Streit über die Rotationsverhältnisse dieser Verbindung. Verschiedene Experimentatoren haben mit verschiedenen Modificationen gearbeitet, und dass Lescoeur und Morelle[3]) für Inulin aus verschiedener Herkunft dasselbe Drehungsvermögen gefunden haben, muss wahrscheinlich davon herrühren, dass das Inulin in der warmen concentrirten Lösung immer in dieselbe Modification (6) übergegangen ist. Mit Schützenberger[4]) habe ich die Inulinformel $C_{19}H_{30}O_{10}$ gewählt, und die ungleichen Ziffern unter den Faktoren zeigen die Nothwendigkeit dieser Verdoppelung der Formel.

Das Holzgummi findet sich in verschiedenen Modificationen in verschiedenen Hölzern. Aus Birke, Buche und Birnenholz dargestellt, hat es die Molekularrotation 7×19, aus Eschen- und Weidenholz

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 21, p. 285.
[2]) Compt. rend. 81, 1210.
[3]) Compt. rend. 87, 216.
[4]) Ann. chim. phys. [4] 21, p. 285.

habe ich eine Modification mit der Molekularrotation 5×19 dargestellt, und wenn die erste Modification bei 100° getrocknet wird, nimmt das Drehungsvermögen ab, indem wahrscheinlich eine dritte Modification (6) gebildet wird, welche doch in alkalischer Lösung nach einiger Zeit das frühere Drehungsvermögen wieder erreicht.

Die Glykoside, Salicin und Papulin (10) enthalten die Dextrose negativ birotirend. Man sieht aus diesem Beispiele, wie aus mehreren anderen, dass die Drehungsrichtung für die Beurtheilung der Verwandschaftsverhältnisse chemischer Verbindungen von geringerer Bedeutung ist, als die Zahlenverhältnisse; und ferner, dass „birotirende" Modificationen nicht immer optisch instabil sind [1]).

Eine nähere Betrachtung der von Claësson [2]) dargestellten Tetraschwefelsäurechloride, welche gemeinschaftliche Zusammensetzung, aber verschiedenes Drehungsvermögen besitzen, wird zeigen, dass die optischen Bestimmungen vorzüglich geeignet sind, die Natur dieser Verbindungen und ihrer Mutterstoffe zu beleuchten. Wie schon früher besprochen, stimmen die gefundenen Drehungen grösstentheils sehr gut mit dem Gesetze der einfachen Beziehungen überein, und es ist daher kein Grund vorhanden mit Claësson grössere Abweichungen zu vermuthen, welche von Observationsfehlern oder Decomposition der Lösungen herrühren sollten. Für die aus Cellulose dargestellte Verbindung findet Claësson $(\alpha)_D = 60.2$, während das specifische Drehungsvermögen für die aus Dextrose, Dextrin und Amylum dargestellte Isomere 71.5 — 73.1 ist, und die Molekularrotation berechnet sich aus diesen Grössen beziehungsweise zu 16×19.5 und 20×18.7. Es giebt also einen ausgeprägten Unterschied zwischen den besprochenen Verbindungen, und der Cellulose entspricht ein eigenes Derivat mit der Molekularrotation 16×19. — Aus Inulin hat Claësson ein Derivat mit der Molekularrotation 3×19.5 dargestellt. Wenn wir diese Grösse mit den für das Inulin selbst gefundenen vergleichen wollen, wählt man am natürlichsten die Inulinmodification, in welche die anderen nach den Bestimmungen von Lescoeur und Morelle (l. c.) übergeführt werden, und der die Zahl 6 entspricht. Berechnet man die Molekularrotation des Derivats auf dieselbe Kohlenstoffmenge C_{12}, erhalten wir denselben numerischen Werth 6, und es ist nur eine „Invertirung" in einfachster Form geschehen, d. h. eine Aenderung der Drehungsrichtung. (Alle die von Claësson dargestellten Verbindungen sind rechtsdrehend.) Dass man hier eine Levuloseverbindung haben sollte, ist nicht sehr wahrscheinlich; dem Rohzuckerderivat, in dessen Faktor man ebensowohl eine Zahl der Levulose erwarten kann, entspricht

---

[1]) Vgl. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 176, 116.
[2]) Journ. f. pr. Chem. [2] 20, p. 1.

die Zahl 10 (oder für C_{12} 20), und diese Verbindung scheint somit der Dextrosereihe anzugehören. Es deutet dieses darauf, dass auch die Levulose der Dextrosereihe angehört, und dass diese Zuckerart, welche sich von den übrigen Kohlehydraten durch die grosse Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Temperatur unterscheidet, ihr normales Drehungsvermögen in der Nähe der Kochtemperatur hat, wo es bekanntlich demjenigen der Dextrose numerisch gleich und wo der Invertzucker somit factisch inaktiv ist. — Von Milchzuckerderivaten hat Claësson zwei untersucht, denen zwei verschiedene Werthe des Drehungsvermögens gehören. Eine Lösung von Milchzucker in Chlorschwefelsäure direkt in dem Polarimeter untersucht, hat die Molekularrotation 32×19 gegeben; das aus der Lösung auskrystallisirende Tetrachlorschwefelsäurechlorid hat aber eine Molekularrotation von nur 18×19 gezeigt. Die Molekularrotation der Galaktose ist aber 9×19 und die auskrystallisirende Verbindung daher wahrscheinlich das Galaktosetetrachlorschwefelsäurechlorid, obgleich es mit Wasser gekocht ein Drehungsvermögen gezeigt hat, welches von demjenigen der Dextrose nur um 4 pCt. abweicht. Wenn man mit Claësson annehmen wollte, dass die besprochene Verbindung das Dextrosederivat sei, müsste man einen Fehler von 10 pCt. in der optischen Bestimmung annehmen (18 statt 20), welche Voraussetzung aber ganz unbegründet ist bei einer Arbeit, deren experimentelle Genauigkeit aus den Resultaten der vielen optischen Bestimmungen hinlänglich hervorgeht. Die von Claësson ausgeführte Berechnung des specifischen Drehungsvermögens seines „Galaktosederivats“ stimmt deshalb auch mit dem Gesetze der einfachen Beziehungen nicht überein. Er findet nämlich

$$(\alpha)_D = +163.1^0, \text{ und man hat also}$$

$$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100} = 846 = 44.5 \times 19.$$

Unter den übrigen in der Tabelle zusammengestellten Verbindungen werde ich noch das Saccharin, die Mycose und die Trehalose berühren. Das von Peligot[1]) entdeckte Saccharin sollte nach seiner Angabe mit dem Rohrzucker isomer sein. Mit dem von Peligot selbst und später von Scheibler[2]) gefundenen Drehungsvermögen würde diese Voraussetzung zu der Molekularrotation $318 = 16 \times 19.9$ oder 17×18.7 führen, und die Stellung des Saccharins war somit zweifelhaft. Scheibler hat aber (l. c.) aus sechs übereinstimmenden Analysen die Formel $C_6H_{10}O_5$ berechnet, und die hieraus berechnete Molekularrotation ist $152 = 8 \times 19.0$. — Im Jahre 1857 wurden ungefähr gleichzeitig von Berthelot und Mitscherlich die zwei iso-

[1]) Compt. rend. 89, 918; 90, 1141.
[2]) Diese Berichte XIII, 2212.

meren Zuckerarten Trehalose und Mycose entdeckt, welche Berthelot[1]) als identisch betrachtet. Die optischen Untersuchungen der genannten Forscher führen aber zu der Molekularrotation beziehungsweise 36×19 und 30×19, welche Werthe sich wie 6 : 5 verhalten. Beide Namen sind deshalb zu behalten.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 20. Januar 1881.

---

38. O. Wallach und Iwan Kamenski: Ueber amidinartige Basen aus zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Wir haben vor einiger Zeit[2]) mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf camphersaures Aethylamin in reichlicher Quantität eine flüssige, chlorfreie, sauerstoffhaltige, zwischen 284—286° unzersetzt siedende Base entsteht. Das schön krystallisirende Platinsalz derselben gab bei der Analyse gut übereinstimmende Zahlen, aus denen sich für die Base die Formel $C_{14}H_{24}N_2O$ mit Sicherheit berechnen liess, während die Analyse der freien Base für diese Formel nicht ausreichend stimmende Werthe lieferte. Wir haben den Grund für die letztere Thatsache von vorn herein in einer der freien Base anhaftenden Verunreinigung gesucht und es gelang uns auch bald zu finden, dass diese Verunreinigung durch das Vorhandensein eines nichtbasischen Körpers bedingt werde, welcher einen der Base naheliegenden Siedepunkt hat.

Um diese Beimengung abzuscheiden, wurde die durch Rektification gereinigte Base in absolutem Aether gelöst und in diese Lösung ein Strom trockener Salzsäure eingeleitet. Dadurch wird das chlorwasserstoffsaure Salz der Base als weisse, krystallinische Masse gefällt und der die Base begleitende Fremdkörper bleibt in Lösung.

Aus dem auf diese Weise abgeschiedenen Chlorhydrat wurde die Base wieder in Freiheit gesetzt. Die in üblicher Weise getrocknete und rektificirte Verbindung zeigte sich in ihrer physikalischen Beschaffenheit so gut wie unverändert, siedete constant zwischen 285—286° und zeigte alle früher schon beschriebenen Eigenschaften: die Analyse dieses Produkts ergab aber nun völlig befriedigend stimmende Zahlen.

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] 12, p. 487.
[2]) Diese Berichte XIII, 520.

Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O$		Gefunden	
C	71.19	70.84	71.00 pCt.
H	10.17	10.20	10.33 -
N	11.86	11.91	11.76 -
O	6.78	—	—

Aus der ganz reinen Base wurden ausserdem noch folgende Verbindungen dargestellt und analysirt:

das salzsaure Salz; zerfliesslich, krystallinisch.

	Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O.HCl$	Gefunden	
Cl	13.03	12.91	12.74 pCt.

das jodwasserstoffsaure Salz, gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
J	34.89	34.59 pCt.

das Jodäthyl-Additionsprodukt $C_{14}H_{24}N_2O.JC_2H_5$; lange, farblose, dünne Prismen. Es wird erhalten, wenn man ätherische Lösungen der Base mit Jodäthyl auf 100° erwärmt, ist in Aether sehr schwer löslich und schmilzt bei 244 — 245° unter Zersetzung.

	Berechnet	Gefunden
J	32.40	32.64 pCt.

Nach diesen Analysen steht die Formel der Base völlig fest, ihre Bildung aus camphersaurem Aethylamin kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{14}H_{30}N_2O_4 = 3H_2O + C_{14}H_{24}N_2O$$

und wandten wir uns nun, um die Constitution zu ermitteln, zu einem Studium ihrer Umsetzungen.

Bei der Destillation über erhitzten Aetzkalk wird die Base zerlegt, ohne dass besonders charakteristische Verbindungen dabei auftreten. Unter den Zersetzungsprodukten wurden Campherkohlenwasserstoffe, Aethylamin, geringe Mengen Pyrrol [1]) nachgewiesen.

Eine andere Beobachtung brachte uns schnell dahin die Struktur der Base klarzustellen.

Wird eine salzsaure Lösung derselben mit überschüssiger Salzsäure einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, so findet immer eine partielle Zersetzung statt, unter Bildung öliger, in Salzsäure unlöslicher Produkte. Es wurde daher die Base mit überschüssiger Salzsäure einige Stunden auf 200° erwärmt. In der Röhre war nach dem Oeffnen kein Druck. Der Röhreninhalt — eine farblose, dickliche Flüssigkeit — wurde in etwas Alkohol gelöst, dann mit Aether ver-

[1]) Pyrrol tritt bei der Pyrodestillation so vieler basischer Körper (z. B. auch des Coniin) auf, dass sein Auftreten in geringer Menge nicht als charakteristisch angesehen werden kann. W.

setzt und mit Wasser durchgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde verdampft und hinterliess reines salzsaures Aethylamin, die ätherische Lösung aber hinterliess nach dem Verdampfen ein zwischen 271 bis 273° siedendes Oel, welches in der Vorlage erstarrte. Die feste, aus Alkohol schön krystallisirende Masse schmolz bei 47—48°. Die Analyse ergab:

C 68.36 H 9.22 pCt.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass derselbe Körper, welcher durch künstliche Spaltung des salzsauren Salzes entsteht, schon als Verunreinigung in der rohen Base enthalten sein möchte. Um diesen Nachweis zu führen, wurde die ätherische Lösung verdampft, aus welcher — wie oben beschrieben wurde — zum Zweck der Reinigung das salzsaure Salz der Base durch einen Strom trockener Salzsäure gefällt worden war. Nach der Entfernung des Aethers hinterblieb ein Oel, welches, der Rektification unterworfen, unter Zurücklassung einer geringen Harzmenge bei 275 — 276° siedete.

Die übergegangene Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse, die, durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, uns schliesslich in Form schön ausgebildeter, weisser, dem Kieselzinkerz in der Formausbildung ähnelnder Krystalle in den Händen blieb. Dieselben schmolzen bei 49 — 50° und die Analyse liess keinen Zweifel darüber, dass dieser Körper mit dem durch direkte Spaltung des salzsauren Salzes der Base gewonnenen identisch sei.

		Gefunden für das Zersetzungsprodukt			
	Berechnet für $C_{12}H_{19}NO_2$	Aus dem HCl-Salz der reinen Base	enthalten in der rohen Base		
C	68.90	68.36	68.87	68.15	68.34 pCt.
H	9.09	9.22	9.55	9.06	9.15 -
N	6.70	—	6.60	6.27	— -
O	15.31	—	—	—	— -

Diese Zahlen führen für den krystallisirenden nichtbasischen Körper zu der Formel $C_{12}H_{19}NO_2$. Dies ist aber die Formel, welche einem Campheräureäthylimid

$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NC_2H_5$$

zukommt.

Ob dieser Körper wirklich vorlag, war am schnellsten durch eine Synthese zu entscheiden. Zu dem Zweck wurde primäres campheraures Aethylamin der Destillation unterworfen. Es resultirte ein zwischen 274—275° siedender, fester Körper, der die Zusammensetzung des oben beschriebenen, aber den (wahrscheinlich infolge anhaftender Verunreinigungen) etwas niedrigeren Schmelzpunkt 43—44° zeigte, dessen ganzer Habitus indess dem an der obigen Verbindung

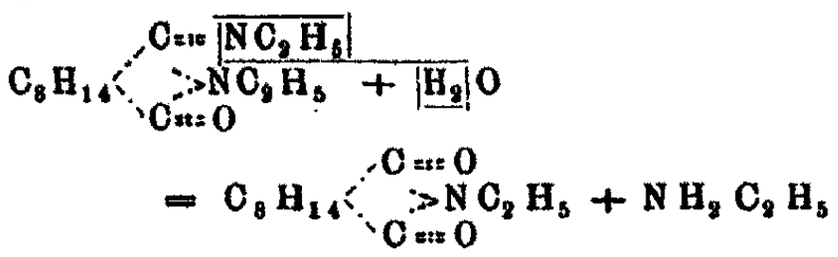
wahrgenommenen so ähnlich war, dass an einer Identität beider nicht gezweifelt werden kann.

Campheräureäthylimid tritt demnach nicht nur in Begleitung der Base $C_{14}H_{24}N_2O$, sondern auch (neben Aethylamin) als Spaltungsprodukt ihres salzsauren Salzes mit Wasser auf.

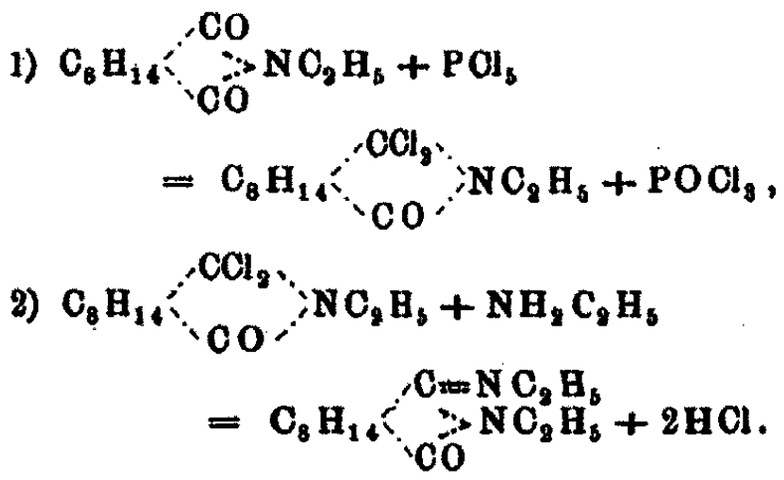
Die erstere Thatsache ist ohne weiteres verständlich, die letztere aber findet ihre vollkommene Erklärung, wenn man für die Base die Constitutionsformel des eigenthümlichen Amidins



annimmt, denn dieser Körper kann mit Wasser in folgendem Sinne zerfallen:

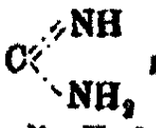


Auch die Einsäurigkeit der Base und ihre sonstigen Eigenschaften stehen mit dieser Formel in Einklang. Ist es aber die richtige, so muss es möglich sein, dieselbe Base aus fertig gebildetem Campheräthylimid herzuleiten mit Hülfe der folgenden Reaktionen:

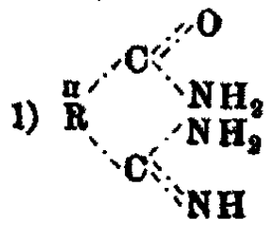


Um diesen Gedanken zu verwirklichen, wurde synthetisch dargestelltes Campheräthylimid mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid erwärmt und das dabei entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirt. Es hinterblieb ein in der Kälte erstarrendes Chlorid, dass bei Wasserbadtemperatur geschmolzen und gleichzeitig der Einwirkung eines trockenen Stromes von gasförmigem Aethylamin ausgesetzt wurde. Nach Beendigung der heftig eintretenden Reaktion erstarrte die Masse und es gelang, aus ihr eine genügende Menge der Base $C_{14}H_{24}N_2O$ abzuscheiden, um dieselbe durch Bestimmung des Siedepunktes und Analyse des Platinsalzes zu identificiren.

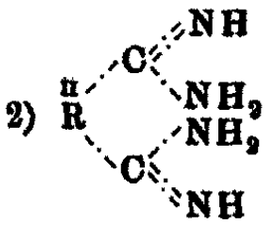
Danach kann an der Richtigkeit der für die Base gegebenen Strukturformel nicht mehr gezweifelt werden. Betrachtet man diese Formel näher, so erscheint die Base als der erste Repräsentant einer ganz eigenthümlichen Art von Amidinen.

Für die einbasischen Säuren ist bekanntlich nur eine Art von Amidinen, nämlich die der allgemeinen Formel  möglich.

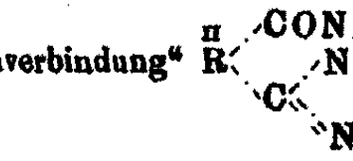
Bei den zweibasischen Säuren compliciren sich die Verhältnisse. Wie aus den folgenden Formeln ersichtlich ist (in denen ein beliebiges zweiwerthiges Kohlenwasserstoffradikal bedeutet), kann man aus zweibasischen Säuren mehrere Arten Amidine bilden, nämlich:

1) 

3) 

2) 

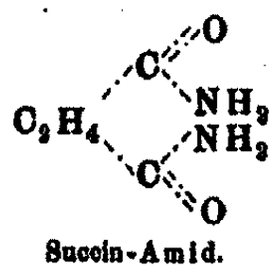
4) 

Von diesen Basen kann man, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, die eine Klasse von Säure-Amiden, die andere von Säure-Imiden herleiten und wird daher auf Grund der eingeführten Nomenklatur dieselben zweckmässig als Amidine und Imidine unterscheiden. Von beiden Gattungen Basen sind aber sauerstoffhaltige und sauerstofffreie Repräsentanten möglich, von denen die ersteren als Zwischenglieder zwischen den Säureamiden und den eigentlichen sauerstofffreien Amidinen, beziehungsweise zwischen den Säure-imiden und den eigentlichen sauerstofffreien Imidinen angesprochen werden können [1]) und welche man demnach unzweifelhaft als Amid-Amidine und als Imid-Imidine bezeichnen darf, denn in der „Zwischenverbindung“  , z. B. ist sowohl der Amidrest ($CONH_2$) als auch der Amidinrest  unverkürzt enthalten.

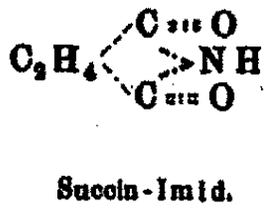
[1]) Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 184, 122.

Wir nehmen zur völligen Klarstellung der Verhältnisse und der vorgeschlagenen Nomenklatur ein bestimmtes Beispiel.

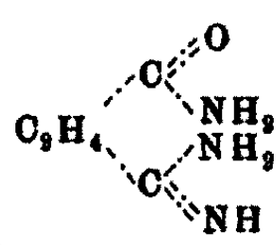
Von der Bernsteinsäure lassen sich folgende Verbindungen herleiten:



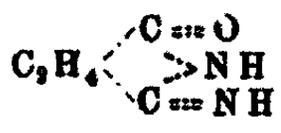
Succin-Amid.



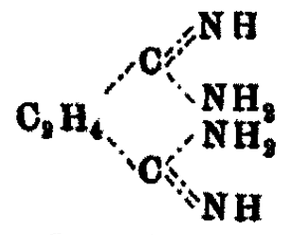
Succin-Imid.



Succin-Amid-amidin.



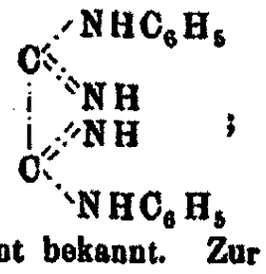
Succin-Imid-imidin.



Succin-Amidin.



Succin-Imidin.

Von den wahren Amidinen zweibasischer Säuren kennt man das Cyananilin  ; von den Imidinen ist wohl noch kein Repräsentant bekannt. Zur Klasse der Amid-amidine gehört unter anderen der früher im hiesigen Laboratorium von Klinger[1]) dargestellte Körper ; zu den Imid-imidinen endlich gehört die oben beschriebene Base aus Camphersäure, welche man als Campher-(äthyl)imid-(äthyl)imidin zu bezeichnen hat.

Es ist nun zu erörtern, durch welchen Mechanismus sich dies Imid-Imidin bei der Wechselwirkung zwischen Phosphorpentachlorid und camphersaurem Aethylamin bildet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 280.

Der erste Reaktionsschritt ist unzweifelhaft in der Ueberführung des Aethylaminsalzes in Campheräthylamid $C_8H_{14}\begin{cases}CONHC_2H_5\\CONHC_2H_5\end{cases}$ zu suchen [1]). Aus diesem würde dann durch den weiteren Einfluss des Phosphorpentachlorides, je nach dem das sauerstoffhaltige Bichlorid $C_8H_{14}\begin{cases}CCl_2NHC_2H_5\\CONHC_2H_5\end{cases}$ oder das Tetrachlorid $C_8H_{14}\begin{cases}CCl_2NHC_2H_5\\CCl_2NHC_2H_5\end{cases}$ entstehen. Das Bichlorid kann durch Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure direkt in unsere Base übergehen.

$$C_8H_{14}\begin{cases}C\boxed{Cl_2}\boxed{N}\boxed{H}C_2H_5\\CON\boxed{H}C_2H_5\end{cases} = C_8H_{14}\begin{cases}C{=}NC_2H_5\\{-}NC_2H_5\\C{=}O\end{cases} + 2HCl.$$

Das Tetrachlorid würde erst das sauerstofffreie Bichlorid $C_8H_{14}\begin{cases}C{=}NC_2H_5\\{-}NC_2H_5\\CCl_2\end{cases}$ oder auch $C_8H_{14}\begin{cases}CCl{=}NC_2H_5\\CCl{=}NC_2H_5\end{cases}$ liefern, welches nach Art der Amid- (oder Imid-) Chloride einbasischer Säuren [2]) mit Wasser (oder Alkali) die beiden Chloratome gegen Sauerstoff eintauschen, d. h. das Imid-imidin bilden würde.

Welch' Reaktionsverlauf thatsächlich eintritt, dürfte zum Theil von der Menge des angewandten Phosphorpentachlorids und der bei dem Versuch eingehaltenen Temperatur abhängen. Unsere Beobachtungen weisen darauf hin, dass der Bildung der Base jedenfalls die eines der letzterwähnten, sauerstofffreien Chloride vorhergehen kann. Solche Chloride sind es nun aber, welche in der Oxalsäurereihe durch weitere Salzsäureabspaltung sich leicht in die gechlorten Oxaline verwandeln und es war die Frage, ob sich auch in diesem Fall nicht eine Verbindung $C_{14}H_{23}N_2Cl$ oder gar $C_{14}H_{22}N_2$, d. h. ein Metanitril würde gewinnen lassen. Zu diesem Zweck angestellte Versuche sind vorläufig ohne Erfolg gewesen. Weder bei Behandlung des camphersauren Aethylamins mit 4 Molekülen Phosphorpentachlorid, Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids und höheres Erhitzen

---

[1]) Dieser Reaktion parallel läuft eine durch die Bildung von Phosphoroxychlorid bedingte Nebenreaktion, welche das Auftreten von Campheräthylimid, $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NC_2H_5$, als die Base begleitende Verunreinigung erklärt. Phosphoroxychlorid wirkt nämlich, wie uns besondere Versuche gezeigt haben, auf camphersaures Aethylamin unter Bildung jenes Imid ein. Campheräthylimid wird nun durch einen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid — wie oben gezeigt wurde — zwar auch in ein Chlorid verwandelt, das mit freiem Aethylamin gleichfalls das Imid-imidin liefert. Diese Bedingungen sind hier aber nicht gegeben, sondern bei dem Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser geht das Imidchlorid in Campheräthylimid zurück, das sich der mit Alkali freigemachten Base beimengt. So erklärt es sich, dass man aus camphersaurem Aethylamin und Phosphorpentachlorid nur etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Imidimidin erhält.

[2]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 184, 66.

der rückständigen Masse, noch bei Behandlung des trockenen, salzsauren Salzes der fertig gebildeten Base mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid konnten bisher gut charakterisirte, neue Verbindungen erhalten werden. Ebensowenig wollte es uns bislang gelingen, das Imidin $C_8H_{14}\begin{cases}C=NC_2H_5\\ \\C=NC_2H_5\end{cases}NC_2H_5$ darzustellen.

Die Ueberführung des äthylirten Campherimidimidin in eine neue Base ist aber noch auf anderem Wege möglich. Man sieht auf den ersten Blick, dass sich aus einer Verbindung $R\begin{cases}C=NR\\ \\C=O\end{cases}NR$ ableiten können u. A.:

1) $R\begin{cases}C=NR\\ \\CH_2\end{cases}NR$ 2) $R\begin{cases}CH_2\\ \\CH_2\end{cases}NR$ 3) $R\begin{cases}CO\\ \\CH_2\end{cases}NR$

Zu einer dieser Verbindungen erwarteten wir durch Behandlung des Imidimidins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur zu gelangen.

Während das salzsaure Salz der Base sehr unbeständig ist, und dies eine Gruppe NC_2H_5 leicht abgiebt, mussten wir nun die gegentheilige Erfahrung für das jodwasserstoffstoffsaure Salz machen. Diese auffallend schwer lösliche Verbindung wurde beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht zersetzt[1]).

Aehnlich zeigten sich uns übrigens die Amidine einbasischer Säuren gegen Jodwasserstoff und Phosphor verhältnissmässig beständig. Erst bei höherer Temperatur wurden die untersuchten Verbindungen angegriffen. Diphenylacetamidin z. B. wurde aber nicht, wie wir vorausgesetzt hatten, dabei in Anilin und Aethylanilin gespalten, nach der Gleichung:

$$CH_3C\begin{cases}=NHC_6H_5\\ \\NHC_6H_5\end{cases} + H_4 = CH_3CH_2NHC_6H_5 + NH_2C_6H_5,$$

sondern wir erhielten in unseren Versuchsbedingungen nur Anilin und — bemerkenswerther Weise — durch den Geruch sehr deutlich wahrnehmbare Mengen von Phosphinbasen[1]).

---

[1]) Versuche in der zuletzt angedeuteten Richtung sollen fortgesetzt und variirt werden. So ist in der Phtalsäurereihe ein Körper des Typus $R\begin{cases}CH_2\\ \\CO\end{cases}NR$ ein „Phtalidanil“ schon bekannt; von ihm ausgehend kann man vielleicht zu einer Base $C_6H_4\begin{cases}C=NC_6H_5\\ \\CH_2\end{cases}NC_6H_5$ gelangen.

Dass man zu Reduktionsversuchen statt der Amidine die zugehörigen Amid-

Wie früher bereits angekündigt, haben wir weiter eine ganze Reihe von Versuchen mit substituirten Amiden der verschiedensten zweibasischen Säuren angestellt, um ihre Fähigkeit zur Basenbildung zu untersuchen. Wir sind heut im Stande als Facit dieser Versuche mitzutheilen, dass es in keinem Fall möglich war eine Base zu gewinnen, welche den in der Oxalsäurereihe so leicht und glatt entstehenden entspräche. Ueberhaupt scheinen, eben mit Ausnahme der Oxalsäure, die Amide zweibasischer Säuren zur Basenbildung weniger geneigt zu sein als die der einbasischen, wenn aber doch aus jenen leicht Basen entstehen, wie bei der Camphersäure, so haben sie einen anderen Charakter.

Da die Beschreibung von Versuchen mit vielfach negativem Resultat für diese Blätter wenig Interesse hat, so behalten wir uns vor auf dieselben an anderer Stelle einzugehen und begnügen uns bei dieser Gelegenheit von den folgenden Substanzen, die wir dargestellt und sämmtlich der Einwirkung des Phosphorpentachlorids unterworfen haben, die Eigenschaften aufzuführen:

Diäthylmalonamid, $CH_2(CONHC_2H_5)_2$; durchsichtige, sechsseitige Tafeln, nach dem Trocknen fettglänzende Schuppen. Schmlzp. 149°.

Dimethylsuccinamid, $C_2H_4(CONHCH_3)_2$; bei 175° schmelzende Blättchen.

Diäthylfumaramid, $C_2H_2(CONHC_2H_5)_2$; weisse, sublimirbare Schuppen; Schmlzp. 182—183°.

Pimelinsaures Aethylamin, $C_5H_{10}(COOH.NH_2C_2H_5)_2$; syrupöse Masse. (Die Pimelinsäure stellten wir uns aus Camphersäure dar.)

Aepfelsaures Aethylamin, krystallinische, hygroskopische Masse.

Phtalsaures Methylamin und Propylamin; zerfliessliche, krystallinische Körper.

---

und Imidchloride anwenden kann, ist ja, zumal nach den schönen Versuchen von Baeyer, einleuchtend; ebenso wie es von vorn herein klar war, dass ein Studium der Amide zweibasischer Säuren mit Rücksicht auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid sich von einem Studium der Imide nicht würde trennen lassen. Auch das ist, wenn diese Versuche systematisch durchgeführt werden sollen, selbstverständlich, dass (ganz wie es früher bei den einbasischen Säuren geschah) die nicht substituirten Amide und Imide in den Kreis der Untersuchung gezogen werden müssen und will sich Hr. Kamensky, da wir unsere gemeinsame Arbeit jetzt unterbrechen müssen, dieser Aufgabe selbstständig unterziehen. Soweit es möglich ist, werden wir es dabei natürlich gerne vermeiden, in die neuerdings von Hrn. Bernthsen begonnene Arbeit „über das Verhalten des Succinimids gegen Phosphorpentachlorid u. s. w.“ (diese Ber. XIII, 1047) einzugreifen.

Aethylphtalimid, $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NC_2H_5$; nadelförmige, oder prismatische Krystalle, Schmlzp. 78.5°, Siedep. 276—278°.[1])

Allylphtalimid, $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NC_3H_5$; tafelförmige Krystalle. Schmlzp. 70—71°.

---

39. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung primärer aromatischer Aminbasen auf Acetophenonbromid.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXLIII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Vor mehreren Jahren[2]) haben die Herren W. Staedel und L. Rügheimer die Darstellung eines in mehrfacher Hinsicht interessanten Körpers kennen gelehrt, welchem sie wegen seiner isomerischen Beziehung zu dem Indol Baeyer's und dem Pseudoindol Kühne's den Namen Isoindol beilegten.

Die genannten Herren erhielten diese ausgezeichnete Substanz bei der Einwirkung von Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Acetophenonchlorid und erklärten ihre Entstehung und Constitution im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2Cl + H_3N = C_6H_5\cdots \underset{\displaystyle N}{C}\cdots CH_2 + HCl + H_2O$$

Neben dem Isoindol fand sich ein anderer Körper gleichzeitig gebildet vor, dem mit vieler Wahrscheinlichkeit die Formel des Acetophenonamids zukam.

Die genauere Untersuchung[3]) identificirte ihn jedoch mit einem Chlorid von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}ClO_2$.

Auch bei Anwendung von Acetophenonbromid wurde immer nur Isoindol, nie das erwähnte intermediäre Produkt erhalten. Es scheint demnach letzteres ungemein wenig Beständigkeit zu besitzen.

Dieses merkwürdige Resultat gab zu dem Wunsche Veranlassung, das Verhalten primärer aromatischer Aminbasen gegenüber Acetophenonbromid, dessen Darstellung aus Acetophenon sich nach der Hunnius'schen, von Staedel modificirten Methode, zu einer der einfachsten Arbeiten gestaltet, zu studiren. Denn diese monosubstituirten Ammoniake stellten nicht nur nach dem Schema der

---

[1]) Diese Berichte X, 1645.
[2]) Diese Berichte IX, 568; vergl. auch X, 1832; XI, 1744; XIII, 886.
[3]) Diese Berichte IX, 1758.

Isoindolbildung überhaupt verlaufende Reactionen in Aussicht; sie liessen auch mit Rücksicht auf ihre in gewissem Sinne weit grössere Stabilität hoffen, dass es gelingen würde, die dem nicht darstellbaren Acetophenonamid entsprechenden Zwischenkörper, welche auf dem Wege einfachster Synthese entstehen, zu isoliren, und eröffneten endlich die Perspektive auf eine bisher unbekannte Gruppe aromatischer, ungesättigter Stickstoffverbindungen, in welchen der Stickstoff zwei seiner Affinitäten gegen diejenigen zweier, durch mehrfache Bindung aneinander geketteter Kohlenstoffatome austauscht, während die dritte durch ein einwerthiges aromatisches Radical gesättigt ist.

Der Versuch hat diese Erwartungen erfüllt.

Ich erlaube mir, der Gesellschaft die Resultate mitzutheilen, welche das Anilin, als Prototyp eines primären aromatischen Amins, der Untersuchung nach den angedeuteten Richtungen unterworfen, ergeben hat, und möchte hier gleich die Bemerkung anfügen, dass, so weit meine Erfahrungen reichen, sich viele andere Monamine der aromatischen Reihe, mit besonderer Leichtigkeit die bei gewöhnlicher Temperatur und unter 100° flüssigen, in gleichem Sinne reaktionsfähig zu erweisen scheinen.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Acetophenonbromid liegt eine Notiz des Herrn C. Engler vor, welcher in einem Aufsatze[1]) „Ueber einige Derivate des Acetophenons“ wörtlich sagt: „Eine alkoholische Lösung von Acetophenonbromür mit Ammoniak in der Kälte gesättigt, kalt stehen gelassen, bildet leicht und glatt das Staedel'sche Isoindol. Auch Anilin wirkt unter den gleichen Umständen und scheint die Verbindung $C_6H_5 . CO . CH_2 . NHC_6H_5$ zu bilden.“ Die Existenz dieser Bemerkung ist mir leider erst ganz kürzlich bekannt geworden. Ich glaube mich jedoch durch Veröffentlichung der von mir gewonnenen Resultate keines Eingriffes in ein fremdes Arbeitsgebiet schuldig zu machen, zumal ich, wie man aus dem Folgenden ersehen wird, ganz andere Bedingungen innehielt, und Herr Engler seine Beobachtung seit dem Jahre 1878 durch keine weitere Publication bestätigt hat.

Acetophenonanilid.

Werden 5 g (1 Molecül) Acetophenonbromid (Schmp. 50°) mit 2.4 g (1 Molecül) Anilin übergossen, so tritt unter ziemlich bedeutender Abkühlung völlige Lösung ein. Alsbald jedoch erwärmt sich die Flüssigkeit und es dauert nicht lange, so ist die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Der gelb gefärbte Kuchen wurde gepulvert, zur Entfernung bromwasserstoffsauren Anilins mit Wasser behandelt und dann mit mässig concentrirter Salzsäure erwärmt. Der grössere Theil ging in

[1]) Diese Berichte XI, 932.

Lösung, ein anderer blieb zurück. Ich habe diesen Rückstand noch nicht näher untersucht; vielleicht enthält derselbe die isomeren Bromide von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{13}BrO_2$, welche Herr Staedel aus Acetophenonbromid mittelst ätherischen Ammoniaks vergeblich darzustellen versuchte.

Aus der salzsauren Lösung krystallisirte während des Abkühlens ein wenig beständiges salzsaures Salz in farblosen Prismen. Alkalien fällen aus der noch warmen Lösung sofort die Base in schwach gelb gefärbten Prismen, welche aus 95 pCt. Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln oder auch in ausgebildeteren Säulen krystallisiren.

Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser schmelzen sie zu einem gelben Oel, welches sich partiell löst. Während des Erkaltens schiessen feine Nadeln an. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff lösen die neue Verbindung leicht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 93°. Ueber 100° erhitzt, zersetzt sie sich unter Wasserabspaltung. Sie erleidet gleichfalls Veränderung bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Alkalilauge. Als Zersetzungsprodukte konnten in beiden Fällen mit Leichtigkeit Anilin und Phenylcarbylamin nachgewiesen werden.

Die Elementaranalyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung nach der Formel:

$$C_6H_5.CO.CH_2>N.C_6H_5$$

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	79.62	79.83 pCt.
H_{13}	13	6.16	6.30 -
N	14	6.64	6.80 -
O	16	7.58	—
	211	100.00	

Ein gewisses Interesse scheinen mir die Nitroderivate dieser Verbindung zu beanspruchen, welche verschieden zusammengesetzt sind, je nachdem sie mittelst concentrirter rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 oder mittelst durch Eisessig verdünnter, je nachdem sie ferner bei niedriger oder erhöhter Temperatur erhalten werden. Die Untersuchung dieser Körper, deren ich bis jetzt drei isoliren konnte, ist zwar noch nicht zum Abschluss gelangt; die Möglichkeit ist jedoch vorhanden, dass sich unter ihnen ein Orthonitroacetophenonanilid befindet, aus welchem ein Isooxindol von der Zusammensetzung

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CH_2$$

gewonnen werden dürfte.

Phenylisoindol.

Wird Acetophenonanilid mit Anilin übergossen und zum Sieden erwärmt, oder wird Acetophenonbromid mit überschüssigem Anilin

bis zum Siedepunct des letzteren erhitzt, so bemerkt man reichliche Entwickelung von Wasserdämpfen. Als dieselbe zu Ende war, wurde erkalten gelassen und das krystallinische Reactionsproduct erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gereinigt. In diesem Zustande stellte es eine dunkel gefärbte Masse dar, welche sich in Alkohol leicht und vollständig auflöste. Es gelang indessen selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Mittel nicht, beigemengte Verunreinigungen vollständig zu entfernen. Da lehrte mich die Beobachtung, dass sich die Substanz unverändert destilliren lässt, eine willkommene Reinigungsmethode kennen.

Das destillirte Product krystallisirt aus allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, die es mit grosser Leichtigkeit aufnehmen, in farblosen, glänzenden Blättchen; besonders schön aus heissem Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser sind dieselben nicht, in siedendem ausserordentlich wenig löslich. Sie schmelzen bei 185°, und fangen bei dieser Temperatur an zu sublimiren. Wie schon erwähnt, lässt sich die Substanz, bei schnellem Erhitzen, auch destilliren.

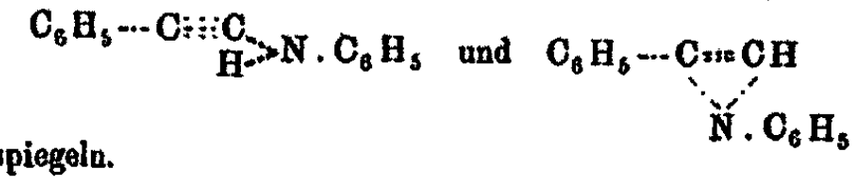
Ihre Bildung aus dem Acetophenonanilid war offenbar durch die Gleichung

$$C_{14}H_{13}NO = C_{14}H_{11}N + H_2O$$

wiederzugeben, und in der That lieferte die Elementaranalyse auf die Formel $C_{14}H_{11}N$ stimmende Zahlen.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	87.05	86.93 pCt.
H_{11}	11	5.70	5.73 -
N	14	7.25	7.44 -
	193	100.00.	

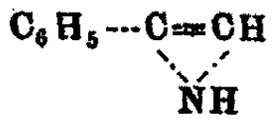
Welches nun ist die Constitution dieser Verbindung? Kommt ihr die der einfachen Formel $C_{14}H_{11}N$ entsprechende Molekulargrösse zu, was durch die Bestimmung der Dampfdichte noch zu bestätigen ist, so deutet die Theorie zwei Möglichkeiten an, welche sich in den Strukturformeln



wiederspiegeln.

Meine bisherigen Erfahrungen gestatten mir nicht, mich für eine von beiden zu entscheiden, jedoch glaube ich die letztere Formel für die wahrscheinlichere halten zu dürfen.

Ein in dieser Weise zusammengesetzter Körper kann als ein Isoindol



betrachtet werden, in welchem der Wasserstoff der Imidgruppe durch Phenyl ersetzt ist und würde demnach als Phenylisoindol anzusprechen sein.

Ich habe constatirt, dass die in Rede stehende Verbindung sich gegen glühenden Aetzkalk und schmelzendes Aetznatron sehr beständig zeigt. Bringt man sie, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Brom im Verhältniss molekularer Mengen zusammen, so verharzt ein grosser Theil, während sich gleichzeitig Bromwasserstoffsäure entwickelt. Wendet man dagegen einen grösseren Ueberschuss von Brom an, so fällt ein krystallinischer Körper aus, welcher aus Alkohol in gelben, prismatischen Nadeln erhalten wird. Derselbe schmilzt bei 96° unter Abscheidung von Brom und zersetzt sich bei gesteigertem Erhitzen weiter unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Dieser Umstand weist deutlich auf das Vorhandensein mehrfacher Kohlenstoffbindung im Phenylisoindol hin.

Ich bin gegenwärtig mit dem eingehenderen Studium dieses Körpers beschäftigt und gedenke in einer nächsten Mittheilung auch über die Resultate zu berichten, welche andere aromatische Amide in ihrer Wechselwirkung mit Acetophenonbromid ergeben haben.

---

40. C. Graebe und J. Walter: Ueber Picen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Im Anschluss an die Arbeit des Hrn. O. Burg [1]) über den von ihm aus dem Braunkohlentheer erhaltenen neuen Kohlenwasserstoff theilen wir einige Beobachtungen über denselben Körper mit.

Das zu unseren Versuchen benutzte Material stammt aus Californien und verdanken wir es der Freundlichkeit des Hrn. O. Witt, der uns über seine Gewinnung folgendes mittheilt. Das erwähnte Produkt wird erhalten, wenn der bei der Rektifikation des californischen Petroleums in der Blase bleibende Rückstand bei starker Gluth der trockenen Destillation unterworfen wird. Es könnte, wenn sich eine Verwendung für dasselbe finden würde, in grosser Menge gewonnen werden.

Die so erhaltene Substanz ist krystallinisch, schmilzt nicht ganz gleichmässig, aber im Durchschnitt etwa bei 250°. Sie besitzt eine grüngelbe Farbe. Die Krystallblättchen sind oft intensiv grün; das Pulver mehr gelblich. Beim Destilliren geht der grösste Theil unverändert über und bildet nach dem Erstarren eine feste Masse von schwefelgelber Farbe. Durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und hochsiedendem Benzol und Krystallisation aus

[1]) Diese Berichte XIII, 1884.

letzterem Lösungsmittel erhielten wir einen immer noch etwas gelblich gefärbten Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation ein dunkel orangerothes Chinon liefert. Nach den Analysen des Kohlenwasserstoffs und des Chinons waren wir Anfangs zweifelhaft, ob die Formel $C_{21}H_{14}$ oder $C_{22}H_{14}$ zu wählen sei. Vor Mittheilung unserer Versuche wollten wir daher neue Derivate darstellen. Durch Hrn. Liebermann erfuhren wir, dass Hr. Burg mit einem ähnlichen Kohlenwasserstoff aus dem Braunkohlentheer beschäftigt sei.

Nachdem wir Kenntniss von seinen sorgfältigen und genauen Versuchen erhalten hatten, suchten wir vor Allem der Frage der Identität des aus dem Petroleum erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit dem Picen von Hrn. Burg zu entscheiden. Nach sehr lange fortgesetzten Reinigungsversuchen erhielten wir auch unseren Kohlenwasserstoff farblos und vom Schmelzpunkt 330—335°. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des daraus erhaltenen Oxydationsproduktes entsprechen vollkommen dem Picenchinon.

Besonders beweisend für die Identität ist die gut krystallisirende Bromverbindung. Hr. Burg war so freundlich, uns eine Probe seines Bibrompicens zu schicken. Krystallform und Löslichkeit stimmen vollkommen. Wir haben bei beiden Proben den Schmelzpunkt 294 bis 296° gefunden. Hr. Burg theilt uns brieflich mit, dass er 293 bis 295° beobachtet hat.

Es scheint uns daher keinem Zweifel zu unterliegen, dass der von uns aus dem oben erwähnten Petroleumrückstand erhaltene Körper mit dem Picen identisch ist.

Unser Rohmaterial enthält neben den Kohlenwasserstoffen indifferente, sehr beständige, sauerstoffhaltige Körper. Selbst nach sehr häufig wiederholtem Krystallisiren und auch nach Destilliren über Zinkstaub wurde, so lange der Kohlenwasserstoff gefärbt war, immer zu wenig Kohlenwasserstoff und Wasserstoff gefunden. Die Analysen ergaben für beide Elemente zusammen 98 pCt., im Maximum 99.5 pCt. Die Substanz war vollkommen stickstofffrei.

Es ist sehr möglich, dass unser Rohmaterial mit demjenigen übereinstimmt, welches Smith [1]) in seinem Bericht über Petroleum anführt. Er spricht daselbst von einem von Hrn. Henri Morton daraus isolirten Kohlenwasserstoff, Thallen, der den Analysen nach mit dem nicht ganz reinen Picen übereinstimmt. Da aber dies Thallen nicht hinreichend charakterisirt ist, so können wir die Frage nicht entscheiden, ob es sich um denselben Kohlenwasserstoff handelt, doch halten wir es für sehr wahrscheinlich.

Wir ziehen aber den Namen Picen vor, da er einer bestimmten chemischen Verbindung gegeben wurde.

---

[1]) Moniteur scient. 1880, 85.

Bei Dampfdichtebestimmungen nach Victor Meyer's Methode erhielten wir Anfangs Werthe, die für die Formel $C_{22}H_{14}$ etwas zu niedrig waren. Ein Theil der Substanz war aber immer verkohlt. Wir glaubten anfangs, dass dies noch durch beigemengte Verunreinigungen bedingt sei. Als wir später mit ganzem reinen Material die Bestimmung in einem sehr weiten Glascylinder wiederholten, war die Verkohlung viel bedeutender und die Gasmenge viel zu gross. Es war bei der hohen Temperatur die zur Bestimmung nöthig ist, offenbar eine Verbrennung eingetreten. Wir wiederholten daher die Bestimmung nach vorherigem Füllen des Apparates mit Stickstoff. Jetzt trat keine Verkohlung ein und die Bestimmung konnte bei schwacher Rothgluth ausgefärbt werden, doch mussten Gefässe aus schwerschmelzbarem Glas gewählt werden, da Cylinder aus leicht schmelzbarem Glas im Bleibad zusammengepresst wurden.

Drei Dampfdichtebestimmungen ergaben die Werthe 9.75, 9.80 und 9.90, während der Formel $C_{22}H_{14}$ die Zahl 9.56 entspricht.

Der Freundlichkeit des Herrn Crafts verdanken wir die Möglichkeit, den Siedepunkt des Picens zu bestimmen. Mit Hülfe des ausgezeichneten von Herrn Crafts construirten Luftthermometers ergab sich, dass das Picen bei 518—520° siedet, also bei beginnender Rothgluth. Es ist also das Picen der höchstschmelzende und höchstsiedende bisher bekannte Kohlenwasserstoff, dessen Formel festgestellt ist.

Nach dem Siedepunkte wie nach den Eigenschaften des Chinons, welches leicht veränderlich ist, gehört das Picen vermuthlich in die Reihe von Phenanthren und Chrysen. Dieselbe besteht demnach aus folgenden Kohlenwasserstoffen.

	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Benzol	80.5°	136.5	18.5
Naphtalin	217.0°	110	17
Phenanthren	335.0°	101	17
Chrysen	436.0° (Crafts)	84	—
Picen	520.0°	—	—

Den Siedepunkt des Phenanthrens hatte der Eine von uns früher bei Anwendung eines Quecksilberthermometers aus gewöhnlichem Glas zu 340° gefunden; es würde dies ungefähr 335° des Luftthermometers entsprechen. Hiermit stimmt auch eine von Herrn Crafts mit seinem Luftthermometer gemachte Bestimmung ziemlich gut. Doch soll diese Bestimmung noch mit einer grösseren und sorgfältigst gereinigten Menge Phenanthren wiederholt werden.

Nach dem für die Siedepunkte gefundenen Werthe scheint die Abnahme der Differenzen eine regelmässige zu sein.

Für die Reihe Benzol, Diphenyl, Diphenylbenzol und Triphenylbenzol ist Herr Crafts zu einem ähnlichen Resultat gelangt.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

41. Jul. Donath: Physiologische und physiologisch-chemische Wirkungen des Chinolins.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In dem mir soeben zugekommenen Hefte dieser Berichte XIII (No. 19, S. 2319) ersehe ich aus der Mittheilung des Hrn. A. Krakau über die werthvollen Untersuchungen des Hrn. A. Wischnegradsky betreffend das Chinolin und einige andere Alkaloide, dass der letztgenannte Forscher, dessen Verlust die Wissenschaft nun zu beklagen hat, in Gemeinschaft mit Hrn. C. Sakowsky in St. Petersburg die Wirkung des Chinolins auf den Organismus geprüft hat.

Da mich letzterer Gegenstand schon seit etwa 3 Monaten beschäftigt, so möge es mir gestattet sein, die bisher gewonnenen Resultate gleichfalls in diesen Blättern bekannt zu geben, um dann, dem Wunsche des Hrn. Sakowsky entsprechend, ihm bis auf Weiteres dieses Gebiet zu überlassen.

Die genetische Beziehung zwischen dem Chinolin und den Chinaalkaloiden wurde aus einer Reihe von Beobachtungen erschlossen, unter denen insbesondere folgende hervorzuheben sind: 1) wird das Chinolin bei der Destillation von Chinin, Cinchonin mit Alkalien gewonnen; 2) die von H. Weidel durch Oxydation von Chinin und Cinchonin mittels Salpetersäure erhaltene Cinchomeronsäure ist, bei Zugrundelegung der Körner'schen Pyridinformel, eine der 6 möglichen Pyridindicarbonsäuren und isomer einem Oxydationsprodukt des Steinkohlentheer-Chinolins, welches S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]) erhalten haben. Mit letzterem ist wahrscheinlich die von König aus Cinchoninchinolin dargestellte Säure identisch. 3) Durch Oxydation der Chinaalkaloide erhielten ferner S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[2]) eine Pyridintricarbonsäure, welche, im freien Zustande auf 185—190° erhitzt, in Pyridindicarbonsäure und Kohlensäure zerfällt, während das Kalksalz Pyridin liefert. Dieselbe Säure wurde von Zd. Skraup[3]) durch Oxydation der Cinchoninsäure (Chinolin-

[1]) Diese Berichte XIII, 61.
[2]) Diese Berichte XII, 748.
[3]) Diese Berichte XIII, 982.

carbonsäure) erhalten. 4) In der von den mehrfach erwähnten Verfassern aufgefundenen Pyrocinchomeronsäure erkannten dieselben eine der 8 möglichen Pyridinmonocarbonsäuren [1]).

Es schien also des Versuches werth, das Chinolin, welches als eine präformirte Atomgruppe in den Chinaalkaloiden erscheint, auf etwaige gährung- und fäulnisshemmende, sowie die Körpertemperatur herabsetzende Eigenschaften zu prüfen, und diese haben sich — soweit eben die Versuche geführt wurden — in überraschender Weise bestätigt.

Das von H. Trommsdorff in Erfurt bezogene Chinolin war aus Cinchonin dargestellt, durch sorgfältige Fraktionirung von den verschiedenen anderen darin befindlichen Basen gereinigt und hatte eine bräunlichgelbe Farbe. Zu meinen Versuchen diente das salzsaure Salz, durch Vermischen der Base mit concentrirter Salzsäure (25 g Base : 34 g concentrirte Salzsäure) erhalten, wobei beträchtliche Wärmeentbindung und dunklere Färbung erfolgt. Der durch gänzliches Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene dunkelbraune, ungemein hygroskopische Syrup erstarrt im Exsiccator zu einer zähen, feinkrystallinischen Masse, die durch rasches Abpressen von etwas Mutterlauge befreit wird. Behufs Entfärbung der Krystalle werden sie in wenig Wasser gelöst, durch Thierkohle filtrirt, die Lösung stark eingedampft und im Exsiccator krystallisiren gelassen.

Die Krystalle zerfliessen sehr rasch an der Luft, sind in 94procentigem Weingeist ziemlich leicht, in Aether dagegen nicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt auf Lakmus auch dann stark sauer, wenn durch verdünntes Alkali eine eben bleibende, milchige Trübung von ausfallendem Chinolin erzeugt wird. Wässeriges Jod-Jodkalium giebt einen kermesfarbigen, dem Chinin sehr ähnlichen Niederschlag, der noch bei 5000facher Verdünnung ganz deutlich ist und im auffallenden Lichte grünlich fluorescirt [2]).

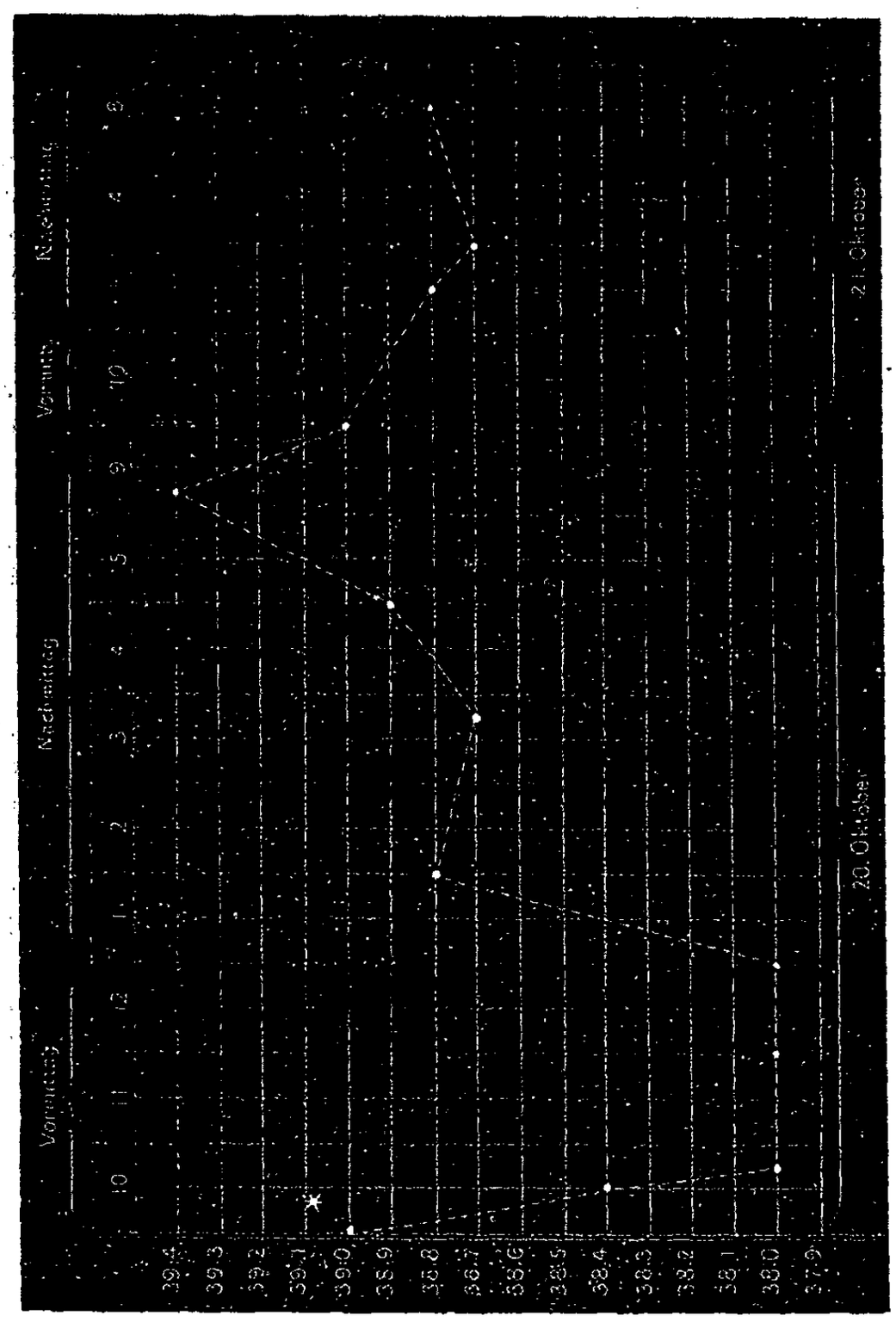
Thierversuche.

Sie waren die ersten, welche mit dem Chinolin gemacht wurden, und es zeigte sich sofort dessen antipyretische Wirkung.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 61.

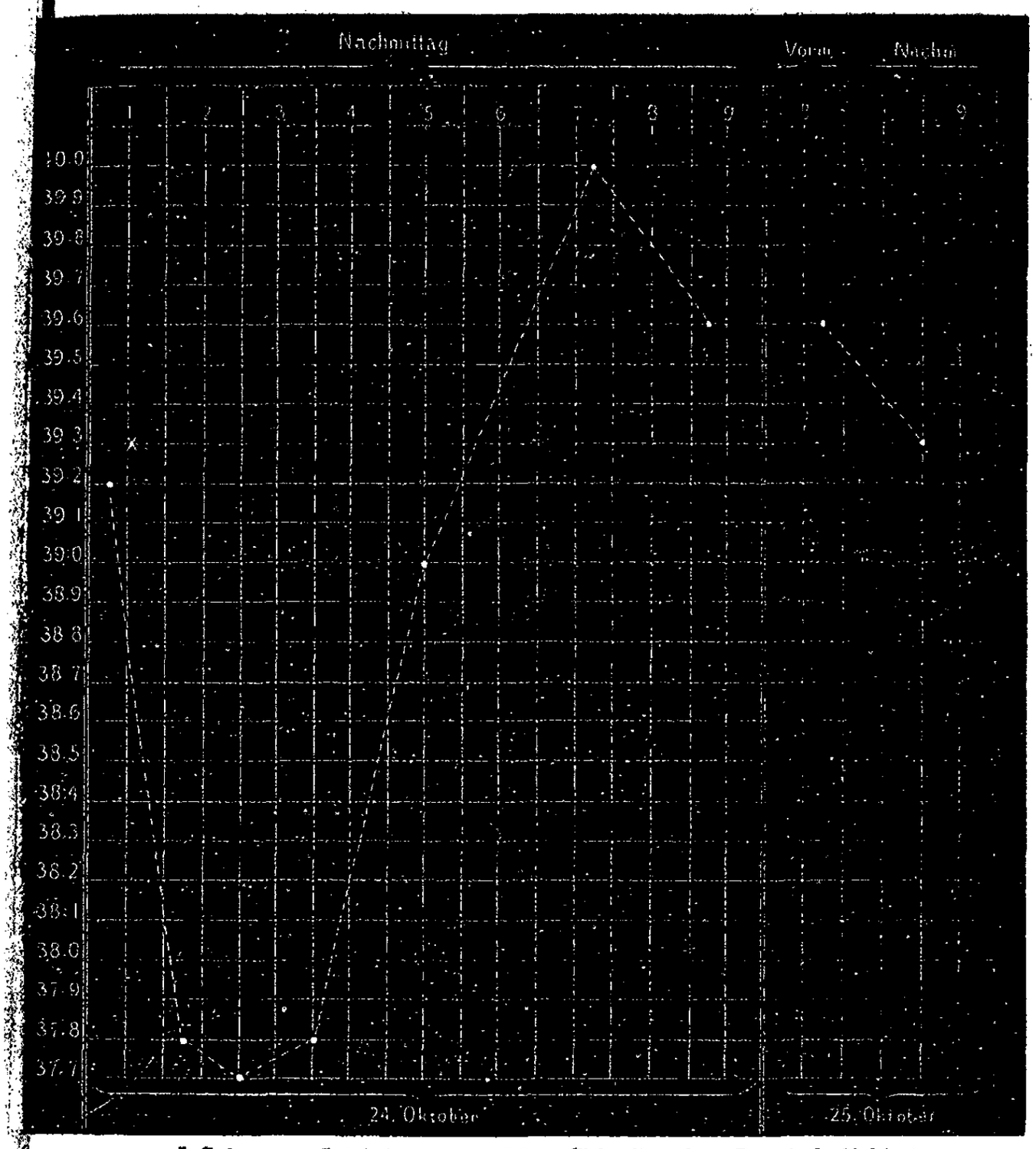
[2]) Bei den Versuchen, die zerfliessliche Salzsäure-Verbindung durch ein etwas schwerer lösliches Präparat zu ersetzen, erwiesen sich auch das citronen-, wein- und benzoësaure Salz als sehr leicht löslich. Ein viel schwerer lösliches, in langen, feinen Nadeln krystallisirendes Salz giebt die Borsäure. Doch war dieses bei meinen Versuchen nicht zu verwenden, da die Borsäure selbst ein Antisepticum ist. Dagegen stände einer medicinischen Verwendung derselben selbstverständlich nichts im Wege.



* Bei einer Anfangstemperatur von 39.0° C. (10 Uhr Vormittag) wurden 0.24 g salzsaures Chinolin, in 5facher Menge Wasser gelöst, unter die Rückenhaut eines kräftigen männlichen Kaninchens von 1.5 Kilo Gewicht gespritzt.

Am nächsten Tage (21. October) war die Normaltemperatur wieder erlangt und das Thier ganz munter geworden.

Am 22. October wurde der Versuch mit wesentlich demselben Erfolge wiederholt. Der Temperaturabfall, welcher gleichfalls 2½ Stunden währte, betrug diesmal 1.2°.



* Subcutane Injektion von 0.36 g Chinolinsalz. Die Aehnlichkeit der beiden Temperaturcurven ist in die Augen springend. Nach dem unmittelbaren jähen Abfall währt die Depression $2\frac{1}{2}$ bezw. $1\frac{3}{4}$ Stunden, und im darauffolgenden Ansteigen wird sogar die Norm überschritten [1]). Der stärkste Temperaturabfall betrug im ersten Falle 1^0 und war nach $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht; im zweiten Falle betrug derselbe — entsprechend der stärkeren Gabe — 1.5^0 und war nach $\frac{5}{4}$ Stunden erreicht.

[1]) Aehnliches ist den Aerzten auch von der Wirkung des kalten Wassers beim Typhus bekannt, jenes mächtigsten Agens, welches man zur Herabsetzung der

Mit der Temperaturerniedrigung ging bei diesen Versuchen auch eine Verminderung der Athemfrequenz einher. Sie fiel beim ersten Versuche, 1½ Stunden nach der Injektion, auf 98 in der Minute, beim zweiten, 1¾ Stunden nach der Gabe, sogar auf 34, während im Normalzustande die Respiration direkt nicht zählbar ist. Ferner kehrten im ersten Versuche Temperatur und Athemfrequenz gleichmässig zur Norm zurück, während im zweiten die Athmung noch beträchtlich verlangsamt war (124 in der Minute), obgleich die Normaltemperatur schon überschritten wurde. Letztere Dosis war jedoch bereits eine toxische, denn das Thier war niedergeschlagen, athmete mühsam und zitterte convulsivisch an den hinteren Extremitäten. Am nächsten Tage war es wieder gänzlich erholt.

Bei dem innigen Zusammenhange zwischen Athmung und Kreislauf ist anzunehmen, dass auch hier mit der Respirationsfrequenz die Herzfrequenz abgenommen haben werde, doch ist die letztere direkt noch weniger zu ermitteln als die erstere.

Auch das Chinin lähmt in grosser Gabe Respiration und Circulation. Die Lähmung der Athmung geschieht im verlängerten Mark und geht mit Lähmung der Bewegungs- und Reflexorgane des Rückenmarks einher [1]).

Von dem Chinin und den anderen die Temperatur herabsetzenden Agentien ist es bekannt, dass der Abfall beim Gesunden viel weniger leicht zu Stande kommt als bei Fiebernden; Gaben, welche hier eine Depression von einem ganzen Grad und darüber machen, bedingen dort meist nur wenige Zehntelgrade. Dasselbe dürfte auch beim Chinolin der Fall sein und dessen Chancen in der ärztlichen Anwendung um so günstiger gestalten.

Die von allem Anfange an gehegte Absicht, das Chinolin gegen Wechselfieber zu erproben, konnte bisher nicht ausgeführt werden; denn infolge der abnorm hohen Wasserstände des vorigen Jahres, durch welche die Sümpfe zumeist überfluthet waren, gab es in dieser Gegend ausnahmsweise sehr wenig Malaria-Erkrankungen.

Mit Bezug auf das chemische Moment der Chininwirkung erscheint es mir wünschenswerth, auf Grund der heute bedeutend erweiterten Kenntniss der Oxydationsprodukte des Chinins, neue Untersuchungen über das Schicksal dieses Alkaloides im Organismus anzustellen. Es

---

Fiebertemperatur besitzt. Die Temperaturabnahme dauert nämlich 1½—2 Stunden nach dem Verlassen des Bades, dann tritt von Neuem Steigerung — die sog. reaktive Vermehrung der Wärmeproduktion — ein, die in den ersten Tagen um einige Zehntelgrade höher sein kann als vor dem Bade, aber späterhin nicht mehr die gleiche Höhe erreicht. Die entgegengesetzte Erscheinung — das Sinken der Temperatur unter die Norm — leitet nach acuten fieberhaften Erkrankungen die Genesung ein. Der Organismus erinnert da an das Pendel, welches, aus der Ruhelage gebracht, oscillirend das Gleichgewicht erlangt.

[1]) C. Binz in Eulenburg's Real-Encyclopädie der ges. Heilk. Bd. III, S. 170.

wird angegeben, dass nicht weniger als 90—96 pCt. desselben nach Verlauf von etwa 60 Stunden im Harn wieder erscheint, allerdings zumeist als amorphes Chinin (Chinoidin) und zum sehr geringen Theil als ein Oxydationsprodukt, das nach Skraup [1]) die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O_2$ hat und von ihm Chitenin genannt wird. Sollte sich in einem solchen Harn eine der Pyridincarbonsäuren finden, dann wären wir dem Verständniss der Chinolinwirkung um einen Schritt näher gerückt. Interessant sind die auf Manassein's Vorschlag unternommenen Untersuchungen von Welischowsky, nach denen das Deficit des von Typhuskranken ausgeschiedenen Chinins nahezu $\frac{1}{4}$ des eingenommenen erreichen kann.

Wie grundlos die ziemlich verbreitete Anschauung ist, dass die Alkaloide im Organismus keine chemische, sondern irgend eine mystische katalytische Wirkung ausüben, lehren 2 jüngst veröffentlichte Untersuchungen über das Verhalten des Morphins im Organismus. A. Bornträger [2]) konnte in den Harnen verschiedener Personen, welche zum Theil 0.5—1.0 g Morphin täglich als subcutane Injektionen erhalten hatten, dasselbe durchaus nicht regelmässig, sondern nur in einzelnen Fällen entdecken. Desgleichen konnte E. Landsberg [3]) das Alkaloid nur nach Darreichung grosser Dosen im Harn in den Organen und im Blute der Versuchsthiere nachweisen; in dem Kothe nur dann, wenn die in den Magen gebrachte Menge nicht gänzlich resorbirt war.

Da viele Antipyretica gleichzeitig Antiseptica sind, so untersuchte ich das Chinolin auch auf fäulniss- und gährungswidrige Eigenschaften, die sich gleichfalls bewährt haben.

Der Zusammenhang zwischen antipyretischer und antiseptischer Wirksamkeit ist bisher noch nicht genügend erklärt. Für einige hieher in erster Linie gehörende Substanzen, wie Chinin und Salicylsäure, wissen wir, dass sie nicht nur Pilzgifte sind, welche die Fäulniss der Eiweisskörper, die Alkohol-, Milch- und Buttersäuregährung des Zuckers hintanzuhalten, sondern auch, wie die schönen Untersuchungen von Binz lehren, dass sie die Oxydationsfähigkeit der Zellen herabzusetzen im Stande sind. So zeigen frische Pflanzensäfte, Blut, Eiter weniger lebhafte Ozonreaktion auf Guajaktinktur, wenn sie mit einer der genannten Substanzen versetzt sind. Nach Rossbach beruht diese oxydationshemmende Wirkung des Chinins auf einer schwieriger oxydirbaren Verbindung desselben mit dem Eiweiss. Dass Chinolin gleichfalls eine solche Verbindung eingeht, soll weiter unten gezeigt werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1879, Bd. 199, p. 348.
[2]) Arch. Pharm. XIV, 119.
[3]) Pflüger's Archiv 28, 413—428.

Die in dieser Richtung mit Chinolin angestellten Versuche sollen nun in gedrängter Kürze hier Platz finden. Selbstverständlich laufen dabei stets parallele Controlversuche einher.

Harn.

100 ccm sauer reagirender Menschenharn wurden mit 0.20 g salzsaurem Chinolin versetzt und das offene Becherglas an einen mässig warmen Ort gestellt.

Während die Controlprobe nach 10 Tagen trübe, übelriechend war, ein reichliches Sediment zeigte und Ammoniak entwickelte, ist der Chinolinharn noch heute — nach 56 Tagen — klar, gelb, stark sauer, riecht nach Chinolin und zeigt keine Spur von Fäulniss.

Ein zweiter Versuch ergab ein ähnliches Resultat.

Chinolinsalz vermag also noch bei 500facher Verdünnung die Harngährung vollständig zu hemmen und ist demnach für die Bakterien ein stärkeres Gift als salicylsaures Natron, welches nach Bucholz[1]) in höchstens 250facher, als Carbolsäure und Chinin, welche in 200-, als Borsäure und Kupfervitriol, welche in 133- und als Alkohol, welches in höchstens 50facher Verdünnung die Bakterienentwickelung zu hindern vermag.

In 600facher Verdünnung dagegen fand ich das Chinolinsalz unwirksam.

Milchsäuregährung.

20 g Rohrzucker wurde mit 0.1 g Weinsäure in Wasser gelöst und einige Tage stehen gelassen. Die auf 130 ccm gebrachte Lösung wurde mit 1 g altem Käse, 30 ccm saurer Milch und 0.20 g Chinolinsalz versetzt. Das verdampfende Wasser wurde zeitweilig wieder ersetzt. Versuchstemperatur ungefähr 40° C. Der sonst übliche Zusatz von Kreide oder Zinkweiss, um die den Milchsäurepilzen schädliche freie Säure abzustumpfen, fiel hier weg, weil die gebildete Milchsäure acidimetrisch (mittelst $\frac{1}{2}$ Normallauge und Hämatoxylin als Indicator) bestimmt werden sollte.

Nach 13 Tagen enthielt das Chinolingemisch im Ganzen 0.130 g Säure (als Milchsäure berechnet), also wenig mehr als der zugesetzten Weinsäure entspricht, während die Controlmischung 0.767 g also etwa das 6fache enthielt.

In einem andern Falle, wo die Invertirung des Rohrzuckers durch vorheriges Kochen vollkommener bewirkt wurde, enthielt nach

---

[1]) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 4.

18 Tagen die Chinolinprobe 0.293 g, die Controlprobe dagegen 2.287 g, also etwa eine 8fache Menge von Milchsäure.

Hingegen läuft die alkoholische Gährung des Traubenzuckers selbst in einer 2procentigen Chinolinlösung fast gänzlich ungestört ab.

Auch von der Carbolsäure ist es bekannt, dass sie die Milchsäuregährung in 3procentiger Lösung, die Alkoholgährung dagegen erst in 5procentiger Lösung zu unterdrücken vermag.

Dieses verschiedene Verhalten der kleinsten Vegetationsformen gegen dasselbe Gift ist gewiss höchst bemerkenswerth. Daher ist der Werth eines Desinfektionsmittels nur aus seiner Wirksamkeit gegen eine bestimmte kleinste Vegetationsform zu beurtheilen. Nägeli spricht sogar von Kleinorganismen, welche für die Carbolsäurelösung geradezu eine Nährflüssigkeit sind.

In Leimlösungen mit 0.4 pCt. Chinolin konnte die Schimmelbildung nicht unterdrückt werden. Das Gleiche gilt von schwefelsaurer Chininlösung, selbst in ziemlich concentrirtem Zustande. Auch Borsäure verhindert das Schimmeln nicht, Carbolsäure erst in 1—1.5 procentiger Lösung.

Leim.

3 g Hausenblase, in 100 ccm Wasser aufgekocht, wurden mit 0.20 g Chinolinsalz versetzt und an einem mässig warmen Ort aufbewahrt.

Nach 21 Tagen war die Controlprobe durch die ganze Masse stark getrübt, übelriechend, entwickelte Ammoniak, während der Chinolinleim noch nach 57 Tagen sauer reagirte, an der Oberfläche von Pilzvegetationen etwas getrübt war, aber keine Spur von Fäulniss zeigte.

Blut.

50 ccm frisches Hühnerblut wurde mit 0.20 g Alkaloidsalz versetzt. Das Controlblut war nach 6 Tagen in voller Fäulniss, das Chinolinblut zeigte noch nach 28 Tagen keine Spur von Fäulniss, obgleich es an einem warmen Ort gehalten wird.

Lässt man dagegen 50 ccm frischen Blutes in dasselbe Volum einer 2procentigen Chinolinlösung fliessen, so dass das Gemenge 1 pCt. Alkaloid enthält, dann bleibt auch die Gerinnung vollständig aus. Das Blut ist heute noch, nach 21 Tagen, volletändig flüssig, obgleich es der Zimmertemperatur ausgesetzt ist. Es brauchte nur das verdunstete Wasser ersetzt zu werden. Dadurch dass das Plasma im Chinolinblut flüssig blieb, konnten auch die Blutkörperchen sich senken. Bekanntlich gelingt dies auch beim Pferdeblut, wenn es bei 0^0 aufgefangen und dadurch die Gerinnung verzögert wird.

Am 2. Tage stand über dem chocoladbraunen[1]) Blutkörperchensediment eine dünne Schicht tief dunkelrothen Plasmas.

Der Versuch wurde mit demselben Erfolge wiederholt. Dass das Controlblut sofort, nachdem es aus der Ader gelassen worden, gerann, braucht kaum erwähnt zu werden.

Diese Wirkung des Chinolins steht im Einklange mit der jetzt ziemlich allgemeinen Annahme, dass die Gerinnung des Blutes, wahrscheinlich auch die der Milch, ein Fermentationsvorgang ist. Doch steht das Chinin in dieser Beziehung dem Chinolin bedeutend nach; denn die Gerinnung frischen Kaninchenblutes, auf welches Zuntz Chinin einwirken liess, konnte nur ¾ Stunden aufgehalten werden.

Milch.

Frische, abgerahmte Kuhmilch wurde mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt. Zu 100 ccm derselben wurden 0.40 g Chinolinchlorhydrat zugefügt. Die Chinolinmilch reagirte sauer, die Controlprobe zeigte die gewöhnliche, amphotere Reaktion. Letztere war nach 3, die Chinolinmilch erst nach 16 Tagen geronnen.

Ein Gehalt von 0.2 pCt. Alkaloid hat jedoch auf die Gerinnung keinen merklichen Einfluss.

Eiweiss.

Stark verdünnte Hühnereiweisslösung, welche für sich beim Kochen vollkommen klar blieb, trübte sich deutlich, wenn eine Probe derselben mit wenigen Milligrammen Chinolinsalz versetzt wurde. Offenbar geht das Alkaloid mit dem Eiweiss eine Verbindung ein, welche, wie ich gleich näher angeben werde, schon bei tieferer Temperatur coagulirt.

(Bei diesen Versuchen wurden 2 gleiche Proberöhrchen mit je 10 ccm mässig verdünnter Eiweisslösung beschickt, in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas sammt Thermometer gesenkt und das Ganze erwärmt. Das eine Proberöhrchen wurde dann noch mit dem Alkaloid versetzt.)

Es zeigte sich, dass bei einem Chinolinsalzgehalt

von	1 : 5000	die Gerinnungstemperatur	um	ungefähr	1.5° C
-	1 : 2000	-	-	-	2.5° -
-	1 : 1000	-	-	-	5.0° -
-	1 : 200	-	-	-	12.0° -

herabgedrückt wurde.

---

[1]) Es dürfte sich hier um eine Veränderung des Hämoglobins handeln, wie sie auch an den unmittelbar aus der Arterie über Quecksilber aufgefangenen und mit wenig schwach basischem Chinin versetzten Blute beobachtet wird, welches nach einigen Tagen eine braune Farbe annimmt.

Bei der Verdünnung 1 : 1000 opalescirt die Eiweisslösung schon in der Kälte, bei 1 : 200 entsteht sofort eine starke Trübung, und beide zeigen beim Kochen eine viel dichtere Gerinnung als ohne Chinolinzusatz.

Aehnliches wurde von Rossbach auch beim Chinin beobachtet.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich, dass das Chinolin antiseptische, antizymotische und antipyretische Eigenschaften besitzt. Es verhindert in 0.2procentiger Lösung die Fäulniss des Harnes, des Leimes, die Milchsäuregährung; in 0.4procentiger Lösung hemmt es die Fäulniss des Blutes vollständig und verzögert in hohem Grade die Gerinnung der Milch; endlich vernichtet es in 1procentiger Lösung die Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Mit Eiweiss geht es eine bei tieferer Temperatur coagulirende Verbindung ein.

Bei so zahlreichen Analogien zwischen dem Chinolin und dem Chinin darf man wohl die Hoffnung aussprechen, dass es sich auch als antiseptisches Mittel bewähren werde.

Baja, 21. Januar 1881.

---

42. V. Merz und W. Weith: Ueber die Aetherificirung der Phenole.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Wie früher von uns beschriebene Versuche [1]) zeigen, sind die halogenirten aromatischen Kohlenwasserstoffe keineswegs in dem Grade indifferent, als bis dahin geglaubt wurde; sie können, wenn genügend, eventuel auf 300—350°, erhitzt wird, ähnlich reagiren wie die halogenirten Verbindungen der Fettreihe schon bei der gewöhnlichen oder einer doch nur mässig erhöhten Temperatur. Derart sind das einfach gecyante Benzol, Toluol und Naphtalin aus den monohalogenirten Kohlenwasserstoffen durch Cyanmetalle erhalten worden.

Es war nun weiter von Interesse zu ermitteln, ob die einwerthigen Phenole nicht wie derartige Alkohole durch wasserentziehende Mittel condensirt bezüglich ätherificirt werden können.

Wir haben diese Versuche zusammen mit Herrn Dr. Juvalta aus Bergün, Graubündten, vorgenommen.

Diphenyläther.

Wird Phenol mit der zwei- bis dreifachen Menge an Chlorzink unter Verschluss und während 8—10 Stunden auf 350° erhitzt, so re-

[1]) Diese Berichte X, 740.

sultirt, abgesehen von bodensätziger, fester Substanz (in der Hauptsache Chlorzink) ein dunkles, ziemlich schwer bewegliches Oel, welches mitunter bei längerem Stehen etliche Phenolnadeln ausschied. Das Versuchsrohr enthält, wenn zu hohe Temperatur vermieden wurde, gar keinen Druck, andernfalls entweicht ein, wenn angezündet, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas; Salzsäure war nicht vorhanden. Wie übrigens spätere Versuche zeigen, ist es vortheilhaft, das Phenol und Chlorzink mit Sand zu vermischen, umderart ihrer Entmischung durch Schichtenbildung beim Erhitzen vorzubeugen.

Das Reaktionsprodukt wurde, behufs der Isolirung von allenfalls entstandenem Diphenyläther, mit Wasser übergossen und durch eingeleiteten Dampf destillirt, wobei reichlich ein fast farbloses Oel überging. Als unflüchtig hinterblieb viel indifferentes, dunkelbraunes, unerquickliches Harz — wohl sicher ein complicirtes Condensationsprodukt des Phenols.

Wir haben das vorhin erwähnte Oel, um offenbar noch reichlich vorhandenes Phenol zu entfernen, mit Lauge geschüttelt, dann vom überstehenden Wasser entweder direkt durch einen Scheidetrichter oder aber vollständiger durch Ausäthern getrennt, worauf es, eventuell nach Verjagung des Aethers, mit festem Aetzkali digerirt, so völlig getrocknet und schliesslich destillirt wurde. Der Siedepunkt verzog sich meistens von 240—270°, ausnahmsweise in ein Paar Fällen blos um 8—10°, wurde jedoch durch wiederholte Fraktionirung für die Hauptmenge stets auf circa 252—254° zurückgeführt.

Wir haben übrigens den gleichen Körper auch noch in etwas anderer Weise dargestellt. Das bei der Phenol-Chlorzinkreaktion gebildete Oel wurde durch Abgiessen und möglichstes Abtropfen von der übrigen Masse getrennt, dann direkt destillirt. Bis 150° gingen nur ein Paar Tropfen über, welche wahrscheinlich Benzol enthielten, von da an bis 200° folgte circa die Hälfte (im Wesentlichen unverändertes Phenol), weiter bis 280° etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Flüssigkeit; oberhalb 300° fing der dunkle Rückstand an sich zu zersetzen, wobei etwas Salzsäure auftrat. Das Destillat wurde, unter Anwendung von Natronlauge sowie durch fraktionirte Destillation, weiter verarbeitet und so auch hier die bei 252—254° versiedende Flüssigkeit erhalten.

Da der Diphenyläther bei 246°, also von der vorgelegenen Flüssigkeit nicht gerade sehr abweichend, sieden soll und diese zudem den charakterischen Geraniengeruch besass, so war auf ihre Identität mit dem Aether, $C_{12}H_{10}O$, zu schliessen, was auch zwei Analysen bestätigten.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Kohlenstoff	84.32	84.28	84.70
Wasserstoff	6.02	6.23	5.88

Das Diphenyloxyd soll erst bei 28° schmelzen. Unser Präparat blieb jedoch bei der Zimmertemperatur, dann in einer Kältemischung, später sogar längere Zeit bei starker Winterkälte flüssig, wurde dagegen auf Zusatz von einem Stäubchen an festem Diphenyloxyd (von anderartiger Bereitung) sehr bald durch und durch so fest, dass aus der Masse durch scharfes Pressen nur ganz wenig von einer noch flüssigen Substanz zu entfernen war. Wieder geschmolzen, dann erstarrt und durch neues scharfes Pressen gereinigt, schmolz das Oxyd, wie Hofmeister[1]) angiebt, bei 28°; auch ging es beim Erkalten ohneweiters in den festen Zustand über.

Die Ausbeute an ganz reinem Diphenyloxyd beträgt etwa 5 bis 6 pCt. vom Gewicht des angewandten Phenols. Viel Phenol blieb unverändert, andere Partien verharzen, zwar entsteht ziemlich reichlich indifferentes Oel, aber die Darstellung des reinen Diphenyläthers gelingt nicht ohne starke Verluste.

Unsere Versuche beweisen übrigens, dass das Phenol von den gewöhnlichen einwerthigen Alkoholen bezüglich der Aetherificirung zwar graduell aber nicht generell verschieden ist.

Seiner Metamorphose entspricht die Gleichung:

$$2C_6H_5OH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>O + H_2O$$

Da bei der Einwirkung des Chlorzinks auf Phenol nur spärlich Diphenyläther entsteht, so erschien es angezeigt, dessen Darstellung auf einem Umwege bezüglich unter Einschaltung eines geeigneten Metallphenols, etwa der Aluminiumverbindung, zu probiren. Wir bemerken, dass diese Versuche schon vor nahezu einem Jahre abgeschlossen waren — resp. längere Zeit vor der Publikation von Gladstone und Tribe in den Chem. News 42, 3 u. a. über die Destillation des Aluminiumphenylats.

Es wurden in einer Retorte 2 Theile Phenol eingeschmolzen, hierauf 1 Theil Chloraluminium zugesetzt, wobei viel Salzsäure entwich. Die Mischung unter Rückfluss erhitzt, gab eine zunächst gelbliche, dann rothgelbe, schliesslich braunrothe und nahezu klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem pulverisirbaren, braunen, kolophoniumähnlichen Körper erstarrte. Als die Salzsäureentwicklung beim Erhitzen (circa 1½ Stunden) aufgehört hatte, wurde für gewöhnlich ohneweiters abdestillirt. Einige Tropfen passirten noch unter 150°,

---

[1]) Diese Berichte III, 747. — Ann. Chem. Pharm. 159, 200.

weiter erhebliche Mengen eines nahezu farblosen Oels gegen 200° (offenbar intaktes Phenol), worauf das Destillat allmälig dunkelte und schliesslich fast roth sich färbte. Es hinterblieb vorerst eine feste, röthliche Masse, welche durch hohe Temperatur nur partiell verkohlte resp. ein rothes, zähes, oft glasartiges Destillat ergab, welches viel Aluminium und direkt fällbares Chlor enthält (Phenylaluminatchlorür). Das Destillat wurde en bloc durch Schütteln mit überschüssiger Natronlauge vom Phenol befreit, dann mit Wasserdampf behandelt; zunächst ging ein bewegliches, aufschwimmendes Liquidum über, dann folgte schwach gelbliches, untersinkendes Oel, dessen zuletzt übergegangenen und nur langsam flüchtigen Theile partiell erstarrten; als Rückstand blieben geringe Mengen einer dunkelbraunen wenig beweglichen, übrigens nicht erstarrenden Flüssigkeit.

Die erste, leicht flüssige Fraktion wurde abermals vorsichtig mit Wasser destillirt, dann getrocknet und rektificirt, wobei sie zwischen 80—90° versiedete. Wie der Siedepunkt, das geringe Volumengewicht, der Geruch, überhaupt alle Eigenschaften zeigten, musste Benzol vorliegen, was durch die Ueberführung in Nitrobenzol (Siedepunkt 208°; Bittermandelgeruch), dann in Anilin (Farbenreaktionen, Phenylisocyanür) vollständig erhärtet wurde.

Bei der Destillation der zweiten Fraktion verzog sich das Sieden von etwa 250° bis 290°; weit aus die Hauptmenge ($\frac{2}{3}$) passirte bis 260°; die letzten Partien erstarrten theilweise. Durch eine systematische Fraktionirung resultirten zwei Hälften, von denen die eine zwischen 250—260°, die andere gegen 290° überging. Weitere abgestufte Destillation der ersten Partie lieferte zwischen 250—253° siedende Theile, welche bei der vorjährigen Winterkälte fest wurden und durch Contakt auch die bis 260° destillirte Abtheilung wenigstens partiell zum Erstarren brachten. Durch scharfes Abpressen, Schmelzen, Erstarrenlassen und neues Pressen zwischen Filtrirpapier, bis dieses keine Flüssigkeit mehr annahm, wurde reine Substanz erhalten. Ihre Eigenschaften, Schmelzpunkt zwischen 27—28°, waren diejenigen des Diphenyläthers. Sein Vorliegen beweist zudem die folgende Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	84.83	84.71
Wasserstoff	6.15	5.88

Wir können die von Hofmeister[1]) über den Diphenyläther gemachten Angaben im Ganzen bestätigen. Der Schmelzpunkt war derselbe, indessen der Siedepunkt nicht bei 246°, sondern bei 252—253° (Siedepunkt des Eugenols unter denselben Umständen 246—247°) gelegen; auch erstarrte der flüssige Aether beim Erkalten, wenn ganz

[1]) Diese Berichte III, 747.

rein, nach kurzer Zeit. Dabei bildeten sich langgestreckte, schmale, rektanguläre Tafeln, bis Prismen.

Durch Einwirkung von schwach überschüssigem Brom auf eine gut gekühlte Lösung des Diphenyloxyds in Schwefelkohlenstoff entstand das auch von Hofmeister dargestellte Dibromdiphenyloxyd, $C_{12}H_8Br_2O$.

Gefunden 48.67 pCt. Brom, berechnet 48.78 pCt.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, farblosen, glimmerartigen Blättern; ihr Schmelzpunkt wurde bei 58.5° gefunden; Hofmeister giebt 53—55° an.

Auch wenig reiner bezüglich nicht erstarrender Diphenyläther, lieferte, wenn mit Brom behandelt, dann in Aether-Weingeist oder warmem Weingeist gelöst, Krystalle mit genau denselben Eigenschaften wie oben.

Da der Diphenyläther, wo er in kleineren Mengen vorkommt, als solcher nicht gerade leicht zu fassen ist, so dürfte man ihn in Form seines Dibromderivats, welches aus heissem Weingeist leicht und elegant krystallisirt, wohl am besten nachweisen.

Wie früher erwähnt, entspringt der Reaktion des Phenols und Chloraluminiums auch eine Verbindung, welche erst um 290° übergeht. Sie erstarrte rasch, wenigstens grösstentheils, zu Gruppen aus wenig deutlichen Blättchen.

Diese Substanz lieferte, wenn wiederholt aus heissem Alkohol, jeweilen bei starker Kühlung, umkrystallisirt, schliesslich gut ausgebildete, weisse Blättchen, welche constant bei 98.5° schmolzen. Der Siedepunkt lag bei 300—301°, corrigirt 315°, da Diphenylamin, welches bei 310° destilliren soll, hier genau c. p. bei 295—296° überging. Durch Eisessig, Weingeist und Petroleumäther wird der neue Körper in der Kälte spärlich, heiss reichlich gelöst.

Seine Verbrennung führte zu der Formel: $C_{13}H_{10}O$.

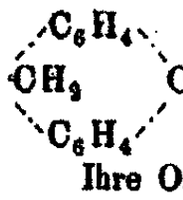
	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	85.54	85.54	85.68	85.71
Wasserstoff	5.75	5.57	5.63	5.49

Die obige Formel erschien in Anbetracht des Ausgangsmaterials, trotz der gut stimmenden Analysen, nicht ganz plausibel, aber mehrere Dampfdichtebestimmungen, welche nach der vortrefflichen Luftdeplacirungsmethode von V. Meyer ausgeführt wurden, bestätigten den impliciten Molecularbetrag.

Dampfdichte gefunden 6.11, 6.36, 6.21, berechnet 6.30.

Durch Erhitzen mit starker überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf 180—190° wurde die indifferente Verbindung $C_{13}H_8O$ nicht afficirt.

(Eigenschaften wie zuvor); sie enthielt somit wahrscheinlich aromatischen Aethersauerstoff, war dann als Methylendiphenyloxyd,



anzusprechen.

Ihre Oxydation bestätigte diese Annahme.

Wird erwähnte Substanz in Eisessiglösung mit Chromsäure vermischt (berechnete Mengen), so entsteht schon in der Kälte Chromichromat, hierauf beim gelinden Erwärmen eine klare, schön grüne Lösung, aus welcher überschüssiges Wasser sehr reichlich weisse Flocken niederschlägt. — Die gewaschene, dann abgepresste Substanz krystallisirte aus heissem Alkohol in sehr schönen, langen, strahlig gestellten, weissen Nadeln, welche nach weiterem 2maligen Umkrystallisiren constant zwischen 173—174° schmolzen und bei 168° wieder zu Nadeln erstarrten.

Ihre Analyse führte zur erwarteten Aetherketonformel:



	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	79.18	79.44	79.59
Wasserstoff	4.19	4.26	4.08

Das Aetherketon schmilzt wie oben angeführt, sublimirt leicht zu feinen, weissen Nadeln von demselben Schmelzpunkt, geht oberhalb 300° unverändert über. Es löst sich reichlich in heissem, spärlich in kaltem Alkohol, wenig in Petroleumäther.

Wir erwähnen hier, dass A. Behr und W. A. von Dorp [1]), als sie dampfförmiges Phenol über erhitztes Bleioxyd leiteten, neben Diphenylenoxyd in geringer Menge auch eine Verbindung $C_{13}H_8O_2$, offenbar das Phenylätherketon, erhielten, sie jedoch nicht genauer untersucht haben.

War die Verbindung, $C_{13}H_8O_2$, wirklich ein Aetherketon, so musste ihre Aetzkalischmelze, wenigstens im Hauptresultat, ausser Phenol eine Oxybenzoësäure liefern.

Das im Probirrohr mit kaustischem Kali und etwas Wasser erhitzte Keton schwimmt geschmolzen auf, wird intensiv fuchsinroth, geht später, unter Bildung einer homogenen, grauen Masse, in der Schmelze auf. Das Schmelzen wurde noch eine kurze Zeit vorsichtig unterhalten, dann die Reaktionsmasse gelöst, übersäuert und mit Wasserdampf behandelt; im Destillat erschienen einige weisse Nädelchen, welche offenbar (Eisenchloridreaktion u. s. w.) Salicylsäure waren; auch war der charakteristische Geruch des Phenols nicht zu verkennen.

[1]) Diese Berichte VII, 398.

Das Phenol wurde, nach Zugabe von überschüssiger Soda, ausgeäthert, dem Aether durch Lauge entzogen, wieder durch Säure liberirt und schliesslich durch überschüssiges Bromwasser gefällt. Dabei entstanden sehr feine, zu Flocken gehäufte Nädelchen, welche aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wurden und nun bei 93° schmolzen statt bei 94°, wie das ganz reine Tribromphenol.

Der acide Rückstand vom abdestillirten Phenol secernirte beim Erkalten kleine, kurze, gelbe Prismen, welche in siedendem Wasser, unter Zugabe von Thierkohle, gelöst wurden und nun beim Erkalten scharfe lange weisse Nadeln lieferten. Diese Substanz schmolz zwischen 155 und 156°, verhinderte die Alkali-Kupferfällung, wurde durch Eisenchlorid intensiv violettblau gefärbt, wie denn auch die Elementaranalyse das Vorliegen von Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, ergab.

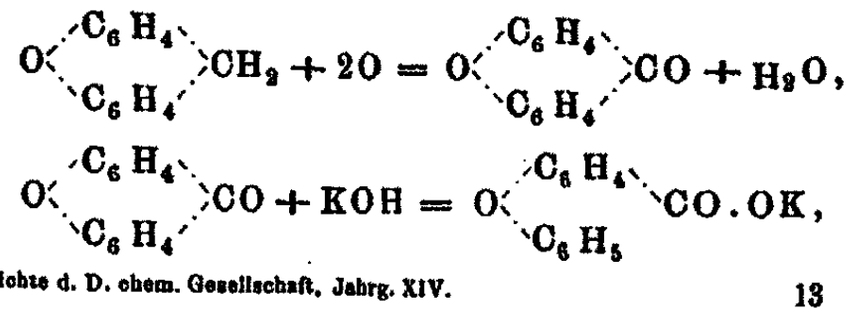
	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	60.99	60.87
Wasserstoff	4.42	4.35

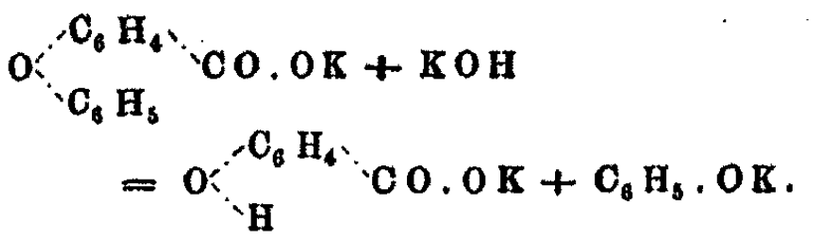
Wir erwähnen noch, dass die Spaltung des Aetherketons sehr glatt erfolgt; so lieferten 0.7 g Keton genug Salicylsäure, um ihre Eigenschaften genau zu constatiren und zudem die obige Elementaranalyse uneingeschränkt auszuführen.

Wird das Aetherketon nur so lange erhitzt, bis die Schmelze eben homogen ist, so entsteht, neben etwas Phenol und Salicylsäure, eine andere Säure, welche auch in kochendem Wasser kaum sich löst, mit Eisenchlorid nicht reagirt und aus Aether in farblosen breiten Blättern krystallisirt. Da sie bei längerer Aetzkalischmelze völlig verschwindet, wogegen mehr Phenol und Salicylsäure entsteht, so muss wohl in ihr die Phenylsalicylsäure gegeben sein.

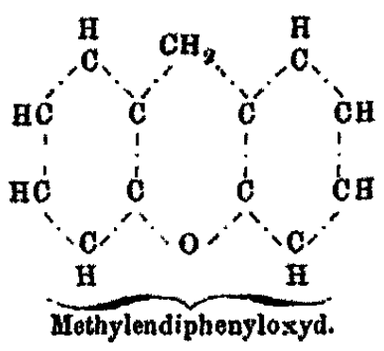
Das Hervorgehen von Salicylsäure und Phenol aus dem Aetherketon, welches selbst dem Methylendiphenyläther entspringt, thut dar, dass die letzten zwei Substanzen jedenfalls eine Orthostellung innehaben. Ueberdies wird durch Analogiepräcedentien (Fluoren, Diphenylenketon) das Vorkommen auch einer zweiten solchen Stelle wahrscheinlich gemacht.

Wir können die vom Methylendiphenyläther an stattfindenden Metamorphosen wie folgt interpretiren:

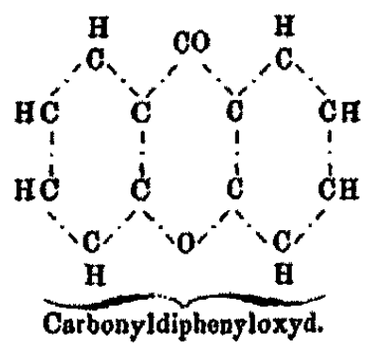




$$= O\begin{matrix}C_6H_4\\H\end{matrix}CO.OK + C_6H_5.OK.$$



Methylendiphenyloxyd.



Carbonyldiphenyloxyd.

Das Entstehen einer Methylenverbindung aus reinem Phenol ist ohne die Zerreissung aromatischer Kerne nicht denkbar; jedenfalls kommen auch Reduktionsprocesse vor, wie die Benzolbildung dies zeigt. Da übrigens die Destillation der Phenol-Chloraluminiummischung zuletzt ein Product liefert, welches ausser organischer Substanz und Metall auch viel Chlor führt, so wird offenbar nicht das normale Aluminiumphenylat präformirt, inclusive auch zersetzt, sondern ein Chloraluminiumphenylat.

Weitere Deductionen sind wohl vor der Hand noch verfrüht.

Die Ausbeute an ganz reinem Diphenyloxyd betrug bei verschiedenen Versuchen 10 bis 12 pCt. vom angewandten Phenol, zudem wurden gegen 2 pCt. reines Methylendiphenyloxyd erhalten.

Zweifellos entstehen die beiden Körper in erheblich grösserer Menge; ihre Isolirung bringt jedoch sehr grosse Verluste mit sich. Erwähnung verdient, dass in den Mutterlaugen vom Reinkrystallisiren der Methylensubstanz viel Diphenyläther vorkommt, welcher durch abermalige Fractionirung u. s. w. vom eingemischten Methylendiphenyläther getrennt werden kann.

Wir führen schliesslich an, dass eine Mischung von 2 Theilen Aluminiumchlorid und 3 Theilen Phenol, abgesehen von etwas mehr Methylendiphenyloxyd, nicht wesentlich andere Resultate lieferte, wie das Mengenverhältniss 1 : 2. Beim Verhältniss 1 : 1 fiel nur wenig Destillat ab, bezüglich war fast vollständige Verkohlung nicht zu vermeiden.

Beträchtlich leichter wie die Aetherificirung des Phenols erfolgt diejenige der beiden Naphtole. Diesen gegenüber ist, wenn genügend erhitzt wird, schon der Chlorwasserstoff wirksam eventuell allein die höhere Temperatur.

α-Dinaphtyläther.

Erhitzt man α-Naphtol mit der doppelten Chlorzinkmenge auf 180—200°, so entweicht Wasser. Durch 8stündiges Erhitzen entstand eine dunkelrothe etwas schmierige Masse, welche mit verdünnter Salzsäure, dann Natronlauge ausgekocht (Beseitigung aller Zinkverbindung sowie des intacten Naphtols), schliesslich im Vacuum destillirt wurde. Rückstand blieb wenig. Das erkaltete Destillat war eine zähflüssige, tiefrothe, glasähnliche Masse, welche im Eisschrank nur allmälig mehr und mehr blättrige Bildungen secernirte. Da probeweise in warmem Alkohol gelöste Substanz ausser Krystallen auch Oel lieferte, so wurde die ganze Masse in Aether-Weingeist aufgenommen. Beim Eindunsten der Lösung bildeten sich gelbe Blättchen bis Täfelchen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt und nahezu entfärbt wurden. Schmelzpunkt constant 109 bis 110°.

Wie die Analyse bewies, war α-Dinaphtyloxyd $(C_{10}H_7)_2O$ entstanden.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.94	88.88
Wasserstoff	5.35	5.18

Die letzten Mutterlaugen lieferten, ausser dem Naphtyläther und Oeltropfen, einige wenige centralgestellte bräunliche Nadeln, welche, selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren, doch noch tingirt waren, übrigens bei 180—181° schmolzen. — Wie anderweitige Erfahrungen zeigen, lag hier das α-Dinaphtylenoxyd vor.

Wird durch α-Naphtol, welches unter Rückfluss siedet, trockener Chlorwasserstoff geleitet, so tritt nach einiger Zeit und zunehmend lebhaftes Knistern ein als die Folge von entstandenem und zurückgefallenem Wasser, was apparativ zu berücksichtigen ist. Beim Erkalten entsteht eine graugelbe bis dunkelgraue krystallinische Masse, welche in Lauge unlösliche Substanz enthält — um so mehr je länger erhitzt wurde. Durch wiederholte Extraction mit Lauge, unter Einleiten von Wasserdampf, wurde alle acide Substanz entfernt.

Der grobkörnige dunkelgraue Rückstand betrug für 36 g Naphtol bei 7 und 18stündigem Kochen 5 bezüglich 12.5 g. Seine Destillation in luftverdünntem Raume lieferte gelbliches Oel, welches bald erstarrte, wobei eine krystallinische zunächst gelbliche, hierauf nach kurzer Zeit durch und durch grünlichgraue Masse entstand. — Durch heisses Benzol wurde diese Substanz leicht aufgenommen, ihre gelbliche Lösung fluorescirte prononcirt blau; sie secernirte ohne weiteres Krystalle, wird jedoch besser mit überschüssigem Weingeist versetzt; fast unmittelbar erscheinen und nehmen zu dünne lange concentrisch gruppirte Nadeln. — Die nadelige Krystallisation scheint häufig nach

einiger Zeit ganz beendet; wird jetzt filtrirt, so erfolgt mitunter stark verzögert eine zweite Krystallisation — diesmal von Blättchen bis Täfelchen. Spuren des α-Dinaphtyläthers induciren diese Krystallbildung sofort. Sie ist oft ganz frei von Nadeln, nicht selten gleichfalls die erste Mutterlaugenkrystallisation; später treten wieder Nadeln auf. Doch macht rechtzeitiges Filtriren auch hier möglich, die Nadeln und Blätter wenigstens grossentheils aus einander zu halten. Andernfalls werden die Krystalle durch Abschlämmen und Auslesen der Nadeln, zum Schluss durch erneute Krystallisation getrennt. Die letzten Mutterlaugen secernirten auch ölige Partien.

Wiederholt umkrystallisirt, schmolzen die Blättchen bei constant 110°; sie waren ganz farblos und offenbar identisch mit dem Dinaphtyloxyd aus α-Naphtol durch Chlorzink.

Ihre Analyse führte zur erwarteten Formel.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.92	88.83
Wasserstoff	5.22	5.18

Auch die Nadeln konnten durch Umkrystallisiren, am besten aus Benzol-Weingeist, rein weiss erhalten werden; sie schmolzen constant gegen 182°.

Die nähere Untersuchung ergab das Vorliegen des schon bekannten Dinaphtylenoxyds: $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \vdots \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!O$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	89.52	89.55
Wasserstoff	4.47	4.48

Das Entstehen einer Naphtylenverbindung unter erwähnten Verhältnissen musste befremden, war bezüglich zunächst an einen Luftgehalt des Chlorwasserstoffs zu denken.

Wir liessen, um den Einfluss des Sauerstoffs zu ermitteln, 38 g reines Naphtol in geräumiger Retorte unter Rückfluss 16 Stunden lang kochen. Reichliche Wasserbildung. Das Rohprodukt blieb auch erkaltet noch längere Zeit syrupös, und erstarrte nur ganz allmälig zu einer grauen festen krystallinischen Masse. Diese lieferte mit Lauge ausgekocht 5½ g eines dichten, zunächst hellgelben, später graugrünen Rückstandes, welcher im Vacuum fast rückstandlos überging. Das rasch erstarrte gelbliche krystallinische Destillat schlug bald in's Dunkelgraue um.

Es wurde, wegen etwas zäher Beschaffenheit, mit Weingeist zerrieben, damit digerirt, dann gewaschen, wobei fast weisse Substanz zurückblieb. Der stark gelbe Auszug lieferte, ausser öligen Theilen, nur sehr wenig körnige bis warzige Verbindung. Das weisse Residuum haben wir in kochendem Benzol gelöst und mit heissem Alkohol ver-

setzt; sehr bald entstanden massenhaft feine etwas gefärbte Nadeln, welche wiederholt umkrystallisirt wurden, indessen schwach gelblichgrau blieben. Sie schmolzen bei 181°, ihre Pikrinsäureverbindung bei 172—173°, waren somit (siehe später) zweifellos α-Dinaphtylenoxyd. Den genau gleichen Körper secernirten auch die successiven Mutterlaugen von der ersten Krystallisation; zu allerletzt erschienen einige wenige nur undeutliche Blättchen, so dass Dinaphtyläther hier gar nicht oder nur spurweise entstanden ist.

Wir erwähnen, dass der alkalische Auszug des ursprünglichen Kochprodukts ausser Naphtol sehr reichlich auch andere acide, indessen vorläufig nicht näher untersuchte Substanz enthielt. Bis 340° gingen von dem beim Uebersäuern erhaltenen Niederschlag blos $\frac{1}{3}$ über, davon die Hauptmenge zwischen 278—290° (Siedepunkt des α-Naphtols).

Wird das α-Naphtol in einer kleineren Retorte d. h. bei relativ beschränktem Luftzutritt erhitzt, so entsteht weniger Wasser und auch weniger in Lauge nicht lösliches Produkt.

Es hatte daher Interesse, das Verhalten des α-Naphtols beim Erhitzen unter Verschluss zu studiren. Dembezüglich wurden 15 g der α-Verbindung während 40 Stunden auf 350—400° erhalten. Das Versuchsrohr hatte keinen Druck, wies viel Wasser auf, indessen als Hauptprodukt eine rothe ölige Flüssigkeit; sie wurde allmälig gelatinöser und secernirte über Nacht einige ziegelrothe Krystallwarzen. Eine Probe gab mit Natronlauge viel Rückstand.

Da, wenn Naphtylenverbindungen sich gebildet hatten, auch an Naphtalin zu denken war, so haben wir das Object mit überschüssiger Lauge versetzt, dann mit Wasserdampf behandelt; hierbei gieng ein farbloses Oel über, welches schon im Kühler blätterig krystallinisch erstarrte und offenbar Naphtalin war. Derselbe Geruch; ausgeprägt blätterige Sublimation; Schmelzpunkt 79°; Siedepunkt wie reines Naphtalin.

Das Residuum in Natronlauge blieb ölig, erstarrte aber beim Waschen und Schütteln mit Wasser. Ausbeute 8 g. Seine Verarbeitung (wie diejenige der Reaktionsmasse beim vorigen Versuch ausgeführt) lieferte α-Dinaphtylenoxyd; auch hier war Dinaphtyläther nicht sicher nachzuweisen. Die letzten Mutterlaugen schieden Oel ab. — Das aus dem alkalischen Extract gefällte Naphtol enthielt reichlich höher siedende Substanzen.

Die Bildung von Naphtalin und Dinaphtylenoxyd aus Naphtol lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$3\,C_{10}H_7OH = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \vdots\quad\quad O \\ C_{10}H_6 \end{matrix} + C_{10}H_8 + 2H_2O.$$

Daneben erfolgen zweifellos noch andere Reaktionen.

Wir führen hier an, dass α-Dinaphtyläther, welcher längere Zeit unter Rückfluss erhitzt, dann destillirt worden war, keine Veränderung erfahren hatte. Unveränderte Krystallisationsverhältnisse; Schmelzpunkt 110°.

Es scheint hiernach nicht zuerst Dinaphtyläther, sondern ein Dinaphtol, daraus die Naphtylenverbindung zu entstehen. — Dianin[1]) erwähnt in der That wenigstens beim β-Dinaphtol, dass seine Destillation mit Phosphorsäureanhydrid ein Oxynaphtylen, $(C_{10}H_6)_2O$, liefere, d. i. wohl sicher der β-Dinaphtylenäther.

Weiter sei noch einiger Eigenschaften des α-Dinaphtyl- wie α-Dinaphtylenoxyds gedacht.

Der Dinaphtyläther krystallisirt aus heissem Alkohol in blätterigen bis flitterigen Bildungen. Ligroïn liefert compactere scheinbar rhomboëdrische Formen; aus Aether-Weingeist schiessen beim langsamen Eindunsten scharf begrenzte, dicke, oft vereinzelte rhombische Tafeln an, welche lebhaften Glasglanz zeigen. Alkohol und Eisessig lösen die Substanz in der Kälte wenig, heiss reichlich auf; grösser ist ihre Löslichkeit in Benzol und Aether, namentlich in der Hitze. Die Lösungen fluoresciren nur schwach bläulich. Schmelzpunkt 110°. Ueberschmolzene Substanz kann auch bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend flüssig bleiben.

Wie schon erwähnt, geht der α-Dinaphtyläther unverändert über. Durch reine concentrirte Schwefelsäure (frisch destillirt) färbt er sich schwach gelb; zudem entsteht eine orangefarbene Lösung, welche beim Erhitzen nach einander mehr roth, dann kastanienfarben, schliesslich kaffeebraun wird.

Verdunstet eine ätherische Lösung von 1 Molekül des α-Dinaphtyloxyds mit 2 Molekülen Pikrinsäure, so entstehen schön morgenrothe zu Büschen gestellte Prismen oder aber, wie es scheint, namentlich bei rascher Krystallisation, Blättchen bis Täfelchen. Der Schmelzpunkt lag übereinstimmend zwischen 114.5—115°. Wie die Bestimmung der Pikrinsäure in Form ihres Ammoniumsalzes ergab, war die Verbindung:

$$(C_{10}H_7)_2O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$$

entstanden.

Gefunden 63.49 pCt. Pikrinsäure, berechnet 62.91 pCt.

Bezüglich des α-Dinaphtylenoxyds haben wir den Angaben der HHrn. Knecht und Unzeitig[2]) nur beizufügen, dass die ganz reine Substanz auch ganz weiss ist und bei 182—182.5° (statt 180°) schmilzt.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 166.
[2]) Diese Berichte XIII, 1724.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Wird ihre heisse und concentrirte Lösung in Benzol mit solcher Pikrinsäurelösung vermischt, so entstehen beim Erkalten schön rothe kleine Prismen. Schmelzpunkt 173°.

Gefunden, conform der Formel, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!O \,.\, 2C_6H_2(NO_2)_3OH$,

an Pikrinsäure 62.93 pCt., berechnet 63.10 pCt.

β-Dinaphtyläther.

Eine Mischung von 1 Theil β-Naphtol und 2 Theilen Chlorzink entwickelt beim Erhitzen auf 180—220° ziemlich reichlich Wasser. Das nach einigen Stunden erlangte Reaktionsprodukt war eine dunkle harzige, nur partiell krystallinische Masse, welche unter Extraktion mit Salzsäure, dann Natronlauge, schliesslich durch Destillation wie der rohe α-Dinaphtyläther verarbeitet wurde. Das ölige Destillat erstarrte bald zur festen krystallinischen vorerst gelblichen später graugrünen Masse. Sie wurde in kochendem Weingeist aufgenommen. Die gelbe Lösung lieferte beim Erkalten lockere, schwebende, kugelförmige Bildungen oder auch mehr gedrängte, körnige Absonderungen — stets aus wenig deutlichen Blättchen gebildet, welche bis zum völligen Gerinnen der Flüssigkeit sich mehrten. Durch Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren zuerst aus Weingeist, später aus Petroleumäther wurden lebhaft glänzende nur noch ganz schwach gelbliche Blättchen erhalten, welche zwischen 104 — 105° schmolzen.

Ihre Analyse stimmte zur Formel des β-Dinaphtyläthers, $(C_{10}H_7)_2O$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.77	88.88 pCt.
Wasserstoff	5.20	5.18 -

Wie das α-Naphtol kann auch die β-Verbindung durch Chlorwasserstoff ätherificirt werden.

Wird dieser durch kochendes β-Naphtol geleitet, so entsteht reichlich (wesentlich mehr wie beim α-Naphtol) Wasser, auch decrescirt schliesslich das Sieden. Die erkaltete Substanz bildete eine graue krystallinische Masse, welche mit Natronlauge viel Rückstand gab. Dieser verhielt sich zum löslichen Theile nach 14stündigem Erhitzen wie 14 : 26, ein anderes Mal wie 11 : 24.

Wir haben die Residua so wie beim Chlorzinkversuche verarbeitet, auch waren die Erscheinungen nahezu gleich, aber der β-Dinaphtyläther wurde sofort weiss erhalten. Schmelzpunkt genau 105°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.91	88.88 pCt.
Wasserstoff	5.13	5.18 -

Das aus dem alkalischen Extract gefällte Naphtol enthielt auch hier höher siedende Theile, indessen relativ wenig.

Erwähnung verdient, dass neben dem β-Dinaphtyloxyd kein β-Dinaphtylenoxyd zu finden war. Daher hatte es besonderes Interesse zu ermitteln, wie vergleichweise zum α-Naphtol die β-Verbindung beim Sieden unter Luftzutritt afficirt wird.

Das Kochen in geräumiger Retorte lieferte reichlich Wasser; nach 10—12 Stunden war eine, wenn kalt, dunkelgraue feste krystallinische Masse entstanden, welche wie üblich verarbeitet wurde. Der Rückstand in Natronlauge variirte erheblich nach der Siedemodalität, betrug in erwähnter Zeit für 40 g Naphtol 10 bis 15.5 g. Seine Destillation im Vacuum ergab gelbliches Oel, welches rasch in eine krystallinische, bleibend gelbe Masse überging. Wir haben sie mit wenig Alkohol zerrieben, ausgekocht und gewaschen, wobei nahezu weisse Substanz zurückblieb. Der alkoholische gelbe Auszug lieferte zuerst einzelne Blättchen, später ausser Oel weisse kuglige bis körnige Bildungen vom Habitus des noch unreinen β-Dinaphtyläthers. Auch wiederholtes Umkrystallisiren, zudem unter Einschalten der später geschilderten Pikrinsäureverbindung, brachte keinen scharfen Schmelzpunkt respective stieg er nicht über 100°. Die Analyse sprach für ein Gemisch von überwiegendem Naphtyläther mit Naphtylenoxyd.

Der weisse Alkoholrückstand wurde in heissem Benzol gelöst, Alkohol zugesetzt, worauf fast sofort massenhaft gelbliche Blättchen anschossen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren sich entfärben liessen. Uebrigens ist die völlige Entfärbung nicht bei jeder Darstellung gelungen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 160—161°.

Wie die Analyse zeigte, war ein β-Dinaphtylenoxyd, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!O$, entstanden.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	89.60	89.55 pCt.
Wasserstoff	4.54	4.48 -

Wir erwähnen ferner, dass siedendes β-Naphtol, als reine Luft durchgeleitet wurde, etwas Kohlendioxd lieferte; seine Menge betrug für 10 g der Substanz bei 3stündigem Kochen 0.129 g. Bei α-Naphtol war c. p. Kohlendioxyd nicht wahrzunehmen.

Durch 30stündiges Erhitzen auf 350—400° im geschlossenen Rohr wurde das β-Naphtal im Unterschied zum α-Körper nicht erheblich afficirt, resp. betrug die von Lauge ungelöste Substanz auf 10 g nur 0.8 g. Sie bestand fast ausschliesslich aus β-Naphtylenoxyd. Dieselben Eigenschaften; Schmelzpunkt 161°; Schwefelsäurereaktion (diese siehe später).

Endlich noch einiges Nähere über die Eigenschaften des β-Dinaphtyl- sowie des β-Dinaphtylenäthers.

Das β-Dinaphtyloxyd krystallisirt aus heissem Weingeist, wenn nicht völlig rein, in kugligen bis körnigen lockeren Aggregaten aus wenig deutlichen Blättchen. Durchaus reine Substanz liefert dagegen grosse silberglänzende Blätter. Am schönsten krystallisirt eine Aetherweingeistlösung, welche langsam eindunstet. Die Lösung in Petroleumäther ist, selbst für wenig reine Substanz, durch grosse Krystallisationstendenz ausgezeichnet. Eisessig und Weingeist lösen den β-Dinaphtyläther in der Kälte nur sehr spärlich, heiss relativ reichlich auf; grösser ist seine Löslichkeit in Aether und namentlich in Benzol. Der Schmelzpunkt des β-Dinaphtyläthers liegt bei 105°. Auch längeres Rückflusssieden sammt Destillation afficirten den Aether nicht. Schmelzpunkt wie zuvor; ungewöhnliche Krystallisationstendenz.

Durch concentrirte Schwefelsäure (frisch destillirt) färbt sich das β-Dinaphtyloxyd gelb ins Orangefarbene ziehend; die gelbe Lösung blasst bald ab, wird beim Erhitzen wieder prononcirt gelb, schliesslich braun.

Vermischt man warme ätherische Lösungen von β-Dinaphtyloxyd und Pikrinsäure, so entstehen beim Erkalten kleine orangefarbene Prismen, welche bei 122—122.5° schmelzen. Ihre Formel:

$$C_{20}H_{14}O \cdot 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Gefunden 63.50 pCt. Pikrinsäure, berechnet 62.91 pCt.

Vom β-Dinaphtylenoxyd sagen die HH. Knecht und Unzeitig [1]), es krystallisire in gelben Prismen, welche bei 155° schmelzen. Aehnliche Substanz ist auch uns vorgekommen; sie war jedoch nicht absolut rein. Die reine Naphtylenverbindung krystallisirt in farblosen sehr lebhaft silberglänzenden Blättchen; sie schmelzen bei 161° und gehen bei höherer Temperatur unverändert über. — Von Weingeist wird das β-Naphtylenoxyd selbst bei Siedehitze nur spärlich aufgenommen; auch ist es in kaltem Eisessig und Benzol nicht erheblich, dagegen in der Hitze, besonders in Benzol, relativ leicht löslich. Die concentrirte Schwefelsäure, über welche wir verfügten, gab mit dem Naphtylenkörper keine erwähnenswerthe Färbung, wohl aber abfraktionirte Säure. Durch diese entstand eine hellrothe, dann successiv prachtvoll rosenrothe, purpurfarbene, violettblaue, tief blaue, später stahlblaue und zuletzt braune Lösung. Beim Erhitzen erfolgen dieselben Farbenwandlungen, jedoch in kurzer Zeit.

Die obigen Wahrnehmungen stimmen in der Hauptsache mit den Angaben der HH. Knecht und Unzeitig überein, so dass wir sehr wahrscheinlich, trotz mehrfacher anderweitiger Divergenzen, doch den gleichen Körper in den Händen gehabt haben.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1724.

Vermischt man β-Naphtylenoxyd und Pikrinsäure in concentrirter warmer Benzollösung, so fällt beim Erkalten als rothes krystallinisches Pulver nieder die Verbindung:

$$C_{20}H_{12}O.2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

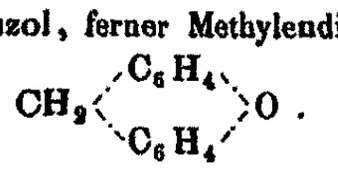
Gefunden 63.65 pCt. Pikrinsäure, berechnet 63.10 pCt. Schmelzpunkt 170—171°.

Wir beabsichtigten die Versuche über die Aetherificirung der Phenole noch vor einer Veröffentlichung in diesen Berichten mehrfach zu variiren und namentlich auch auf die Dinaphtole auszudehnen, indessen veranlassen uns ähnliche Mittheilungen von anderer Seite her[1]) unsere Resultate nicht länger zurückzuhalten. Dieselben sind übrigens im Wesentlichen schon am 19. Juli der hiesigen chemischen Gesellschaft mitgetheilt worden und auch in die Chem. News 42, 164 (September) übergegangen.

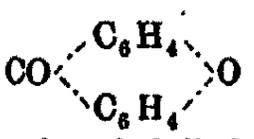
Zusammenfassung.

Wird Phenol mit Chlorzink auf circa 350° erhitzt, so entsteht Diphenyläther $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!O$.

Die Destillation von Phenol und Chloraluminium liefert, ausser dem obigen Aether, Benzol, ferner Methylendiphenyloxyd



Dieses geht durch Oxydation in den Ketonäther



über, welcher durch schmelzendes Aetzkali in Phenol und Salicylsäure zerfällt.

Die beiden Oxynaphtaline wurden durch Chlorzink, ferner durch Chlorwasserstoff in die Dinaphtyläther, α oder β $(C_{10}H_6)_2O$, verwandelt. — Während die β-Verbindung unvermischt bleibt, ist dem α-Aether stets α-Dinaphtylenoxyd eingemischt.

Werden die zwei Naphtole unter Rückfluss gekocht, so entstehen Naphtylenoxyde, im β-Fall zudem der Dinaphtyläther. Wie nicht zu verkennen ist, begünstigt vorhandener freier Sauerstoff das Hervorgehen der Dinaphtylenoxyde aus den Naphtolen, aber es erfolgt bei höherer Temperatur auch in seiner Abwesenheit, bezüglich in geschlossener Röhre, weil der Sauerstoff der Naphtole dann direct eingreift.

Die beiden Dinaphtyl- wie Dinaphtylenoxyde liefern mit Pikrinsäure die Verbindungen:

α oder β $(C_{10}H_7)_2O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$ und
α oder β $(C_{10}H_6)_2O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1880.

[1]) Diese Berichte XIII, 1850.

43. Th. Thomsen: Das molekulare Drehungsvermögen organischer Verbindungen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Ueber den Einfluss verschiedener Lösungsmittel.

Gegen eine allgemeinere Bedeutung und Verwendbarkeit des Gesetzes der einfachen Beziehungen, so wie ich es in meinen früheren Mittheilungen (diese Berichte XIII, 2264, und folgende) entwickelt habe, liesse sich einwenden, dass die verschiedenen Lösungsmittel oft in sehr verschiedener Weise auf die Grösse des molekularen Drehungsvermögens einwirken, und ferner, dass diese Verschiedenheiten keiner bestimmten Regel zu folgen scheinen, indem sie bald sehr bedeutend sind, bald nur gering und bisweilen fast unmerklich (siehe z. B. die Untersuchung von Tollens, diese Berichte XIII, 2297, woraus hervorgeht, dass das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässriger Lösung durch Zusatz von grösseren Mengen Alkohols nur sehr wenig geändert wird). Ich werde aber unten zeigen, wie der besprochene Unterschied sich in vielen Fällen aus chemischen Wirkungen erklären lässt, und wahrscheinlich ist dieses immer der Fall.

In meiner Mittheilung über die chemische Theorie des optischen Drehungsvermögens habe ich gezeigt, wie das Auftreten freier Valenzen das Gesetz der einfachen Beziehungen compliciren kann. Für diejenigen Verbindungen, in denen Molekularrotation die Constante 3.8 eingeht, wird nämlich das Auftreten freier Valenzen die andere Constante 8.4 in die optische Formel einführen und die Molekularrotation wird somit durch eine Summe zweier Multipla ausgedrückt. Dass die neutralen Salze der meisten Chinaalkaloïde in wässeriger Lösung solche freie Valenzen enthalten, habe ich durch Berechnung ihrer Molekularrotation gezeigt, indem die vier Alkaloïde Chinin, Chinidin (Conchinin), Cinchonin und Cinchonidin erst nach dem Zusatz des zweiten Säureaequivalents Molekularrotationen erhalten, welche Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse (48×3.8) sind und die Faktoren, welche den so gebildeten „sauren Salze“ entsprechen, verhalten sich wie

$$2 : 3 : 4 : 4 : 5 : 6.$$

Aehnliche einfache Verhältnisse zeigen die Lösungen der Opiumalkaloïde in überschüssiger Säure. Hesse [1]) hat für zweiprocentige Lösungen der Opiumalkaloide in wässeriger Lösung mit Zusatz von 10 Molekülen Chlorwasserstoffsäure die untenstehenden Werthe von $(\alpha)_D$ gefunden, woraus sich für die Molekularrotation Werthe berechnen, welche unter sich in einem einfachen Verhältnisse stehen. Man findet nämlich:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 176, 189.

	m	$(\alpha)_D$	$\frac{m.(\alpha)_D}{100}$	
Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$	413	+ 50.0	+206.5	= 3 . 18 . 3.82
Morphinhydrochlorid, $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl . 3H_2O$	375.5	+ 94.3	+354	= 5 . 18 . 3.93
Codeinhydrochlorid, $C_{18}H_{21}NO_3 . HCl . 2H_2O$	371.5	+105.2	+391	= 6 . 18 . 3.62

Für das Thebainhydrochlorid wird das Resultat nicht so einfach, es scheint aber auch aus der Angabe des Verfassers (l. c. p. 197) hervorzugehen, dass in der Lösung eine Decomposition eingetreten ist, wodurch das Resultat ungenau geworden.

In den angeführten Beispielen haben wir gesehen, wie der Zusatz überschüssiger Säure die besprochenen Verbindungen zu Molekularrotationen geführt hat, welche Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse 6×3.8 sind, und den hierdurch gebildeten Verbindungen, welche vielleicht theilweise nicht in fester Form darzustellen sind, entsprechen die verschiedenen Faktoren. Auf eine ähnliche Weise verhält sich der wasserfreie Alkohol als Lösungsmittel, nur dass dieser in unendlichem Ueberschuss angewendet werden muss, damit das Gesetz rein hervortrete, d. h. wir kommen ebenso wie bei den wässrigen Lösungen der Zuckerarten zu der unendlichen Verdünnung $c = o$. Die Versuche von Oudemans[1]) mit Lösungen der Chinaalkaloide in absolutem Alkohol geben nämlich für die Concentration $c = o$ folgende einfachen Relationen:

	m	$(\alpha)_D$	$\frac{m.(\alpha)_D}{100}$	
Chinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$,	312	+105	+327.6	= 7 . 12 . 3.90
Cinchonidin[2]), $C_{19}H_{22}N_2O$,	294	+110.2	+324	= 7 . 12 . 3.86
Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$,	324	+170	+550.8	= 12 . 12 . 3.82
Conchinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$,	312	+205.5[3])	+641	= 14 . 12 . 3.82
Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$,	294	=223.3[3])	+656.5	= 14 . 12 . 3.91
Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$,	324	+255.4	+827.5	= 18 . 12 . 3.83

[1]) Ann. Chem. Pharm. 182, 33; 197, 48. Wiedemann's Beiblätter 1880, 617.

[2]) Ich werde im Folgenden mit Skraup (Ann. Chem. Pharm. 197, 285) auch für Cinchonidin die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ anwenden.

[3]) $c = 0.5$.

Man wird gleich sehen, dass die Faktoren hier andere sind als für die sauren Lösungen; dieses kann aber nicht wundern, da sie ja andere Verbindungen der Alkaloide, nämlich die in der alkoholischen Lösung enthaltenen Alkoholate repräsentiren.

Es entsteht hier ganz natürlich die Frage, ob nicht das Verhalten des wasserfreien Alkohols gegen die Alkaloide mit demjenigen des Wassers gegen die Kohlehydrate analog ist? Ueber den einen Grenzwerth der Molekularrotation in der Reihe der Kohlehydrate habe ich in früheren Mittheilungen ausführlich gesprochen. Wir besitzen aber auch für Rohrzucker und Dextrose 3 Bestimmungen der sogenannten „wahren Drehungsconstante". Für Rohrzucker ist diese von Schmitz [1]) zu 64.156, von Tollens [2]) zu 63.90 gefunden, während Tollens [3]) für Dextrose 58.7 als die Rotationsconstante der wasserfreien Substanz angiebt. Die hieraus berechneten Werthe des molekularen Drehungsvermögens stehen zwar nicht unter sich in einer einfachen Beziehung, man findet aber:

	m	A_D	$\frac{m \cdot A_D}{100}$
Rohrzucker (Tollens)	342	63.90	218.5 = +8.4 + 226.9 = +8.4 + 12 . 18.9
Rohrzucker (Schmitz)	342	64.156	219.4 = +8.4 + 227.8 = +8.4 + 12 . 19.0
Dextrose (Tollens)	180	58.7	105.7 = +8.4 + 114.1 = +8.4 + 6 . 19.0.

Es geht also mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dieser Berechnung hervor, dass diese Zuckerarten zwei drehende Gruppen enthalten und dass somit ihre Molekularrotation durch eine Summe zweier Multipla auszudrücken ist. Nur wenn c = o, verschwindet die Constante 8.4 ganz, ebenso wie in den unendlich verdünnten Lösungen von den Alkaloiden in absolutem Alkohol; in dem hier besprochenen Falle entsteht dann eine Wasserverbindung, welche einfache Verhältnisse zeigt, und je verdünnter die Lösung, desto mehr von dieser Verbindung enthält sie und desto weniger von der ursprünglichen. Der Verschiedenheit dieser zwei Verbindungen entsprechen bei der Dextrose die zwei Faktoren 6 und 5, für den Rohrzucker finden wir aber denselben Faktor 12. Bei den Zuckerarten findet man nun in der Aldehydgruppe COH eine Doppelverbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff; von dieser rührt nach aller Wahrscheinlichkeit die Constante 8.4 her, und die Variation

[1]) Diese Berichte X, 1414.
[2]) Diese Berichte X, 1408.
[3]) Diese Berichte IX, 1581.

der Resultate mit der Concentration entspringt also, wenn diese Hypothese richtig ist, aus rein chemischen Ursachen.

Verbindungen, deren Molekularrotation durch ein Multiplum der Constante 8.4 ausgedrückt wird, bieten einfachere Verhältnisse dar. So hat Landolt [1]) für Campher, $C_{10}H_{16}O_1$, das „wahre Drehungsvermögen" zu +55.4 bestimmt, woraus man gleich die Molekularrotation als ein Multiplum von 8.4 findet. Es ist nämlich:

$$\frac{m \,.\, A_D}{100} = \frac{152 \,.\, 55.4}{100} = 84.2 = 10 \,.\, 8.42.$$

Ueber andere Lösungsmittel als Wasser, Säuren und Alkohol liegen verhältnissmässig wenige und zerstreut Bestimmungen vor. Eine Ausnahme machen jedoch Hesse's [2]) Bestimmungen des Drehungsvermögens der Opiumalkaloide (meistens in 2procentigen Chloroformlösungen), woraus eine ähnliche Regelmässigkeit hervorgeht, wie wir oben gesehen haben, nur dass die Resultate natürlich bei dieser Concentration dem einfachen Gesetze weniger genau folgen. Man findet nämlich:

	m	$(\alpha)_D$	$\frac{m \,.\, (\alpha)_D}{100}$	
Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$	343	+ 13.5	+ 46.3	= 2 . 6 . 3.86
Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$	357	+ 56	+200	= 9 . 6 . 3.70
Codeinhydrat, $C_{18}H_{21}NO_3 \,.\, H_2O$	317	+111.5	+353	= 16 . 6 . 3.68
Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$	311	+229.5	+714	= 32 . 6 . 3.72
Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$	413	+207.5	+857	= 36 . 6 . 3.97.

Von den äusseren Umständen, welche das Gesetz der einfachen Beziehungen compliciren können, scheint somit der Einfluss der Concentration und der Natur des Lösungsmittels auf chemische Ursachen zurückgeführt werden zu können. Die Variationen, welche von verschiedener Temperatur oder von ungleicher Rotationsdispersion herrühren, sind nur selten von Bedeutung für die Anwendung des Gesetzes der einfachen Beziehungen in der Chemie.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium den 26. Januar 1881.

---

[1]) Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen p. 79.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 176, 189.

44. H. Hübner und Lellmann: Ueber einen Dijodpropylalkohol und einen Monojodallylalkohol.

In einem früheren Hefte dieser Berichte[1]) haben wir über zwei bei der Einwirkung von Jod auf Allylalkohol erhaltene Verbindungen eine vorläufige Mittheilung gebracht. Dem dort Gesagten haben wir jetzt noch Einiges hinzuzufügen.

Dijodpropylalkohol, $C_3H_5J_2OH$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist das Trocknen des käuflichen Allylalkoholes und die Verdünnung mit Chloroform, wie wir es früher angaben, überflüssig. Man erhält den Dijodpropylalkohol sehr glatt, wenn man zu 25 g gepulvertem Jod 10 g Allylalkohol unter stetem Umrühren hinzusetzt. Die Vereinigung geht unter Wärmeabgabe vor sich, und nach einiger Zeit wird die erst flüssige Masse krystallinisch. Den Ueberschuss des angewandten Allylalkoholes entfernt man durch Abpressen der Krystalle zwischen Fliesspapier. Man erhält diesen Dijodpropylalkohol in verfilzten Nadeln, welche sich an der Luft sofort braun färben; wäscht man dieselben mit sehr verdünnter Natronlauge, so werden sie farblos, nehmen jedoch bald in Folge einer Jodabscheidung die braune Farbe wieder an. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser; sie schmilzt bei 45° C unter Zersetzung. Die Krystalle zeigen bei gewöhnlicher Temperatur eine für einen festen Körper ausserordentliche Flüchtigkeit, die wohl durch eine langsame Zersetzung in Allylalkohol und Jod, bewirkt wird. Der Jodgehalt der Verbindung wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben etwas zu niedrig gefunden.

0.8943 g der Verbindung wurden in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zersetzt und lieferten 1.3338 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
J	81.41 pCt.	80.60 pCt.

Monojodallylalkohohol, $C_3H_4J.OH$.

Erwärmt man eine Lösung des Dijodpropylalkoholes in Chloroform bis zum beginnenden Sieden und lässt sie, nach der dadurch bewirkten theilweisen Verdampfung des Chloroforms erkalten, so bleibt eine braune, theerige Masse zurück, welche kleine harte Krystalle von Monojodallylalkohol enthält. Man entfernt die braune Massen durch wiederholtes Abpressen zwischen Fliesspapier löst die Krystalle in Eisessig und fällt den Jodallylalkohol aus dieser Lösung durch Wasser wieder aus. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt, und schliesslich

[1]) Diese Berichte XIII, 460.

die farblos gewordene Masse aus Alkohol oder Essig umkrystallisirt. Die Ausbeute ist eine unbefriedigende; aus 300 g Dijodpropylalkohol erhielten wir nur 20 g Jodallylalkohol. Es wurden daher mehrere Versuche angestellt, um eine bessere Ausbeute zu erzielen. Als Zersetzungsmittel wurden Binatriumcarbonat, Natriumhydroxyd in dünnen Lösungen und kochendes Wasser angewendet, allein die Ausbeute war in diesen Fällen noch kleiner. Nicht besser wirkte Bleihydroxyd auf die alkoholische Lösung von Dijodpropylalkohol ein. Die Flüssigkeit entfärbte sich nach kurzer Erwärmung und wurde sodann filtrirt und abgedampft; zurück blieb ein farbloses, schweres Oel, aus welchem sich einige Krystalle von Jodallylalkohol abschieden. Das Oel wurde von diesen abgegossen und der fractionirten Destillation unterworfen. Unter starker Zersetzung und Jodabscheidung ging zwischen 100° C und 150° C. eine bewegliche Flüssigkeit über. Diese wurde wieder destillirt; unter abermaliger Zersetzung gingen zwischen 80 und 100° einige Tropfen über, die bei nochmaliger Destillation zwischen 75 und 95° C. siedeten. Da eine Wiederholung dieses Versuches nicht weiter führte, wurde dieser Theil der Untersuchung aufgegeben.

Der Jodallylalkohol bildet bei langsamer Krystallisation dicke farblose Prismen, welche bei 160° C. schmelzen; er ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser.

0.3790 g der Verbindung lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.2691 g Kohlendioxyd und 0.1047 Wasser.

I. 0.3405 g der Verbindung wurden in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zersetzt und lieferten 0.4342 g Jodsilber.

II. 0.3143 g lieferten bei derselben Behandlungsweise 0.4012 g Jodsilber.

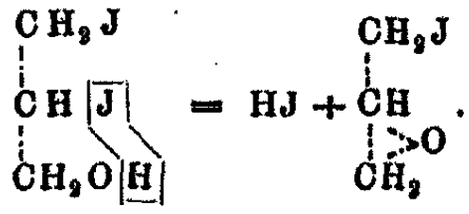
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	19.57	19.36 pCt.	
H	2.72	3.07 -	
O	8.69		
J	69.02	68.75	68.98 pCt.
	100.00		

Um die Natur dieser Verbindung festzustellen, wurde das Verhalten derselben gegen Benzoylchlorid und Essigsäure-Anhydrid untersucht.

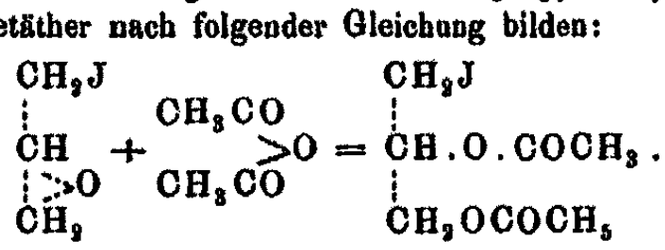
5 g Jodallylalkohol wurden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre 4 bis 5 Stunden lang auf 180° C. erhitzt. Nach der Abkühlung fanden sich im Rohre Krystalle vor, die von einer Flüssigkeit bedeckt waren. Die Untersuchung der Krystalle und der Flüssigkeit ergab, dass Jodallylalkohol und Benzoylchlorid nicht auf einander eingewirkt hatten. Bei der Wiederholung

des Versuches führte eine Erhitzung auf 190 bis 200° C. eine vollständige Verkohlung des Röhreninhaltes herbei. Ganz dieselben Beobachtungen wurden bei einer Behandlung der Jodverbindung mit Essigsäure-Anhydrid gemacht.

Da diese Verbindung mit Benzoylchlorid keine Umsetzung gab, so lag der Gedanke nahe, dass hier kein Alkohol vorläge, sondern ein nach folgender Gleichung gebildetes Jodpropylenoxyd (Epijodhydrin):

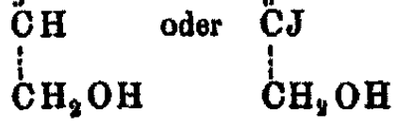


Allein dieser Annahme wiederspricht der Umstand, dass Essigsäureanhydrid bei starker Erhitzung im verschlossenen Rohr nicht auf die fragliche Verbindung einwirkt. Ein Jodpropylenoxyd würde aber einen Diacetäther nach folgender Gleichung bilden:



Sollte diese Verbindung ein Jodpropylenoxyd sein, so müsste sie verschieden sein von Reboul's [1]) Epijodhydrin, welches durch Umsetzung von Jodkalium mit Epichlorhydrin erhalten worden ist. Dasselbe bildet eine zwischen 160° C. und 180° C. siedende Flüssigkeit, während die von uns als Alkohol angesprochene Verbindung bei 160° C. schmilzt.

Unsere Verbindung muss also nach den vorliegenden Versuchen als Alkohol betrachtet werden. Welche der beiden Formeln



diesem Monojodallylalkohol aber zukommt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Göttingen, im Januar 1881.

[1]) Ann. chim. phys. [3] LX, 5.

45. H. Hübner: Ueber die Formeln der Maleïn- und Fumarsäure.

In neuerer Zeit findet sich wiederholt die Annahme, ich hielte die Formel $\begin{matrix}\text{---}\,CH\,.\,COOH\\ \vdots\\ \text{---}\,CH\,.\,COOH\end{matrix}$ für die Maleïnsäure aufrecht. Diese Behauptung ist wahrscheinlich veranlasst durch die Bemerkung meines Freundes Fittig (Ann. d. Chem. 188, 100 (1877)) im ersten Theil seiner ausgezeichneten Abhandlung über ungesättigte Säuren.

Ich habe aber nur festgestellt, dass die Verschiedenheit der Fumar- und Maleïnsäure nicht auf einem verschiedenen Molekulargewicht dieser Säuren beruht. Die Gleichheit des Molekulargewichts nachzuweisen war zunächst der wichtigste Punkt für die Entwickelung der Formeln dieser Verbindungen. Nach Feststellung der Gleichheit des Molekulargewichts ergab sich bei der Einfachheit der Zusammensetzung und aus dem chemischen Verhalten der Säuren, als sehr wahrscheinlich, dass wenigstens die eine Säure ungesättigten Kohlenstoff enthalte. Zur Kennzeichnung dieses Standpunktes habe ich in der Zeitschrift für Chemie 1871, 712 zwei Formeln angeführt, von welchen die ungesättigte, die mir damals nicht unwahrscheinlich erschien, als die jetzt noch von mir vertretene angeführt wird. Aus folgenden wenig bekannten Veröffentlichungen geht aber hervor, dass diese Annahme nicht richtig ist.

Im Tageblatt der 45. Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte in Leipzig, S. 121, wird über einen Vortrag von mir das Nachfolgende berichtet:

„Von den möglichen gesättigten und ungesättigten Formeln für diese Säuren, bei Berücksichtigung der Entstehung von isomeren Bibrombernsteinsäuren aus diesen Säuren werden daher nur die Formeln

$\begin{matrix}CH\,.\,COOH\\ \vdots\\ CH\,.\,COOH\end{matrix}$ und $\begin{matrix}\equiv C\,.\,COOH\\ |\\ CH_2\,.\,COOH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}\text{---}CH\,.\,COOH\\ |\\ \text{---}CH\,.\,COOH\end{matrix}$ und $\begin{matrix}\equiv C\,.\,COOH\\ |\\ CH_2\,.\,COOH\end{matrix}$

zulässig bleiben.

Durch diese Untersuchung würde daher das Vorhandensein neuer ungesättigter Verbindungen nachgewiesen sein.“

Dieselbe Ansicht, also ein Zurückgehen auf die ersten Formeln von Kekulé, ist ferner in der von mir veranlassten Dissertation von August Müller, Göttingen 1875 ausgesprochen worden.

Ich gab dieselben Formeln wie später Fittig, hielt nur die Möglichkeit offen, dass beide Säuren ungesättigt sein könnten, da ich alle Möglichkeiten berücksichtigen wollte. Auf die Formeln legte ich überhaupt gar keinen Werth, sondern bemühte mich allein nachzuweisen, dass neben dem Kohlenoxyd noch andre Verbindungen mit ungesättigtem Kohlenstoff vorhanden sind.

46. F. König: Ueber Gährung der Weinsäure.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Die Produkte, welche die Weinsäure unter dem Einfluss von Fermenten liefert, sind bis jetzt nur wenig Gegenstand eingehenderen Studiums gewesen. Es ist allbekannt, dass in Lösungen von Weinsäure und weinsauren Salzen sehr leicht Schimmelpilze sich ansiedeln, und dass die Weinsäure durch dieselben nach und nach unter Kohlensäurebildung zerstört wird. Neubauer (Annalen der Oenologie) hat über das Verhalten des Weinsteins in Lösung gegen Schimmelpilze mehrere Versuche angestellt und fand, dass mit der Entwicklung der Pilzflocken der Weinsteingehalt der Lösung abnimmt und zuletzt ganz verschwindet, so dass nur kohlensaures Kali zurückbleibt; er fand ferner, dass bei Luftabschluss die Vegetation der Schimmelpilze und damit die Zersetzung des Weinsteins nur äusserst langsam fortschreitet. Bersch (die Krankheiten des Weins) will als intermediäres Glied der Zersetzung Essigsäure aufgefunden haben und hält den Pilz (Penicillium), der in Weinsäurelösungen wuchert, für das Ferment des Umschlagens der Weine. Als eigentlicher Gährungsprozess ist ferner die von Noellner zuerst beobachtete Zersetzung des rohen weinsauren Kalkes zu erwähnen, der noch 20 pCt. hefiger Theile enthält. Wird derselbe mit einer hinreichenden Menge Wasser bei Sommertemperatur sich selbst überlassen, so tritt Gährung unter Kohlensäureentwicklung ein, und es bildet sich das Kalksalz der sogenannten Pseudoessigsäure oder Butteressigsäure (offenbar ein Gemenge). Reiner Weinstein soll dagegen nur Essigsäure geben.

Pasteur fand ferner, dass gewöhnliches Ammoniumtartrat mit Proteïnsubstanzen leicht unter Gährung zersetzt wird; während von traubensaurem Ammon die linksdrehende Weinsäure unangegriffen bleibt. Ueber die Produkte der Zersetzung ist nichts angegeben.

Eine verdünnte Lösung von weinsaurem Ammon, mit geringen Mengen Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat und Chlorcalcium bildet ein treffliches Medium zur Züchtung von Bakterien. Versetzt man eine solche Lösung mit einem Tröpfchen faulender Flüssigkeit, und setzt sie darauf einer Temperatur von 30 — 35° C. aus, so wimmelt die Flüssigkeit nach wenigen Tagen von Bakterien. Die Weinsäure wird dabei zersetzt, aber bis jetzt war über die dabei entstehenden Produkte nichts veröffentlicht. Da die Zersetzungen der Weinsäure durch den Einfluss niederer Organismen für das Studium gewisser Weinkrankheiten von hoher Wichtigkeit sind, und die über diesen Gegenstand bis jetzt veröffentlichten Abhandlungen häufige Widersprüche enthalten, so machte ich es mir zur Aufgabe, hierüber eingehende Studien zu machen, die zwar noch nicht beendigt sind, aber doch bis

jetzt Resultate geliefert haben, die für die Chemie von Interesse sein können, weshalb ich auch nicht mehr zögere, sie zu veröffentlichen.

Ich bereitete eine Lösung von 10 g Weinsäure, neutralisirte genau mit Ammoniak und verdünnte dieselbe unter Zusatz von 1 g Kaliumphosphat, 0.2 g Magnesiumsulfat und 0.2 g Chlorcalcium auf ein Liter. Dieselbe sollte zunächst zur Züchtung von Bakterien dienen; allein auch ohne jeden Zusatz faulender Flüssigkeit u. dgl. trübte sie sich schon nach 2 Tagen, und mit dem Mikroskop unterschied ich darin zahllose Bakterien von Stäbchenform, die unter einander gleich waren und in Gestalt und Grösse mit dem Bacterium Termo übereinstimmten. Sie zeigten lebhafte Bewegung und ihre Vermehrung war derartig, dass schon nach 5 bis 6 Tagen die ganze Flüssigkeit verdünnter Milch glich und sich auf dem Boden des Kolbens ein hefeartiger Absatz gebildet hatte. Die Temperatur des Lokales betrug etwa 15° C. Ich löste hierauf eine grössere Menge, 300 g Weinsäure, in Wasser, neutralisirte mit Ammoniak und verdünnte unter Zusatz von nur 10 g Kaliumphosphat, 2 g Magnesiumsulfat und 2 g Chlorcalcium auf etwa 30 L. Die Lösung wurde mit einigen Kubikcentimentern der beschriebenen Bakterienflüssigkeit versetzt, und bei mittlerer Temperatur (15°) in einem zu $\frac{3}{4}$ gefüllten Ballon sich selbst überlassen. Schon nach 30 Stunden war die Flüssigkeit undurchsichtig geworden, und die Oberfläche derselben bedeckte sich mit einer Bakterienhaut. Nach $1\frac{1}{2}$ Monaten konnte keine Weinsäure in der Flüssigkeit mehr nachgewiesen werden. Auf dem Boden hatte sich ein grauer, hefeähnlicher Schlamm abgesetzt, der aus theils lebenden, theils todten Bakterien, nebst deren Dauersporen bestand. Die Flüssigkeit war trüb, nicht filtrirbar, und von schwachem, eigenthümlichen Fäulnissgeruch. Sie wurde vom Bodenschlamm abgehoben und vorsichtig verdampft. Der verhältnissmässig geringe Rückstand wurde in Wasser gelöst und auf dem Wasserbad mit heisser Barytlösung so lange versetzt, bis eine bleibende alkalische Reaktion eingetreten war. Hierbei entwickelte sich viel Ammoniak. Sobald der Geruch des letzteren verschwunden war, wurde die Masse noch heiss mit einer, der angewandten Barytmenge genau entsprechenden Quantität verdünnter Schwefelsäure versetzt; hierauf wurde filtrirt und das gefällte Baryumsulfat ausgewaschen, welches nur Spuren organischer, stickstoffhaltender Substanzen zurückhielt.

Die stark sauer reagirende und riechende Flüssigkeit wurde destillirt und der Destillationsrückstand schliesslich auf dem Wasserbad weiter concentrirt. Nach dem Erkalten bildeten sich darin reichlich Krystalle, die durch Lösen in Alkohol, Verdampfen und nachheriges Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurden.

Die nunmehr rein weissen Krystalle gehörten dem monoklinometrischen System an, verdampften auf Platinblech erhitzt, ohne Rückstand zu lassen, in stechenden, zum Husten reizenden Nebeln. In Wasser lösten sie sich nicht sehr reichlich auf, und besassen einen säuerlichen Geschmack. Hierin, sowie in allen Reaktionen stimmten sie mit der Bernsteinsäure überein, und die Identität wurde durch eine Elementaranalyse sowie durch eine Verbrennung des daraus dargestellten Natronsalzes festgestellt.

Die Mutterlauge der Bernsteinsäurekrystalle gab beim Verdampfen noch eine kleine Menge derselben, mit Kali- und Magnesiasalzen gemischt; zuletzt blieb ein brauner Syrup, dessen Menge jedoch nur gering war, und der über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse eintrocknete, welche mit Natronkalk erhitzt, reichlich Ammoniak entwickelte und somit die durch den Lebensprozess der Bakterien entstandenen stickstoffhaltigen organischen Körper enthielt. Beim Verbrennen des Syrups hinterblieb viel Asche, zum grossen Theil aus Chlorcalcium bestehend.

Die von der Bernsteinsäure abdestillirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und verdampft, der trockene Rückstand mit einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit Silberoxyd in der Wärme gesättigt, wobei sich eine ziemliche Menge metallisches Silber absetzte. Dies, sowie der Umstand, dass einige Tropfen des Destillates mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, reichlich Kohlenoxyd entwickelten, liess die Gegenwart von Ameisensäure erkennen. Die heiss filtrirte Silberlösung setzte beim Erkalten die charakterisch gestalteten Krystalle von Silberacetat ab, die bei der Analyse auch genau den Silbergehalt jenes Salzes zeigten. Die Mutterlauge gab beim vorsichtigen Verdampfen bis zuletzt essigsaures Silber, ohne jede Beimengung von Silbersalzen höherer Säuren.

Die Quantität der beschriebenen Gährungsprodukte war verhältnissmässig gering. Aus obigen 300 g Weinsäure resultirten nur etwa 25 g reine Bernsteinsäure und 20 g Natronsalze flüchtiger Säuren.

Da die Luft bei der Gährung Zutritt hatte und die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Bakterienhaut bedeckt war, so lag die Vermuthung nahe, dass ein grosser Theil der Weinsäure durch den Einfluss der auf der Oberfläche massenhaft angesammelten Bakterien geradezu in Kohlendioxyd und Wasser verwandelt worden sei, ähnlich wie der Alkohol durch den Kahnpilz an der Luft im Wein nach und nach vollständig verbrannt wird.

Um dies zu erfahren, löste ich 300 g Weinsäure in Wasser und stellte damit dieselbe Flüssigkeit, wie im vorigen Versuche dar, welche jedoch in einen 30 L fassenden Glasballon gebracht wurde, so dass derselbe bis zum Halse gefüllt war. Er wurde mit einem Kautschuk-

stöpsel verschlossen, in dessen Bohrung eine Gasentwicklungsröhre angebracht war, deren anderes Ende in eine Quecksilberwanne mündete. Die Trübung trat wie bei den vorigen Versuchen ein und es begann eine schwache Gasentwickelung, die, immer schwächer werdend, etwa 3 Wochen anhielt.

Die Temperatur war während dieses Versuches bedeutend höher, etwa 25° C. im Durchschnitt. Das über Quecksilber aufgefangene Gas bestand zum grossen Theil aus Kohlensäure, deren Menge darin relativ stets zunahm. Der von Kalilauge unabsorbirt gebliebene Rest gab sich als reines Stickstoffgas zu erkennen. Jedoch war seine Menge so gering, dass ich sicher vermuthe, es entstamme der in der Flüssigkeit aufgelöst gewesenen Luft, deren Sauerstoff durch die Bakterienentwicklung verzehrt wurde. Auch die Kohlensäuremenge, im Ganzen etwa 5 Liter, war im Vergleich mit der Menge der angewandten Weinsäure sehr gering. Nach 7 Wochen wurde die Gährung als beendet angesehen. Die Flüssigkeit, welche eine grosse Menge Ammoniumcarbonat aufgelöst enthielt, wurde wie im vorigen Versuch behandelt. Die Ausbeute an Produkten war fast noch geringer, und es resultirte kaum ein Gramm Bernsteinsäure, dagegen mehr jener amorphen, stickstoffhaltigen Masse und relativ etwas mehr Essigsäure und Ameisensäure. Die letztere, in das wenig lösliche Bleisalz übergeführt, gab etwa 12 g desselben.

Ein dritter Versuch wurde ebenfalls bei Abschluss der Luft, aber bei niederer Temperatur und in concentrirterer Lösung angestellt. Es wurden in einem Ballon von 30 Liter Capacität 1200 g Weinsäure in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt, mit Nährsalzen und Bakterienflüssigkeit aus dem vorhergehenden Versuch versetzt, und der Ballon bis zum Halse damit angefüllt. Die Temperatur des Lokales betrug etwa 15° C. Nach 7 Wochen war alle Weinsäure verschwunden. Die Flüssigkeit gab beim Abdampfen und weiterem Behandeln reichliche Mengen von Bernsteinsäure (140 g), ferner Essigsäure (90 g trockenes Natronsalz), aber keine Spur Ameisensäure.

Diese auffallenden Verschiedenheiten in der relativen Menge der Produkte kann nicht wohl der Thätigkeit verschiedener Fermente zugeschrieben werden, denn unter dem Mikroskop zeigten die Bakterien stets dieselbe Länge, dieselbe Form und dieselbe charakteristische Bewegung[1]).

Auch wurde stets das Ferment aus dem vorhergehenden Versuch zur Einsaat in die neue Flüssigkeit verwendet, und gerade der mittlere Versuch wich in seinen Resultaten am meisten von den beiden anderen

[1]) Freilich lässt sich bei der Kleinheit der Bakterien und der Unmöglichkeit, selbst bei den stärksten Vergrösserungen nähere Details bei ihnen zu unterscheiden, nicht mit absoluter Gewissheit behaupten, dass bei den beschriebenen Gährungen nur eine Species thätig war.

ab. Ich glaube eher, dass Temperatur und Concentration einen grossen Einfluss auf die Menge der Produkte, vor allen der Bernsteinsäure ausübt. Es scheint, dass bei niedrigerer Temperatur und grösserer Concentration dieses Produkt in grösster Menge entsteht. Ich setze die Versuche fort, um zu ermitteln, ob etwa auch andere flüchtige Produkte, ausser Ammoniumcarbonat, entstehen, sowie auch, um zu erfahren, ob sich diese Gährungsart etwa zur vortheilhaften Darstellung der Bernsteinsäure eignet.

Gährung des weinsauren Kalkes.

Die Bernsteinsäure, das Hauptprodukt der Gährung des äpfelsauren Kalkes wurde bisher bei den wenigen studirten Gährungsprozessen der so nahe verwandten Weinsäure nicht aufgefunden. Daher schien es mir von Interesse, das Verhalten anderer weinsaurer Salze gegen Bakterien zu ermitteln. Roher weinsaurer Kalk soll die sogenannte Butteressigsäure, Weinstein nur Essigsäure liefern. Es scheint daher die Art der Basis sehr starken Einfluss auf die Gährung der mit ihr verbundenen Weinsäure auszuüben. Dies hat sich bei meinen Versuchen bestätigt.

100 g Weinsäure wurden mit Ammoniak neutralisirt, mit reinem Chlorcalcium gefällt und der ausgewaschene, reine weinsaure Kalk mit 2 Liter Wasser, 2 g weinsaurem Ammon und den anderen Nährsalzen in geringen Mengen versetzt. Die Einsaat der Bakterien geschah durch einige Tropfen fermentirender Ammoniumtartratlösung. Es fand bei 20—25° C. geringe Kohlensäureentwickelung statt, die etwa 2 Monate fortdauerte. Schliesslich wurde die Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besass, vom weissen Bodensatz abgehoben und destillirt. Das Destillat wurde wiederholt über Pottasche rektificirt, jedoch konnte kein flüchtiges Produkt erhalten werden, obgleich die Destillate einen deutlichen Geruch nach Gerberlohe besassen. Auch die Pottascherückstände enthielten keinen organischen Körper. Der Rückstand der ersten Destillation wurde zur Trockne verdampft und mit concentrirter Salzsäure destillirt. Das Destillat wurde durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd von der Salzsäure befreit und mit Natriumcarbonat neutralisirt. Die Menge der nach dem Verdampfen zurückbleibenden trockenen Natronsalze war sehr beträchtlich, und betrug etwa 50 g, also die Hälfte vom Gewicht der angewandten Weinsäure. Durch Silberlösung oder Erhitzen mit Schwefelsäure konnte im Rückstand leicht Ameisensäure nachgewiesen werden.

Die flüchtigen Säuren im Rückstande wurden durch Destillation der Natronsalze mit Alkohol und Schwefelsäure in die entsprechenden

Aethylester übergeführt, und die letzteren nach den gewöhnlichen Regeln gereinigt. Bei der Destillation der reinen, trockenen Ester begann das Sieden bei etwa 60° C. und zwischen dieser Temperatur und 70° ging etwa $\frac{1}{5}$ über. Dann stieg der Siedepunkt sehr langsam, und als er 80° erreicht hatte, waren über drei Viertel übergegangen. Nun stieg der Siedepunkt rasch, und bei 105° war nur noch ein geringer Rückstand im Destillationsgefäss. Derselbe zeigte den Geruch nach Butteräther, und gab beim Verseifen, Zersetzen der Seife mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether u. s. w., in Wasser theils lösliche, theils schwer lösliche, ölförmige Säuren. Eine genaue Untersuchung derselben war wegen der geringen Menge nicht möglich, wahrscheinlich bestanden sie aus Buttersäure mit kleinen Mengen höherer Fettsäuren.

Aus der zuerst übergegangenen Portion konnte Ameisenäther gewonnen werden. Der zwischen 70° und 80° übergegangene Antheil bestand zum grössten Theil aus Essigäther mit etwas Alkohol, die dritte Fraktion dagegen enthielt neben Essigäther und Alkohol Propionsäureäther (Siedep. 100°). Das daraus durch Verseifen und Fällen mit Silberlösung erhaltene Salz zeigte den Silbergehalt des propionsauren Silbers.

Der bei der Gährung des weinsauren Kalkes gebildete weisse Bodensatz enthielt sehr viel Kalkcarbonat. Er wurde der bei der Destillation der flüchtigen Säuren zurückbleibenden salzsauren Lösung hinzugefügt, worauf dieselbe auf dem Wasserbad weiter concentrirt und mit einer dem ursprünglich angewandten weinsauren Kalk entsprechenden Menge Schwefelsäure zersetzt wurde. Nach völligem Verjagen der Salzsäure und Eintrocknen wurde die zerriebene Masse mit heissem, verdünnten Weingeist ausgezogen. Der zurückbleibende Gyps enthielt keine organischen Substanzen mehr. Die weingeistige Lösung hinterliess nach dem Verdampfen einen braunen Syrup, in welchem sich nach dem Erkalten Krystalle bildeten, die theils aus unorganischen Salzen, theils aus unzersetzter Weinsäure bestanden, während die geringe Menge syrupartiger Masse reich an stickstoffhaltigen Körpern war; Bernsteinsäure konnte nicht aufgefunden werden.

Die Produkte der Bakteriengährung des weinsauren Kalkes sind also wesentlich verschieden von denen des Ammoniumtartrates. Mit Kalk verbunden liefert die Weinsäure als Hauptprodukte Essigsäure, neben Kohlensäure, Propionsäure und geringen Mengen höherer Säuren und keine Bernsteinsäure, während die letztere neben Kohlensäure das Hauptprodukt der Ammoniumtartratgährung ist, bei welcher ausserdem nur Essigsäure, mit oder ohne Ameisensäure, jedoch keine höheren Säuren entstehen.

Formeln für die Zersetzungen lassen sich vorerst nicht aufstellen, und ich behalte mir zu diesem Zweck die Verfolgung jener interessanten Gährungsprocesse vor.

Asti, Oenologische Versuchsstation, im November 1880.

---

47. W. Müller-Erzbach: Die Volumverhältnisse bei der Bildung und Umsetzung von Sauerstoffsalzen im Vergleich mit den dabei entwickelten Wärmemengen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Nachdem ich in mehreren Abhandlungen [1]) Beweise dafür gebracht hatte, dass bei ähnlich constituirten starren Körpern derjenige die Bestandtheile fester gebunden hält, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattfand und dass die chemischen Umsetzungen stets von einer Verringerung des Gesammtvolums der sich zersetzenden Stoffe begleitet sind, konnte ich diese Sätze unter bestimmten Einschränkungen auch an einer grösseren Zahl von Flüssigkeiten nachweisen. Die grösste Schwierigkeit verursachte in vielen Fällen die Bestimmung der relativen Grösse der chemischen Verwandtschaft und in Folge davon konnte oft eine bestimmte Entscheidung nicht getroffen werden. Aus den in den letzten Jahren zahlreich publicirten Versuchen über die bei den chemischen Verbindungen stattfindenden Wärmetönungen habe ich nun Material gesammelt, um die Volumveränderungen mit denselben zu vergleichen. Ein absolutes Mass für die Verwandtschaft können die freiwerdenden Wärmemengen zwar nicht abgeben [2]), aber sie sind als erster Anhalt dafür von hervorragender Wichtigkeit. Es ist deshalb nachstehend zunächst die bei der Bildung einiger Sauerstoffsalze beobachtete Volumveränderung mit der gefundenen Bildungswärme zusammengestellt, und es ist kein Fall ausgeschlossen, für welchen die geeigneten Angaben gefunden wurden. Die Zahlen für die Bildungswärme sind dem Essai de mécanique chimique von Berthelot I, 389 entnommen und die Reihenfolge der Salze ist nach steigenden Werthen der Bildungswärmen bestimmt. Was als Mehrbetrag der Bildungswärme bei den verschiedenen Gruppirungen bezeichnet ist, ergiebt sich einfach aus dem Unterschied in der Bildungswärme der Salze.

---

[1]) U. a. Pogg. Ann. 139, p. 299, 154, p. 206 u. Programm der Hauptschule in Bremen 1879.

[2]) Diese Berichte XIII, 1659.

Formel nach der ersten Gruppirung	Gesammtvolumen nach derselben	Formel nach der zweiten Gruppirung	Gesammtvolumen nach derselben	Mehrbetrag der Bildungswärme nach der zweiten Gruppirung
$Ag_2N_2O_6 + Pb$	78.2 + 18.1 = 96.3	$PbN_2O_6 + Ag_2$	75.2 + 20.6 = 95.8	48.2
$PbN_2O_6 + Ca$	75.2 + 25.3 = 100.5	$CaN_2O_6 + Pb$	73.2 + 18.1 = 91.3 65.4 + 18.1 = 83.5	96.8
$CaN_2O_6 + Sr$	73.2 + 34.5 = 107.2 65.6 + 34.5 = 100.1	$SrN_2O_6 + Ca$	74.0 + 25.3 = 99.3 71.4 + 25.3 = 96.7	17.2
$SrN_2O_6 + Na_2$	74.0 + 47.3 = 121.3 71.4 + 47.3 = 118.7	$Na_2N_2O_6 + Sr$	76.2 + 34.5 = 110.7	1.6
$Na_2N_2O_6 + K_2$	76.2 + 90.5 = 166.7	$K_2N_2O_6 + Na_2$	97 + 47.3 = 144.3	16.2
$Ag_2SO_4 + Cu$	57.8 + 7.1 = 64.9	$CuSO_4 + Ag_2$	43.9 + 20.6 = 64.5 44.6 + 20.6 = 65.2	17.8
$CuSO_4 + Zn$	44.6 + 9.4 = 54.0 43.9 + 9.4 = 53.3	$ZnSO_4 + Cu$	47.4 + 7.1 = 54.5	30.8
$ZnSO_4 + Mg$	47.4 + 13.8 = 61.2	$MgSO_4 + Zn$	45.5 + 9.4 = 54.9	66.8
$MgSO_4 + Pb$	45.5 + 18.1 = 63.6	$PSO_4 + Mg$	48.1 + 13.8 = 61.9	−87.2
$PbSO_4 + Ca$	48.1 + 25.3 = 73.4	$CaSO_4 + Pb$	48.0 + 13.8 = 61.8 45.9 + 13.8 = 59.7	106
$CaSO_4 + Sr$	48.0 + 34.5 = 82.5 45.9 + 34.5 = 80.4	$SrSO_4 + Ca$	46.7 + 25.3 = 72.0	9.4
$SrSO_4 + Na_2$	46.7 + 47.3 = 94.0	$Na_2SO_4 + Sr$	53.6 + 34.5 = 88.1	−3
$Na_2SO_4 + K_2$	53.6 + 90.5 = 144.1	$K_2SO_4 + Na_2$	65.4 + 47.3 = 112.7	15.8

Formel nach der ersten Gruppirung	Gesammtvolumen nach derselben	Formel nach der zweiten Gruppirung	Gesammtvolumen nach derselben	Mehrbetrag der Bildungswärme nach der zweiten Gruppirung
$Ag_2CO_3 + Zn$	45.2 + 9.4 = 54.6	$ZnCO_3 + Ag_2$	28.0 + 20.6 = 48.6	73.8
$ZnCO_3 + Mg$	28.0 + 13.8 = 41.8	$MgCO_3 + Zn$	27.6 + 9.4 = 37.0	73.2
$MgCO_3 + Ca$	27.6 + 25.3 = 52.9	$CaCO_3 + Mg$	37.0 + 13.8 = 50.8 34.5 + 13.8 = 48.3	1.8
$CaCO_3 + Sr$	37.0 + 34.5 = 71.5	$SrCO_3 + Ca$	41.0 + 25.3 = 66.3	9.6
$SrCO_3 + Na_2$	41.0 + 47.3 = 88.3	$Na_2CO_3 + Sr$	42.4 + 34.5 = 76.9 46.1 + 34.5 = 80.6	−9.2
$Na_2CO_3 + K_2$	42.4 + 90.5 = 132.9 46.1 + 90.5 = 136.6	$K_2CO_3 + Na_2$	61.0 + 47.3 = 108.3 62.0 + 47.3 = 109.3	16.2

Die Reihe der salpetersauren Salze enthält 6 Glieder, aber trotz der beträchtlichen und durch Doppelangaben hervorgehobenen Abweichungen der nach verschiedenen Autoren berechneten Volume kommt kein einziger Fall vor, in dem nicht mit der Volumverminderung zugleich eine Wärmeentwickelung beobachtet wäre. Denkt man sich den Complex N_2O_6 vom Silber bis zum Kalium mit allen angegebenen Metallen in der bezeichneten Folge verbunden, so verursacht jede neue Verbindung ein neues Austreten von Wärme. 15 Fälle verschiedener Combination sind möglich und keiner derselben weicht von der genannten Regel ab.

Die in Wasser leichter löslichen schwefelsauren Salze zeigen ebenfalls keine Abweichung, wenn man von den innerhalb der namentlich für die Volume bedeutenden Versuchsfehler liegenden absieht, das schwerer lösliche Strontiumsalz dagegen weicht ein wenig, das noch schwerer lösliche Bleisalz bedeutend ab. Dem gegenüber ist zu beachten, dass für beide Salze die Bildungswärmen in einer von den für die übrigen angewandten verschiedenen Weise bestimmt sind. Für das Strontiumsalz ist die Verdünnung bei den Versuchen von J. Thomsen eine beträchtlich grössere gewesen und beim Bleisalz addirt sich sogar zu der Neutralisationswärme ein Theil der Präcipitationswärme. Diese Fälle sind deshalb nach der Grösse der Bildungswärme nicht ohne Weiteres entschieden. Die 9 schwefelsauren Salze lassen im Ganzen 36 verschiedenartige Combinationen zu, von denselben bleiben demnach 3: Blei gegen Magnesium und Zink sowie Strontium gegen Natrium unentschieden, alle übrigen zeigen die grössere Wärmeentwickelung da, wo das Volum der Gesammtmasse ein geringeres ist.

Die kohlensauren Salze zeigen eine Ausnahme für Strontium und Natrium, also ebenfalls beim Vergleich einer schwer löslichen mit einer leicht löslichen Verbindung, deren Neutralisationswärmen verschiedenartig bestimmt sind. Bei den übrigen 20 Combinationen der siebengliedrigen Gruppe ist für das kleinere Volum jedesmal die grössere Bildungswärme gefunden.

Von den sich gegenseitig zersetzenden Verbindungen, deren Volumverminderung durch den chemischen Prozess früher von mir nachgewiesen wurde [1]), ist für einen Theil nach vorliegenden Angaben die Bildungswärme vor und nach der Umsetzung zu berechnen und es liessen sich daher auch hier die beiden Grössen Kontraktion und Wärmeentwickelung vergleichen. Die Wärmemengen sind, wie vor-

[1]) Pogg. Ann. 154, 204.

Nummer der Umsetzung	Volume vorher A	Volume nachher B	Differenz A—B	Bildungswärmen vorher C	Bildungswärmen nachher D	Differenz D—C
1	46.7 + 61 = 107.7	41 + 65.4 = 106.4	1.3	329.4 + 277.8 = 607.2	278.8 + 342.2 = 621.0	13.8
2	24.2 + 42.8 = 67	40 + 18.1 = 58.1	8.9	50.3 + 45.7 = 96	116.5 = 116.5	20.5
3	52.2 + 72.6 = 124.8	38.3 + 79.8 = 118.1	6.7	94.6 + 150.9 = 245.5	105.6 + >150.9 = 256.5	>11
4	12.4 + 42.8 = 55.2	40 + 7.1 = 47.1	8.1	37.2 + 45.7 = 82.9	116.5 = 116.5	33.6
5	30.95 + 128.4 = 159.3	120 + 14.1 = 134.1	25.2	191 + 137.1 = 328.1	349.5 = 349.5	21.4
6	57 + 128.4 = 185.4	120 + 43.2 = 163.2	22.2	39.6 + 137.1 = 176.7	349.5 = 349.5	172.8
7	49.3 + 52.2 = 101.5	38.3 + 50.6 = 88.9	12.6	100.4 + 94.6 = 195	105.6 + 89.3 = 194.9	—0.1
8	53.7 + 52.2 = 105.9	38.3 + 53.5 = 91.8	14.1	85.4 + 94.6 = 180	105.6 + 128.4 = 234	54

her, nach 1000 Wärmeeinheiten gemessen. Die in Betracht kommenden Umsetzungen sind die folgenden:

1) $SrSO_4 + K_2CO_3 = SrCO_3 + K_2SO_4$, nach H. Rose;
2) $PbO + KCy = KCyO + Pb$, nach Liebig;
3) $KClO_3 + 3PbO = KCl + 3PbO_2$, nach Göbel, Liebig und Wöhler;
4) $CuO + KCy = KCyO + Cu$, nach Liebig;
5) $Fe_2O_3 + 3KCy = 3KCyO + Fe_2$, nach Fresenius;
6) $Bi_2O_3 + 3KCy = 3KCyO + Bi_2$, nach H. Rose;
7) $KBr + KClO_3 = KCl + KBrO_3$, nach Henry;
8) $KJ + KClO_3 = KCl + KJO_3$, nach Henry;

Die dazu gehörigen Volume und Wärmemengen sind vorstehend auf Seite 221 verzeichnet.

Die geringe Abweichung bei Nummer 7 liegt innerhalb der Versuchsfehler, es würde sich hier ein merkliches Plus ergeben, wenn nicht der Regel entgegen, dass Brom in seinem Verhalten und speciell auch nach den Verbindungswärmen sich zwischen Chlor und Jod stellt, für das bromsaure Kali eine Bildungswärme gefunden wäre, die unter der des chlorsauren und jodsauren Salzes steht. Man muss nach den vorliegenden Angaben den Fall als unentschieden ansehen. In allen anderen Fällen zeigt sich mit Bestimmtheit, dass die von den genannten Beobachtern festgestellten Umsetzungen sich nach dem Princip der grössten Wärmeentbindung vollziehen, es zeigt sich aber ebenso bestimmt, dass sie regelmässig von einer Kontraktion der Gesammtmasse begleitet sind. Dieser Satz wird von 75 der im Ganzen vorgelegten 80 Beispiele ohne weiteres bestätigt, während 5 Beispiele ihn unentschieden lassen, und so erfährt die auf anderem Wege früher ermittelte Beziehung zwischen Kontraktion und chemischer Verwandtschaft durch die Wärmeverhältnisse eine so vollständige Bestätigung, wie sie nur erwartet werden konnte. Wenn man daher die freiwerdende Wärme allgemein als ein Kennzeichen des chemischen Aktes hinstellen will, so erscheint dazu für feste Körper die Volumverringerung jedenfalls gleich berechtigt.

Für einige andere Gruppen von chemischen Verbindungen beabsichtige ich demnächst den gleichen Nachweis zu liefern.

Bremen, im Januar 1881.

48. P. Schoop: Sulfoterephtalsäure und einige Salze derselben.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 161, 2 findet sich gelegentlich einiger Versuche über synthetische Darstellung der Tricarbonsäuren des Benzols aus den Dicarbonsäuren eine kurze Notiz über Sulfoterephtalsäure. — Nach der dort angeführten Analyse hat das Baryumsalz der Sulfoterephtalsäure die Zusammensetzung $\left(C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba + 1\frac{1}{2}$ aq. Es erscheint nun sonderbar, dass ein Complex mit drei Säuregruppen nur einbasisch und nicht, wie a priori anzunehmen ist, dreibasisch sein soll. Da bis jetzt nur ein Salz der betreffenden Säure, das Baryumsalz dargestellt worden ist, so beschloss ich, noch einige weitere Salze der Säure zu untersuchen, um an diesen die Basicität derselben zu prüfen.

Nach Angabe des Hrn. Ascher wurde reine Terephtalsäure mit rauchender Schwefelsäure acht Stunden auf 180° C. in zugeschmolzenem Rohr erwärmt. Die Ausbeute an Sulfoterephtalsäure ist ziemlich gering; dieselbe kann einigermassen erhöht werden, wenn man nicht nur auf 180° C. sondern auf 250—260° C. erhitzt. Immerhin zeigt sich, dass nur sehr schwierig in die Terephtalsäure eine dritte Säuregruppe, die Sulfogruppe, eingeführt werden kann.

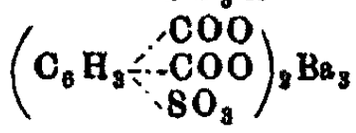
Ein anderer Weg, die Sulfoterephtalsäure auf leichtere Weise zu erhalten, lieferte kein günstiges Resultat. Cymol wurde mit schwach rauchender Schwefelsäure behandelt und die entstandene Cymolsulfosäure direkt mit Chromsäure oxydirt. Obschon die Oxydation sehr lebhaft vor sich ging, gelang es nicht, reine Säure aus dem Reaktionsprodukt zu isoliren.

Es wurden Portionen von je 10 g Terephtalsäure und 24 g fester Schwefelsäure (erhalten durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in reine concentrirte Schwefelsäure, bis das Volumen der letzteren auf das Doppelte gestiegen ist) 8—10 Stunden auf 250—250° C. im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ziemlicher Druck und Geruch nach schwefliger Säure. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich viel unveränderte Terephtalsäure (die Hälfte der angewandten Menge) abschied. Nach dem Filtriren wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, der Ueberschuss desselben durch Filtration entfernt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand ist das Baryumsalz der Sulfoterephtalsäure. Derselbe, bei 150° C. getrocknet, enthielt:

Gefunden

Ba 33.90 pCt.
Ba 34.67 -
Ba 34.77 -

Berechnet wurde für



Ba 21.85 pCt.

Ba 35.96 -

Ba 45.82 -

Die von den drei verschiedenen Präparaten erhaltenen Zahlen stimmen am ehesten zu einem einfachsauren Baryumsalz. Wie sich nachträglich herausstellte, enthielt der angewandte kohlensaure Baryt Spuren von Kochsalz, was die zu kleinen Procentzahlen verursachte.

Bei einer erneuten Darstellung des Baryumsalzes wurde die Anwendung von kohlensaurem Baryt umgangen und die rohe Sulfoterephtalsäure mit Barythydrat neutralisirt. Der Ueberschuss desselben wurde mit Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt. Das nun erhaltene Salz zeigte einen zu hohen Baryumgehalt für ein einfach saures Salz.

Gefunden wurde

Ba 38.00 pCt.

mit Alkohol aus der wässrigen Lösung gefälltes Salz

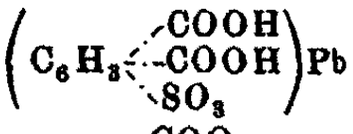
Ba 37.70 pCt.

Da das Baryumsalz sehr leicht löslich in kaltem und heissem Wasser, dagegen unlöslich in allen anderen Solventien, wie Alkohol, Holzgeist u. s. w. ist, konnte es nicht weiter gereinigt werden.

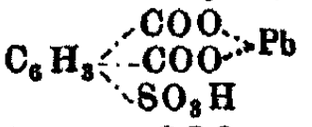
Es wurde nun das Bleisalz mittelst kohlensaurem Blei dargestellt und dieses sofort ganz rein erhalten.

0.3725 g Bleisalz lieferten
0.2504 g $PbSO_4$ oder 0.17106 g Blei, entsprechend 45.92 pCt. Blei.

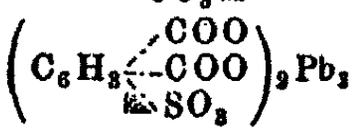
Berechnet wurde für



Pb 29.7 pCt.



Pb 45.90 -



Pb 56.10 -

Eine Wasserbestimmung ergab:

0.9408 g Bleisalz verloren beim Trocknen auf 150° C.

0.073 g Wasser, entsprechend 7.76 pCt. Wasser.

Berechnet für

$C_6H_3\langle^{COOH}_{COO}\rangle Pb + 2H_2O$ $\quad$ H_2O 7.40 pCt.

SO_3

Aus dem Bleisalz wurde durch Behandeln desselben mit Schwefelwasserstoff die freie Sulfoterephtalsäure erhalten. Dieselbe ist sehr hygroskopisch, so dass sie nicht wasserfrei erhalten werden konnte. Sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. — Durch Neutralisiren mit reinem Baryumcarbonat wurde das reine Baryumsalz erhalten.

0.4918 g Substanz ergaben beim Trocknen bei 150° C.

0.0332 g Wasser, ferner

0.2840 g $BaSO_4$ oder 0.16699 g Baryum, entsprechend

Ba 36.41 pCt.

H_2O 6.75 -

Berechnet wurde für $C_6H_3\langle^{COOC}_{COO}\rangle Ba + 1\frac{1}{2}$ aq.

SO_3

Ba 35.96 pCt.

H_2O 6.62 -

Das Silbersalz, erhalten durch Digeriren der freien Säure mit Silbercarbonat, bildet weisse Krusten, die sich am Licht leicht dunkel färben. Das Silbersalz ist wasserfrei.

0.2632 g Substanz lieferten

0.12644 g Silber oder 48.04 pCt. Silber.

0.2963 g Substanz ergaben

0.1867 g Chlorsilber, entsprechend 0.1405 g Silber oder 47.39 pCt. Silber.

Berechnet für

$C_6H_3\langle^{COOH}_{COOAg}$ $\quad$ Ag 46.96 pCt.

SO_3Hg

Das Calciumsalz, wie das Baryumsalz dargestellt, bildet ein weisses Pulver.

0.3203 g Substanz liefert beim Trocknen auf 150° C.

0.0236 g Wasser, ferner

0.157 g $CaSO_4$, gleich 0.04617 g Ca oder

Ca 15.5 pCt.

H_2O 7.4 -

Berechnet wurde für $C_6H_3\langle^{COOH}_{COO}{}^{}_{SO_3}\rangle Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$

Ca	14.1 pCt.
H_2O	8.68 „

Das Kupfersalz und Zinksalz bilden ebenfalls amorphe Krusten von schwach saurer Reaktion.

Endlich wurde noch das Amid der Sulfoterephtalsäure dargestellt, indem das Bleisalz in das Kaliumsalz übergeführt und dieses mit Phosphorpentachlorid behandelt wurde. Nach Verjagung der Phosphorchloride wurde die Reaktionsmasse in wässriges Ammoniak gegossen; das Amid ist unlöslich in Wasser.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurde das Amid in filzig vereinigten Nadeln erhalten, die über 300° C. schmelzen und sich dabei unter Schwarzfärbung zersetzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.2457 g Substanz,
25.5 ccm Stickstoff bei 15.5° C. und
728.0 mm Barometerstand, entsprechend
22.74 ccm Stickstoff bei 0° C. und 760 mm Druck oder
11.63 pCt. Stickstoff.

Berechnet wurde für

$C_6H_3\langle^{CONH_2}_{CONH_2}{}^{}_{SO_2H}$ N 11.47 pCt.

Berechnet für

$C_6H_3\langle^{CONH_2}_{CONH_2}{}^{}_{SO_2NH_2}$ N 17.28 pCt.

Fasst man sämmtliche Ergebnisse zusammen, so ergiebt sich, dass die Sulfoterephtalsäure eine zweibasische Säure ist.

Wir haben hier wieder eine Ausnahme von der gewöhnlichen Regel, die Basicität einer Säure einfach nach der Anzahl der in der Molekel derselben enthaltenen Säuregruppen anzunehmen, denn sonst müsste die Sulfoterephtalsäure sich als dreibasisch erweisen.

Die Salze derselben sind alle sehr leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in fast allen anderen Lösungsmitteln. Das Blei, Kupfer und Zinksalz reagiren sauer; das Silber, Baryum und Calciumsalz neutral.

Aus der wässrigen Lösung können die Salze mit Alkohol als gelatinöse Niederschläge ausgeschieden werden.

Wiewohl die Constitution der Säure bekannt ist, da die Sulfogruppe in derselben stets zur einen Carboxylgruppe Ortho-, zur andern

Meta- stehen muss, ist noch unentschieden, welche Constitution den Salzen zukömmt, d. h. ob die Basis eines Salzes an beide Carboxylgruppen oder an eine Carboxylgruppe und die Sulfogruppe gebunden ist.

Choindez (Ct. Bern), Schweiz.

---

49. A. Ladenburg: Zur Constitution des Tropins.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Wird Tropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor längere Zeit auf 140° erhitzt, so entsteht ein wohl charakterisirtes Derivat von der Formel $C_8H_{17}NJ_2$. Zur Darstellung desselben beschickt man jede Röhre mit 4 g Tropin, 14 g Jodwasserstoff und 1 g Phosphor und erhitzt so lange, bis der Phosphor fast verschwunden ist. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck und enthalten neben Phosphor eine hellgelbe Flüssigkeit, die mit Wasser mässig verdünnt und mit Natronlauge von der grössten Menge freier Säure befreit wird. Beim Stehen setzen sich dann ausgezeichnete Krystalle ab, die aus heissem Wasser in farblosen glänzenden Prismen erhalten werden. Nach 2maliger Krystallisation sind dieselben rein und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	$C_8H_{17}NJ$	$C_8H_{15}NJ_2$
C	25.2	24.98	25.18	25.33 pCt.
H	4.2	4.56	4.46	3.95 -
N	3.5	—	3.67	3.69 -
J	66.07	—	66.66	67.05 -

Die folgende Gleichung drückt wahrscheinlich diese Zersetzung aus:

$$2C_8H_{15}NO + 4HJ + 4P + 10H_2O = 2C_8H_{17}NJ_2 + 4PO_3H_3 + 4H_2.$$

Daneben verläuft übrigens noch eine zweite Reaktion, indem das Tropin unter Wasserabspaltung in Tropidin verwandelt wird, dessen Jodhydrat in den Mutterlaugen des eben genannten schwerlöslichen Jodürs, für welches ich vorläufig den Namen Hydrotropinjodür annehme, gefunden wird.

Erhitzt man die Röhren auf 150° und höher, so bildet sich nur Tropidin und dessen Perjodid, von welchem unten noch die Rede sein soll. Diese Beobachtung ist leichter verständlich, wenn für das schwerlösliche Jodür die Formel $C_8H_{15}NJ_2$ angenommen wird, zu der aber die analytischen Resultate weniger gut stimmen.

Das Hydrotropinjodür verhält sich wie das Jodhydrat einer jodhaltigen Base, d. h. wie das durch A. W. Hofmann's wichtige Untersuchung bekannt gewordene Bromür

$$(CH_3)N, C_2H_4Br_2$$

oder wie das von Baeyer aus dem Neurin durch Jodwasserstoff gewonnene Jodür $C_5H_{13}NJ_2$.

Wie das letztere giebt es seinen ganzen Jodgehalt beim Kochen mit Silbernitrat ab, tauscht aber wie beide hier angeführten Verbindungen nur 1 Atom Halogen gegen Chlor bei der Behandlung mit Chlorsilber aus. Das so entstehende Chlorojodür giebt mit Platin- und Goldchlorid schöne schwerlösliche Salze. Das Goldsalz bildet braunrothe Prismen, die leider beim Umkrystallisiren reducirt und so zur Analyse untauglich wurden. Das Platinsalz lässt sich aus heissem Wasser bei Anwesenheit freier Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren und liefert kleine hübsche octaëdrisch-scheinende rothe Krystalle, deren Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{17}NJCl)_2PtCl_4$
C	21.22	20.94 pCt.
H	3.86	3.71 -
Pt	20.84	21.4 -

Wird die Lösung des Hydrotropinjodür längere Zeit mit überschüssigem Silbernitrat erwärmt, dann das in Lösung gebliebene Silber durch Salzsäure ausgefällt und von Chlor- und Jodsilber abfiltrirt, so erhält man eine durch Platinchlorid nicht mehr fällbare Flüssigkeit. Sie giebt mit Goldchlorid einen Niederschlag, der aus heissem Wasser in mikroskopischen gelben Krystallen anschiesst, sich aber beim Trocknen grün färbt. Mit Pikrinsäure versetzt, giebt sie beim Stehen hübsche Prismen, deren Analyse hier folgt:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N_2(C_6H_2[NO_2]_3O),H_2O$
C	39.4	39.9 pCt.
H	4.3	3.8 -

Das entsprechende Platinsalz ist in Wasser so leicht löslich, dass es aus einer concentrirten Lösung durch Aether-Alkohol gefällt werden muss. Es ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NCl_2)_2PtCl_4$
Pt	26.32	26.83 pCt.

Wird die wässrige Lösung des Hydrotopinjodür mit Kali versetzt, so scheidet sich zunächst dasselbe ölig ab, das Oel verschwindet aber bei längerem Stehen und bei Ueberschuss von Kali. Schüttelt man nun mit Aether, so hinterlässt dieser nach der Destillation eine basische Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirbar ist. Zerlegt man aber das Jodür durch Schütteln mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd, filtrirt vom Jodsilber und Silberoxyd ab, so erhält

man eine klare stark alkalische Lösung, aus der bei der Destillation zunächst das Wasser fast frei von Base übergeht und schliesslich bei 238° die Base destillirt. Da diese noch wasserhaltig war, wurde sie mit Aether aufgenommen, dieser über Kali getrocknet und dann abdestillirt. Der Rückstand siedete zwischen 237 und 239°, gab bei der Analyse:

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_8H_{15}NO$
C	68.87	68.83	68.08 pCt.
H	10.72	10.66	10.64 -

Danach scheint der Base die Formel $C_8H_{15}NO$ zuzukommen, wenn auch der Kohlenstoff dafür zu hoch gefunden wurde. Uebrigens unterscheidet sich dieselbe wesentlich von Tropin, da sie einen etwa 9° höheren Siedepunkt hat, selbst bei — 30° nicht erstarrt, während Tropin erst bei + 62° schmilzt. Ihre Salze, die übrigens nicht näher untersucht wurden, haben andre Eigenschaften als die entsprechenden Tropinderivate. Auch von dem kürzlich von mir aus Hyoscin dargestellten Pseudotropin ist diese Base verschieden, weshalb ich sie vorläufig Metatropin nennen will.

Die Bildung des Metatropins aus dem Hydrotropinjodür erklärt sich unter Annahme einer Oxydation, welche allerdings ungewöhnlich scheint. Würde man aber dem schwerlöslichen Jodür, was doch noch möglich ist, die Formel $C_8H_{15}NJ_2$ geben, so wäre die Isomerie zwischen Tropin und Metatropin schwierig verständlich, während sie unter der Annahme, dass nicht die bei der Bildung von Hydrotropinjodür auf genommenen Wasserstoffatome oxydirt werden, einigermaassen erklärt wird.

Wie dem auch sei, durch diese Untersuchung ist eine gewisse Analogie zwischen Neurin und Tropin dargethan, welche mit Bestimmtheit die Gruppe OH im Tropin erkennen lässt. Hierdurch gelangt man weiter zu einer einfachen Erklärung der Synthese des Atropin und der Bildung der Tropëine. Offenbar ist es der Wasserstoff dieser Hydroxylgruppe, welcher bei der Einwirkung der Säuren durch deren Radikale vertreten wird und wenn man, was hiernach gestattet ist, das Tropin einen stickstoffhaltigen Alkohol nennt, so sind die Tropëine die Aether oder Ester desselben.

Andrerseits aber liess die Analogie zwischen Tropin und Neurin auch von letzterem eine Reihe den Tropëinen ähnlicher Derivate vorhersehen, deren Darstellung aber einstweilen nicht gelang.

Weiter erschien es jetzt möglich, dass Hydrotropinjodür ähnlich wie Neurinbromür synthetisch darzustellen. Man musste dazu nur noch einige analytische Daten über das Tropin zu erlangen suchen. Ich habe daher nach vielfachen Oxydationsversuchen mit Chromsäure, Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure, die alle ziemlich

resultatlos verliefen, die schon früher untersuchte Spaltung durch Glühen mit Natronkalk in viel grösserm Maassstab vorgenommen.

Das Destillat wurde in einer tubulirten Vorlage aufgefangen, diese war zur Absorption des Methylamins, das schon früher als dabei auftretend nachgewiesen worden war, mit einer Liebig'schen Kugelröhre, welche Salzsäure enthielt, verbunden. Das daraus entweichende Gas wurde noch durch Brom geleitet und schliesslich in einem Gasometer aufgefangen. Dieses erwies sich als fast reiner Wasserstoff. In dem Brom fand sich nach Entfernung des letztern durch Kali ein Oel, welches nach geeigneter Reinigung, zwischen 140° und 155° schliesslich unter starker Bromwasserstoffentwicklung siedete. Das abermals gewaschene und getrocknete ätherisch riechende Destillat ergab bei der Brombestimmung 69.1 pCt. Brom, was ungefähr mit dem Bromgehalt eines Valerylenbromür, $C_5H_8Br_2$, übereinstimmt. Dieses verlangt nämlich 70.1 pCt. Brom.

Zur Untersuchung der in der Salzsäure aufgefangenen Base wurde das Chlorhydrat partiell mit Platinchlorid gefällt.

Das Platinsalz der ersten Fraktion gab mit Methylaminplatin übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	5.64	5.05 pCt.
H	2.80	2.53 -
Pt	41.2	41.6 -

Die späteren Fraktionen gaben weniger Platin, wie folgende Bestimmungen zeigen:

	I.	II.	III.
Pt	40.8	40.6	40.2.

Das Salz der letzten Mutterlauge gab einen für Trimethylaminplatinchlorid stimmenden Platingehalt:

	Gefunden	Berechnet
Pt	37.4	37.1 pCt.

In der Vorlage war neben einer wässrigen Flüssigkeit ein Oel enthalten. Letzteres wurde von dem Wasser getrennt und getrocknet. Die wässrige Flüssigkeit reagirte alkalisch und enthielt eine Base, die nach ihren Reaktionen Tropin sein konnte, doch war die Menge zu einer genauen Untersuchung nicht hinreichend. Das Oel destillirte zwischen 100° und 240°, wo eine schwarze Masse zurück blieb. Aus den niedrigen siedenden Fraktionen konnte durch wiederholte Destillation eine kleine Menge einer zwischen 100° und 110° siedenden Flüssigkeit gewonnen werden, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	I.	II.
C	88.69	88.51 pCt.
H	8.55	8.99 -

Daraus ergiebt sich, dass dieser Theil des Oels hauptsächlich aus einem Kohlenwasserstoff bestand, dem man vielleicht die Formel, $(C_5H_6)_n$, beilegen könnte. Diese verlangt 91 pCt. Kohlenstoff und 9 pCt. Wasserstoff.

Im Ganzen hat diese Zerlegung des Tropins, welche einen grossen Aufwand an Zeit und Material erforderte, keine sehr bestimmten Resultate geliefert. Doch war jetzt die Hypothese gestattet, es könne ein dem Hydrotropinjodür entsprechendes Bromür aus Valerylenbromür $C_5H_8Br_2$ und Trimethylamin gewonnen werden.

Ich habe diesen Versuch ausgeführt: Valerylenbromür wurde nach Reboul's Methode dargestellt und längere Zeit mit wässerigen Lösungen von Trimethylamin auf 80—100° erhitzt, wobei das erstere nach und nach verschwand. Die schliesslich erhaltene dunkel gefärbte Lösung gab mit Jodwasserstoffsäure einen krystallinischen Niederschlag, der, mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen hellgelben, glänzenden Prismen gewonnen wurde, welche bei der Analyse, der Formel $C_8H_{17}NJBr$ entsprechend, zusammengesetzt gefunden wurden.

	Gefunden	Berechnet
C	29.06	28.74 pCt.
H	5.71	5.10 -
J	37.92	38.02 -

Es war also die Reaktion in gewünschtem Sinne verlaufen und ein Bromür, $C_8H_{17}NBr_2$, entstanden, durch Addition von Valerylenbromür an Trimethylamin. Dieses Bromür verhält sich wie das von Hofmann aus Aethylenbromür und Trimethylamin dargestellte und schon im Eingang dieser Abhandlung erwähnte: es tauscht nur ein Atom Brom gegen Jod aus, und nur dieses Jod wird beim Kochen mit Silbernitrat an Silber gebunden.

Doch sind die so gewonnenen Verbindungen mit den aus Tropin dargestellten nur isomer und nicht identisch, was sich sofort beim Erhitzen der trocknen Krystalle zeigt. Die Verbindung aus Valerylenbromid entwickelt dabei sofort den äusserst reizenden Geruch der Valerylenverbindungen, welchen das Hydrotropinjodür nicht zeigt.

Uebrigens werde ich die Verbindung $C_8H_{17}NBr_2$, von der ich grössere Mengen dargestellt habe, genau untersuchen und später auf dieselbe zurückkommen. Gleichzeitig bemerke ich, dass ich durch einen meiner Schüler, auch andere in diese Klasse gehörende Verbindungen bereits untersuchen lasse.

Es blieb jetzt noch übrig, andere mit dem Valerylenbromür isomere Körper mit Trimethylamin zu verbinden und auch diese Produkte mit den aus Tropin gewonnenen Substanzen zu vergleichen, doch habe ich diesen Weg einstweilen noch nicht eingeschlagen,

sondern habe, anderen Beziehungen des Tropins Rechnung tragend, zunächst versucht, aus Collidin durch Jodwasserstoff und Phosphor Hydrotropinjodür darzustellen.

Collidin, von Kahlbaum aus Aethylidenbromür und Ammoniak gewonnen, wurde in ähnlicher Weise wie oben beim Tropin beschrieben mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 140° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck und enthielten neben einer Flüssigkeit prachtvolle braunblaue Prismen, die schon durch ihr Aussehen zeigten, dass ein Perjodid entstanden war. Die Krystalle wurden filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}NJ_3$	$C_8H_{14}NJ_3$
C	19.01	19.08	19.01 pCt.
H	2.88	2.39	2.77 -

Nach der Analyse konnten sie also Collidin- oder Tropidinperjodid sein, doch habe ich durch Zerlegung derselben und Abscheidung der Base nachweisen können, dass sie sich vom Collidin ableiten. Aus der Mutterlauge des Perjodids wird durch Destillation mit Natron eine Base gewonnen, die wieder mit Collidin identisch gefunden wurde. Dabei will ich erwähnen, dass zur Erkennung des Collidins das Pikrat sich sehr eignet, das aus salzsaurer Lösung durch Pikrinsäure gefällt und aus heissem Wasser in regelmässigen viereckigen Tafeln erhalten wird.

Ich will übrigens bemerken, dafs dieser Versuch nicht endgültig entscheidet, ob nähere Beziehungen zwischen Collidin und Tropidin stattfinden oder nicht, da auch das Tropidin bei der Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor nur ein Perjodid lieferte, das in verdünntem Alkohol gelöst sich zunächst ölig ausschied und erst nach längerem Stehen zu hübschen braunen Prismen erstarrte, die zwischen 92 und 93° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

	Gefunden	Berechnet
C	18.99	19.01 pCt.
H	2.76	2.77 -

Dieser hier mitgetheilte Versuch mit Collidin war veranlasst durch eine schon in meiner ersten Mittheilung über Tropidin angedeutete Ansicht eines Zusammenhanges zwischen den Basen der Pyridinreihe und den basischen Abkömmlingen des Atropins. Diese Ansicht erhielt im Laufe meiner analytischen Untersuchung des Tropins eine thatsächliche Stütze durch einen Oxydationsversuch des Tropins mit Silberoxyd, den ich hier anführe.

Die in Wasser gelöste Base wurde längere Zeit mit dem Oxyd gekocht, das dadurch fast vollständig reducirt wurde. Nach Filtration wurde mit Natron versetzt und destillirt. Es ging eine alkalische

Flüssigkeit über, die nach Neutralisation mit Salzsäure durch Platinchlorid keine Fällung gab. Erst nach starker Concentration schied sich ein krystallinisches Platindoppelsalz ab, das bei der Analyse 34.5 pCt. Platin lieferte, während Pyridinplatinchlorid 34.6 pCt. Platin und Piperidinplatinchlorid 33.8 pCt. Platin verlangt. Durch Wiederholung dieses Versuchs hatte ich nun gehofft, die entstandene Base in Substanz zu erhalten, um jeden Zweifel über ihre Natur zu heben. Doch wurde ich in meinen Erwartungen getäuscht, habe sogar dieses Platinsalz mit 34.5 pCt. Platin nicht wieder erhalten können.

Trotzdem habe ich auch Versuche synthetischer Art begonnen, um aus Pyridinabkömmlingen Tropin oder Tropidin darzustellen. Allerdings sind auch diese bisher ohne Erfolg geblieben und durchaus noch nicht abgeschlossen, doch theile ich sie hier mit, um mir die ungestörte Fortsetzung derselben zu wahren, da kürzlich auch von anderer Seite auf eine Beziehung zwischen Tropin und Pyridin hingewiesen wurde.[1])

Zu diesen Versuchen benutzte ich als Ausgangspunkt das Piperidin, welches verhältnissmässig leicht zu beschaffen ist und das ich durch meine Versuche zur Synthese des Piperins, über die ich demnächst berichten werde, schon in Händen hatte. Daraus versuchte ich zunächst das Allylpiperidin darzustellen[2]). Merkwürdigerweise aber ist es mir nicht gelungen, diese Base in reinem Zustande zu erhalten. Sowohl Bromallyl als Jodallyl habe ich auf Piperidin einwirken lassen. Das unter starker Erhitzung sich bildende Reaktionsprodukt, welches sofort krystallisirt, sowohl direkt zerlegt, als erst nach längerem Stehen oder erst nach Erhitzen zersetzt, lieferte immer ein Basengemenge, aus dem nur kleine Mengen einer bei etwa 140° siedenden Flüssigkeit sich abscheiden lässt, welche nur annähernd die verlangte Zusammensetzung besitzt. Vergeblich habe ich bisher versucht, aus dieser durch Oxydation Tropidin oder Tropin zu erhalten.

Weiter habe ich versucht, ein Piperidinchinolin zu erhalten, d. h. einen Körper, der aus dem Piperidin in ähnlicher Weise entsteht, wie nach Skraup Chinolin aus Anilin gewonnen wird. Der Körper müsste die Formel $C_5H_{10}NC_3H_3$, d. h. die Zusammensetzung des

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2312.

[2]) Der Grund, weshalb ich eine Allylgruppe in dem Tropin vermuthete, liegt namentlich in Versuchen, welche die Zersetzung des salzsauren Tropins bei trockner Destillation zum Gegenstand hatten. Ueber diese sei hier nur bemerkt, dass dabei ein starker Knoblauchgeruch auftritt und ein Oel gewonnen wird, dessen Analysen und Dichtigkeitsbestimmungen Zahlen gaben, welche zwischen denen von den Formeln C_6H_{10} und C_7H_{12} verlangten liegen. Weiter bemerke ich, dass das oben erwähnte bei der Destillation des Tropins mit Natronkalk gewonnene Platinsalz mit 37.4 pCt. Platin sich auch als Allylaminplatinchlorid deuten lässt, welches gerade 37.4 pCt. Platin verlangt.

Tropidins besitzen. Es wurden bei der Ausführung der Versuche Piperidin, Glycerin und Schwefelsäure mit und ohne Nitrobenzol auf einander einwirken lassen, ohne dass ich bisher ein nennenswerthes Resultat erhalten hätte. Allerdings entstanden kleine Mengen einer hoch siedenden Base, doch entsprechen weder der Siedepunkt, der über 200° lag, noch die übrigen Eigenschaften dem Verhalten des Tropidins.

Dann wurde die Einwirkung des Epichlorhydrins auf Piperidin studirt. Die Körper reagiren sehr heftig aufeinander ein und das Reaktionsprodukt erstarrt sofort. Dasselbe wurde im zugeschmolzenen Rohr noch einige Stunden auf 100° erwärmt, wodurch sich wieder Alles in ein Oel verwandelte. Dieses wurde mit Wasser behandelt, die entstandene Lösung von etwas zurückbleibendem Oel getrennt, die erstere mit Kali übersättigt und destillirt, um das noch vorhandene Piperidin zu entfernen. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und dieser nach dem Trocknen abdestillirt. Es hinterblieb ein Oel, welches grösstentheils zwischen 300° und 305° siedete. Dieses ist eine starke Base und hat allerdings nur annähernd die Zusammensetzung des Tropins. (Sie enthielt wahrscheinlich noch Piperidin.)

	Gefunden	Berechnet
C	68.96	68.06 pCt.
H	11.75	10.60 -

Die Base ist durch ein leicht lösliches, aber prachtvoll krystallisirendes Platindoppelsalz charakterisirt, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden
Pt	30.6 pCt.
C	24.74 -
H	4.64 -

Das Goldsalz ist schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in hübschen Nadeln (Gef. 43.1 pCt. Gold). Auch das Picrat ist schwer löslich und krystallisirbar.

Die weitere Untersuchung dieser Base habe ich auf später verschoben, nachdem schon durch diese vorläufigen Versuche klar war, dass sie mit Tropin nicht identisch ist.

Ich erwähne hier noch eines letzten Versuchs ähnlicher Art, auf dessen Gelingen ich grosse Hoffnungen setzte, in denen ich aber auch getäuscht wurde. Ich meine die Einwirkung des Bromallylalkohols auf Piperidin. Der erste wurde aus Bromallyl in der von Henry angegebenen Weise dargestellt. Er reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Piperidin und erst bei 150° in zugeschmolzenem Rohr wird das Brom in eine durch Silbernitrat nachweisbare Form gebracht.

Bei dieser Temperatur ist auch ein grosser Theil des Produkts erstarrt. Dasselbe wurde in ähnlicher Weise wie bei dem vorigen Versuch beschrieben weiter verarbeitet und lieferte kleine Mengen einer bei etwa 200° siedenden Base, welche aber bestimmt von Tropin verschieden ist, da sie ein schwer lösliches Goldsalz und ebensolches Pikrat liefert.

Ich breche hier diese Mittheilung ab, obgleich ich noch von einer grossen Zahl andrer ebenso erfolgloser Versuche zur Synthese des Tropin berichten könnte. Doch bemerke ich, dass ich meine Bemühungen nach dieser Richtung weiter fortsetzen werde.

---

50. A. Spiegel: Synthese der Tropasäure aus Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Februar.)

Ladenburg[1]) theilte vor einiger Zeit mit, dass seine Versuche, die Synthese der Tropasäure durch Anlagerung von Blausäure an Acetophenon zu bewerkstelligen, zu keinem Resultate geführt haben. Seitdem ist es ihm jedoch in Gemeinschaft mit Rügheimer[2]) gelungen, aus Dichloräthylbenzol $C_6H_5.CCl_2.CH_3$, Atropasäure darzustellen, dieselbe in Tropasäure überzuführen[3]) und das Problem einer Synthese der letzteren zu lösen.

Die Resultate, die ich bei Gelegenheit der Synthese der Oxatolylsäure[4]) durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf Dibenzylketon nach der von Wislicenus und Urech[5]) für die Darstellung von Acetoncyanhydrin angewandten Methode erzielt hatte, führten zu der Annahme, dass Blausäure die Fähigkeit, sich zu Ketonen zu addiren, im nascirenden Zustande in höherem Grade besitzt, als im gewöhnlichen und sich im ersteren auch an Acetophenon anlagern könnte. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, und gelang es mir, das Cyanhydrin des Acetophenons darzustellen. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure wurde es in Chlorhydratropasäure und diese durch Behandlung mit Sodalösung in Tropasäure übergeführt.

Cyanhydrin des Acetophenons: Zu seiner Darstellung wird etwas mehr als 1 Molekül reines Cyankalium mit wenig Wasser

---

[1]) Diese Berichte XII, 947.
[2]) Diese Berichte XIII, 2041.
[3]) Diese Berichte XIII, 378.
[4]) Diese Berichte XIII, 2219.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 164, 255.

angefeuchtet, mit 1 Molekül Acetophenon überschichtet, dann tropfenweise und unter häufigem Umschütteln und Abkühlen des Gefässes 1 Molekül Chlorwasserstoff in Form von rauchender Salzsäure zugefügt und schliesslich das erhaltene, braune Oel vom Salzbrei abgegossen. Dass dieses Oel in der That eine Verbindung von Acetophenon mit Blausäure enthält und nicht etwa ein Gemisch der Beiden darstellt, erwies sich aus dem hohen Stickstoffgehalt, den es nach Entfernung der freien Blausäure durch Verweilenlassen im Vacuum sowohl, als durch Destillation mit Wasserdämpfen zeigt. Das reine Cyanhydrin wurde nicht isolirt, sondern das rohe Oel direkt verseift.

Chlorhydratropasäure: Wird Acetophenoncyanhydrin mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure vermischt, so erhält man eine klare Lösung, die sich alsbald, wahrscheinlich unter Bildung des entsprechenden Amids von selbst erwärmt und durch 3—4stündiges Erhitzen auf 130° Chlorhydratropasäure entstehen lässt. Es wird also nicht allein die Cyangruppe zu Carboxyl verseift, sondern auch das Hydroxyl durch Chlor ersetzt. Die Flüssigkeit trennt sich dabei in eine untere, beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Salmiak erstarrende, wässrige und eine obere, ölige Schicht. Man hebt die letztere ab, schüttelt den zuvor in Wasser gelösten Krystallbrei mit Aether aus und vereinigt den Rückstand der ätherischen Auszüge mit dem abgehobenen Oel. Sodalösung extrahirt aus demselben Chlorhydratropasäure unter Zurücklassung beträchtlicher Mengen von Acetophenon, das entweder von der Blausäure nicht verändert oder beim Erhitzen zurückgebildet worden war und, das, nachdem man es durch Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt hat, zur Darstellung neuer Mengen von Cyanhydrin dienen kann. Die alkalische Lösung der Chlorhydratropasäure wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt, dann mit Salzsäure angesäuert und die niederfallende, unreine Chlorhydratropasäure durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen der Auszüge als bräunliches Oel abgeschieden, das von Wasser befreit, alsbald erstarrt. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel des angewandten Acetophenons. Zu ihrer Reinigung löst man die Chlorhydratropasäure am Besten in wenig Chloroform, versetzt mit Ligroïn bis zur eben anfangenden Trübung und erhält so, namentlich wenn man die Gefässwände mit einem Glasstabe reibt, eine reichliche Abscheidung eines aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmehls. Sobald seine Menge nicht mehr zunimmt, befreit man es von der Mutterlauge und wiederholt an ihm dieselbe Operation so lange, bis sich die Nadeln erst beim Erwärmen in Chloroform lösen und beim Versetzen der kalten Lösung mit wenig Ligroïn sich rasch und von ziemlicher Grösse abscheiden.

So gereinigt bildet die Chlorhydratropasäure farblose, glänzende Prismen von 88 — 89° Schmelzpunkt. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, sowie heissem Chloroform. In Ligroin ist sie

schwerer löslich. Kochendes Wasser nimmt ziemlich viel davon auf und lässt es beim Erkalten in Form öliger Tropfen ausfallen, die sich beim Stehen zu nadelförmigen Krystallen vereinigen.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_3Cl$
Cl	19.45	19.22 pCt.

Ladenburg [1]) erhielt durch Behandlung von Tropasäure mit Phosphorchlorid eine Chlorhydratropasäure, die aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 85° zeigte. Bei derselben Temperatur schmolz auch meine Säure, bis ich in dem Gemisch von Chloroform und Ligroin ein Mittel für ihre Reindarstellung gefunden hatte. Da meine Säure beim Erhitzen mit Sodalösung Tropasäure liefert, so zögere ich nicht, sie als identisch mit Ladenburg's Säure anzusprechen.

Aus den bei der Reinigung der Chlorhydratropasäure entstehenden Mutterlaugen konnte ich durchsichtige Täfelchen einer Säure erhalten, die chlorfrei ist, constant bei 120—121° schmilzt, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist und daraus in Nädelchen krystallisirt, deren Menge jedoch für eine genauere Untersuchung nicht ausreichte.

Atropasäure. Wird Chlorhydratropasäure mit Natronlauge kurze Zeit gekocht, so entsteht daraus unter Salzsäureabspaltung Atropasäure, die sich beim Ansäuern alsbald in Blättchen von 106 bis 107° Schmelzpunkt abscheidet. Gleichzeitig scheinen sehr geringe Mengen von Isatropasäure zu entstehen. Wird die alkalische Lösung der Atropasäure vor dem Ansäuern mit Natriumamalgam behandelt, so erhält man Hydratropasäure von bekannten Eigenschaften.

Tropasäure. Fittig und Wurster [2]) erhielten durch Addition von Bromwasserstoff zu Atropasäure eine Bromhydratropasäure, die beim Erhitzen mit Wasser, noch leichter aber beim Kochen mit Sodalösung das Brom gegen Hydroxyl austauscht und Atrolactinsäure liefert. Die Chlorhydratropasäure aus Acetophenoncyanhydrin dagegen erleidet durch Erhitzen mit Wasser keine Veränderung und durch Sodalösung erst bei einer Temperatur von 120—130°, bei der sie in glatter Weise Tropasäure liefert. Zur Ueberführung in die letztere wird Chlorhydratropasäure mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Sodalösung einige Stunden auf 120—130° erhitzt, die Lösung nach dem Erkalten angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand, den die Auszüge beim Verdunsten hinterlassen, aus Chloroform umkrystallisirt. Die so erhaltene Tropasäure zeigt in ihren Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit den durch

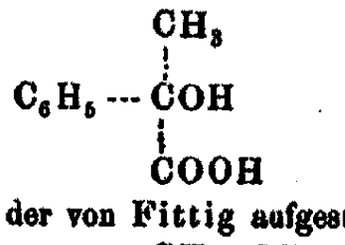
[1]) Diese Berichte XII, 947.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 195, 145.

Fittig und Wurster bestätigten Angaben Lossen's [1]) über Tropasäure aus Atropin. Sie ist in heissem Wasser in jedem Verhältniss löslich, schiesst aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in Nädelchen, beim langsamen Verdunsten einer verdünnten Lösung in zum Theil durchsichtigen, rosettenartig gruppirten Täfelchen von 117—118° Schmelzpunkt an. In Schwefelkohlenstoff ist sie fast ganz unlöslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

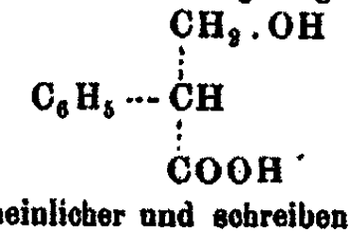
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	64.79	65.06 pCt.
H	6.19	6.02 -

Die aus Acetophenon dargestellte Tropasäure ist somit mit der aus Atropin erhaltbaren identisch, und es bleibt mir nur noch übrig, ein Wort über ihre Constitution hinzuzufügen.

Auf Grund ihrer Beobachtung, dass die Hydratropasäure bei der Oxydation Atrolactinsäure liefert, halten Ladenburg und Rügheimer [2]) die Formel

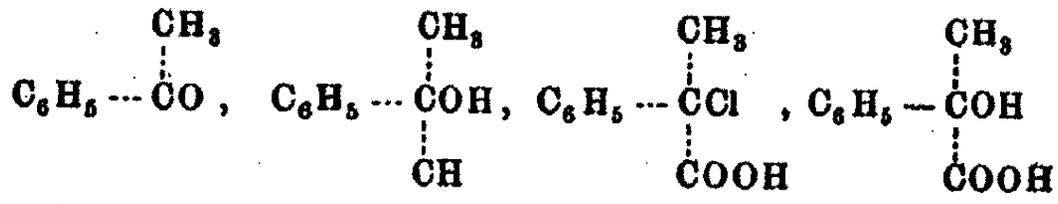


für die Atrolactinsäure der von Fittig aufgestellten



gegenüber für wahrscheinlicher und schreiben die letztere der Tropasäure zu.

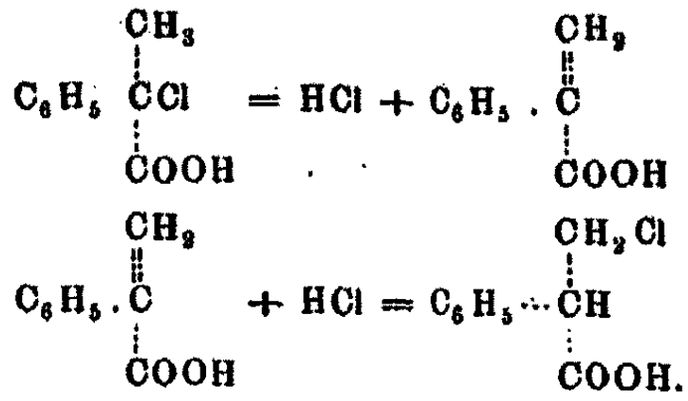
Der Process, nach welchem ich die Tropasäure erhielt, lässt sich vom Acetophenon anfangend in den folgenden Stadien verlaufend denken:



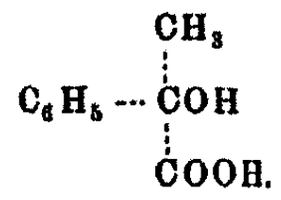
und wäre damit die letztere Constitution mit dem Hydroxyl am tertiären Kohlenstoff für die Tropasäure sehr wahrscheinlich gemacht. Man könnte dagegen den Einwand erheben, dass bei der Temperatur, bei welcher die Chlorhydratropasäure aus dem Acetophenoncyanhydrin entsteht, molekulare Umlagerung stattfinden könne, indem sich aus der zuerst entstehenden Säure unter Salzsäureabspaltung Atropasäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 181, 48; 188, 230.
[2]) Diese Berichte XIII, 378.

bilden würde, an die sich dann wieder Salzsäure in umgekehrter Weise anlagere nach den Gleichungen:

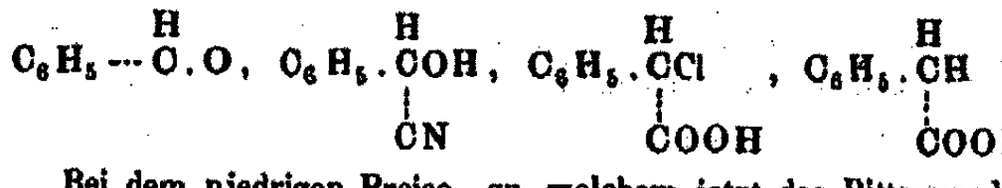


Es ist jedoch kaum denkbar, dass sich Salzsäure in mehr als einer Weise an Atropasäure anlagert, oder dass diese Weise von der verschieden ist, in welcher sich Bromwasserstoff anlagert. Fittig und Wurster haben aber gezeigt, dass aus dem Bromwasserstoffadditionsprodukt der Atropasäure sehr leicht Atrolactinsäure entsteht. Atrolactinsäure hätte daher auch aus meiner Chlorhydratropasäure entstehen müssen, wenn die letztere ihre Bildung einer Anlagerung von Chlorwasserstoff an Atropasäure verdankt hätte. Da jedoch Tropasäure entstanden war, so war als Zwischenprodukt keine Atropasäure gebildet worden, und eine Ortsveränderung des für das Hydroxyl im Acetophenoncyanhydrin eingetretenen Chlors ist nicht anzunehmen, woraus für die Tropasäure die Constitution, welche ihr Fittig beigelegt hat, folgt, nämlich:



Einwirkung von nascirender Blausäure auf Bittermandelöl.

Behandelt man Bittermandelöl auf die für das Acetophenon angegebene Weise, so erhält man quantitativ das Nitril der Mandelsäure, das mit Vortheil als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Mandelsäure, Phenylchloressigsäure und Phenylessigsäure benutzt werden kann. Mit dem doppelten Volum bei 0° gesättigter Salzsäure 2 Stunden auf 130—140° erhitzt, liefert nämlich das Nitril direkt und quantitativ Phenylchloressigsäure, die durch Kochen mit kohlensauren oder kaustischen Alkalien in Mandelsäure und durch Behandlung in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub in der Kälte unter beträchtlicher Temperaturerhöhung in Phenylessigsäure verwandelt wird. Der Vorgang, durch welchen die letztere aus dem Bittermandelöl entsteht, verläuft in den folgenden Stadien:



Bei dem niedrigen Preise, zu welchem jetzt das Bittermandelöl auf den Markt kommt, eignet sich diese Methode für die Darstellung von Phenylessigsäure und ist bei dem glatten Verlauf aller Reaktionen der umständlicheren Gewinnung aus Benzylchlorid vorzuziehen.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate tritt der Vortheil, den die Anwendung von nascirender Blausäure nach der Methode von Wislicenus und Urech vor der gewöhnlichen Darstellungsweise von Cyanhydrinen voraus hat, klar hervor. Diese Beobachtung hat seitdem auch in anderer Richtung zu erfreulichen Resultaten geführt, indem es Herrn C. Böttinger[1]) im hiesigen Laboratorium gelang, durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf Brenztraubensäure das halbe Nitril der Methyltartronsäure darzustellen.

Endlich fand ich, dass sich nascirende Blausäure sehr leicht an Phenylglyoxylsäure anlagert, wodurch die Darstellung der Phenyltartronsäure und der Phenylmalonsäure möglich wird.

Es empfiehlt sich daher, in allen den Fällen, wo man nicht im Stande war, die Blausäure an Aldehyd- oder Ketongruppen anzulagern, diesen Versuch nach der schönen Methode von Wislicenus und Urech zu wiederholen.

München, 31. Januar 1881.

---

51. Dr. Knublauch: Ueber die Leuchtkraft des Benzols, Toluols, Aethylens und Aethyläthers.

(Chemiker der städtischen Gas- und Wasserwerke. Cöln.)

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die ausführliche Arbeit[2]) hier wieder zu geben, gestattet der Raum nicht; es mag daher nur ein kurzer Auszug hier Platz finden.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden angestellt, um näheren Aufschluss zu erhalten über den Werth der „Lichtgeber“ der Leuchtgase, also namentlich des Benzols, Toluols und Aethylens. Der Aether wurde in die Untersuchung mit hinein gezogen, um für die

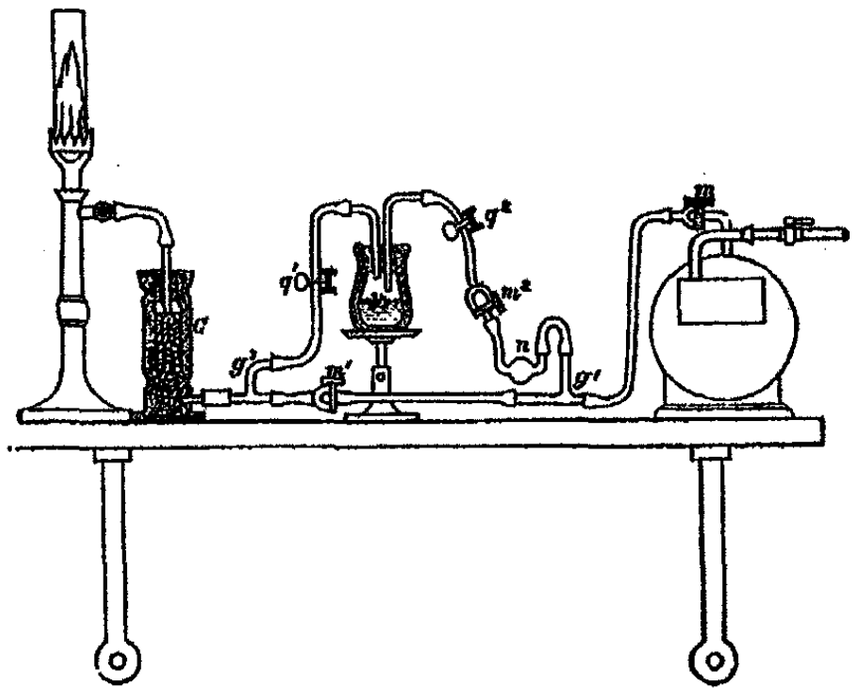
---

[1]) Diese Berichte XIV, 87.

[2]) Journal für Gasbereitung und Wasserversorgung 1879, 652 und 1880, 253, 274.

theoretischen Betrachtungen den Stoff zu erweitern und um die aus den Versuchen gezogenen Schlüsse zu bekräftigen.

Die genannten Verbindungen wurden mit dem Leuchtgase selbst am Photometer verbrannt. Ein Versuch mit Benzol mag hier ausführlich mitgetheilt werden.



Zwischen Zähler und Argandbrenner des Photometers wird ein Gefäss V mit Benzol eingeschalten. Das Zuleitungsrohr taucht nicht in das Benzol, sondern mündet über demselben. Mittelst des Gabelrohres g' wird der Gasstrom getheilt, g_2 vereinigt die beiden Stromtheile wieder. In dem mit Glaswolle oder dergleichen gefüllten Cylinder C wird das Gas gemischt und gelangt dann zum Brenner. Damit V durch den Feuchtigkeitsgehalt des Gases nicht an Gewicht zunehme, ist vor V ein Chlorcalciumrohr r eingesetzt. Die Quetschhähne q^1 q^2 dienen zum beliebigen Abschliessen des carburirten Gases und die Mikrometerhähne m^1 m^2 zum Einstellen des Consums. Alle Schlauchverbindungen müssen kurz gewählt werden, um eine Absorption von Benzol möglichst zu vermeiden. Mit Hülfe dieser Vorrichtung ist es leicht dem Gase solche Mengen von Benzol zuzufügen, als für die Flamme zweckmässig erscheint, und ist das absorbirte Gewicht des Benzols durch die Waage zu ermitteln. Der Theil des Gases, welcher über Benzol streicht, muss jedoch sehr gering gewählt werden, um eine normal leuchtende Flamme zu erhalten.

Bei Ausführung des Versuches werden die beiden Quetschhähne geschlossen, und V durch ein Glasröhrchen ersetzt. Nachdem der Mikrometerhahn m am Zähler auf einen stündlichen Consum von

über 150 ccm gestellt ist, wird an m' genau auf 150 ccm regulirt und photometrirt, dann wird m' etwas geschlossen (um ca. 3 ccm), q^1 und q^2 geöffnet und durch m^2 das an 150 ccm fehlende Gas ersetzt. Nachdem das (verschlossen) gewogene Gefäss V eingesetzt, wird der Consum am Zähler genau auf 150 ccm pro Stunde eingestellt und von Zeit zu Zeit photometrirt, um so die Leuchtkraft des carburirten Gases zu erhalten. Beim Ein- und Aussetzen von V wird die Zeit und der Stand des Zählers notirt. Nach dem Versuche wird V zurückgewogen und die Leuchtkraft des Gases nochmals gemessen.

Leuchtkraft des Gases		Leuchtkraft des Gases + C_6H_6.	
vor dem Versuche	15.6-7 L.-St.	um 11 Uhr 42 M.	17.2 L.-St.
nach dem Versuche	15.7-8 -	um 12 - 17 -	17.1 -
	D. 15.7 L.-St.	um 1 - 29 -	17.2 -

D. 17.2 L.-St.
15.7 -

Zunahme 1.5 L.-St.

In 2 Stunden 40 M. waren 408 C. Gas carburirt durch 2.25 g C_6H_6 (Abnahme von V) dann sind per Stunde + 150 C. Gas verbrannt 0.827 g Benzol, welche die Leuchtkraft um 1.5 Lichtstärke erhöhten.

Da Aethylen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, so musste der Versuch abgeändert werden. Dem Gase von bekannter Leuchtkraft wurde in einem kleinen Behälter auf 128 ccm Gas 1.91 C. Aethylen zugesetzt und so die Zunahme der Leuchtkraft durch das bekannte Volum Aethylen ermittelt, und daraus die Leuchtkraft auf Gewicht berechnet. Um einfach vergleichbare Ausdrücke für die Leuchtkraft aller Verbindungen zu erhalten, wurde dieselbe auf ein bestimmtes Gewicht berechnet; und zwar wurde das Gewicht gewählt, welches die Kerze per Stunde verzehrt. Letztere soll bei 45 mm Flammenhöhe per Stunde 120 Gran = 7.8 g ihrer Masse consumiren. Wir nennen die hierdurch erzeugte Lichtmenge = 1 = 1 Lichtstärke. Berechnet man nun die Leuchtkraft des Benzols rot. bei einem stündlichen Consum von 7.8 g, so ergiebt sich das Verhältniss der Leuchtkraft gleichen Gewichts Kerze (Wallrath) zu der von Benzol rot. Der Versuch ergab für

7.8 g C_6H_6	= 14.15 L.-St.	d. h. die L.-Kr. gleichen Gewichts
7.8 g C_7H_8	= 12.80 -	Kerze : C_6H_6 : C_7H_8 : C_2H_4 : $C_4H_{10}O$
7.8 g C_2H_4	= 7.24 -	verhält sich wie
7.8 g $C_4H_{10}O$	= 2.537 -	1 : 14.15 : 12.80 : 7.24 : 2.537.

Zwischen Kohlenstoffgehalt und Leuchtkraft findet bei den Verbindungen somit kein Zusammenhang statt. Ueber die Ursache der Verschiedenheit in der Leuchtkraft gleichen Gewichts lässt sich zunächst Nichts erkennen.

Anders verhält es sich dagegen, wenn man die Leuchtkraft gleicher Volumina der Dämpfe näher in's Auge fast. Im Leuchtgase sind ja die Lichtgeber als Dämpfe enthalten, und war es schon aus dem Grunde von Interesse, die Leuchtkraft gleicher Volumina kennen zu lernen.

Berechnet man aus der Leuchtkraft von 7.8 g die des Molekulargewichts in Grammen gelesen, so erhält man damit zugleich das Verhältniss der Leuchtkraft gleicher Volumina von Benzol in Dampfform:

I.	C_6H_6	Mol. in Grm.	78 = 141.5	Verhältniss der Leucht-Kraft gleicher Vol. Dampf.
II.	C_7H_8	- - -	92 = 151.0	
III.	C_2H_4	- - -	28 = 25.9	
IV.	$C_4H_{10}O$	- - -	74 = 24.1	

Es fällt sofort auf, dass die Leuchtkraft von I. und II. und ebenso die von III. und IV. nahe zusammenfallen and dass I. und II. zu III. und IV. nahezu in einem einfachen Zahlenverhältniss zu einander stehen. Berücksichtigt man, wie sich hier die Beobachtungsfehler durch Multiplication sehr erhöht haben, so darf man wohl sagen, dass die Werthe ein Multiplum von 24 sind. Durch 24 dividirt ergiebt:

$C_6H_6 . C_7H_8 . C_2H_4 . C_4H_{10}O$

141.5 . 151.0 . 25.9 . 24.1 = 5.9 : 6.29 : 1.08 : 1.005. Setzt man in Anbetracht der Beobachtungsfehler für die gefundenen Zahlen:

144 : 144 : 24 : 24, so ergiebt sich für die Leuchtkraft gleicher Volumina der Dämpfe das Verhältniss 6 : 6 : 1 : 1.

Da das Leuchten einer kohlenstoffhaltigen Verbindung beim Verbrennen von ausgeschiedenem glühenden Kohlenstoff herrührt, so muss die Leuchtkraft gleicher Volumina zugleich das Verhältniss ausdrücken, in welchem Kohlenstoff aus dem Molekül der Verbindung ausgeschieden wird. Somit werden aus dem Molekül C_6H_6 und C_7H_8 und ebenso aus dem Molekül C_2H_4 und $C_4H_{10}O$ gleiche Gewichte Kohlenstoff abgeschieden, während die Kohlenstoffabscheidung aus dem Molekül von C_6H_6 und C_7H_8 6 mal so gross ist als die aus dem Molekül von C_2H_4 oder $C_4H_{10}O$. Das Aethylen wird in der Hitze zersetzt in $CH_4 + C$. Der Methylwasserstoff wird direkt oxydirt zu Kohlensäure und Wasser, während der Kohlenstoff das Leuchten der Flamme bedingt. Aus 1 Molekül wird somit 1 Atom, aus 28 g = 12 g Kohlenstoff abgeschieden. Da nun 1 Molekül Aethylen in Grammen 24 Leuchtstärke entsprach, so kommt diese Leuchtkraft den 12 g ausgeschiedenen Kohlenstoffes zu. 7.8 g Kohlenstoff ergaben daher per Stunde 15.6 Leuchtstärke und kann diese Zahl den oben aufgeführten Verhältnisszahlen beigefügt werden. Es ist das Verbrennen hier natürlich so verstanden, dass der ausgeschiedene Kohlenstoff bei

der Temperatur, die durch die Flamme (bei den Versuchen ein guter Argandbrenner) erzeugt wurde, im glühenden Zustande erhalten wird, bevor die Oxydation eintritt. Könnte man die Temperatur des Kohlenstoffs steigern, so würde der Lichteffekt weit grösser werden (wie z. B. beim elektrischen Licht). Da die Versuche mit demselben Brenner und dem Gase derselben Anstalt bei normal leuchtender Flamme (Gas : Luft) ausgeführt wurden, so kann man die Verbrennungs-Temperatur hier als gleich annehmen. Es ist ja natürlich, dass bei einem Wechsel in der Zusammensetzung der Lichtträger, namentlich des Wassertoffs zum Methan die Verbrennungstemperatur sich ändern muss und somit auch bei gleichen Mengen ausgeschiedenen Kohlenstoffs die Leuchtkraft verschieden sein muss, da die Verbrennungswärme gleicher Volumina sich annähernd verhält wie 1 : 3, so muss bei gleichen Mengen ausgeschiedenen Kohlenstoffs die Flamme die hellere sein, bei welcher das zum Speisen dienende Gas am reichsten an Methan ist. Werden für die Leuchtkraft des Benzols rot. andere Werthe gefunden, so muss bei vollständiger Abscheidung alles disponiblen Kohlenstoffs dies in der Verschiedenheit der Temperatur begründet sein, aber das Verhältniss in der Leuchtkraft muss natürlich dasselbe bleiben. Dass bei Zugrundelegung einer andern Einheit (Kerze oder Flammenhöhe) andere aber in demselben Verhältniss stehende Werthe gefunden werden, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Wird aus dem Molekül Aethylen 1 Atom Kohlenstoff ausgeschieden, so aus:

1 Molekül C_6H_6 = 6 At. C
1 - C_7H_8 = 6 - -
1 - C_2H_4 = 1 - -
1 - $C_4H_{10}O$ = 1 - -,

so kann man allgemein sagen: Die Zahl von Kohlenstoffatomen, welche aus dem Molekül einer organischen Verbindung beim Verbrennen in einer normal leuchtenden Flamme ausgeschieden wird, ergiebt sich durch Division von 24 in die Leuchtstärken, welche bei einem stündlichen Consum des Molekulargewichts in Grammen erzielt werden. Selbstverständlich wurde bei der hier erzielten Temperatur gemessen. Würde man für Benzol rot. andere Werthe und somit für 12 g Kohlenstoff in einem andern Gase (Temperatur) oder bei einer andern Einheit nicht 24 sondern n 24 (n < oder > als 1) finden, so wäre diese Zahl als Divisor zu wählen, um die Zahl der ausgeschiedenen Kohlenstoffatome zu finden.

Die Tabelle giebt eine Uebersicht des im Vorhergehenden Gesagten.

	Molekül in g	Kohlenstoff-gehalt in g	Kohlenstoff ausgeschieden in g	Kohlenstoff in Procenten der Verbindung ausgeschieden	Vom Kohlenstoffgehalt ausgeschieden in pCt.	Leuchtkraft beim stündlichen Consum des Molekulargewichts in g	Atome Kohlenstoff ausgeschieden aus dem Molekül
$C_6 H_6$	78	72	72 = 6 At.	92.3	100	144	$\frac{144}{24}$ = 6 At.
$C_7 H_8$	92	84	72 = 6 -	78.3	85.7	144	$\frac{144}{24}$ = 6 At.
$C_2 H_4$	28	24	12 = 1 -	42.8	50.0	24	$\frac{24}{24}$ = 1 At.
$C_7 H_{10} O$	74	48	12 = 1 -	16.2	25.0	24	$\frac{24}{24}$ = 1 At.
C	—	24	—	—	—	48	—

Würde man im Stande sein, bei der Destillation der Kohle allen Kohlenstoffgehalt des Aethylens in Benzol überzuführen und dem Gase bleibend zuzuführen, so würde das gleiche Gewicht Kohlenstoff die doppelte Leuchtkraft erzeugen $3\ C_2 H_4 = C_6 H_6 = 3 \times 1 : 1 \times 6 = 1 : 2$ (Kohlenstoff ausgeschieden).

Mit dem Xylol konnte leider der Versuch in derselben Weise nicht angestellt werden. Die höher siedenden Kohlenwasserstoffe nehmen nämlich ebenso leicht die Lichtgeber des Gases auf, als die leichter siedenden von denselben absorbirt werden.

Da die Moleküle des Benzols und Toluols gleiche Leuchtkraft besitzen, so scheint es wahrscheinlich, dass die 6 Kohlenstoffatome des Benzolkernes ausgeschieden werden, während die Methylgruppe direkt oxydirt wird. Dem Molekül des Xylols und den Homologen überhaupt würde dann die gleiche Leuchtkraft von 144 zukommen. Im Aether $CH_3 \cdots \overset{|}{C}H_2 \cdots O \cdots \overset{|}{C}H_2 \cdots CH_3$ werden wohl die beiden $(CH_2 \cdots CH_2)$ wie beim Aethylen $C_2 H_4$ 1 Atom Kohlenstoff ausscheiden, während die beiden (CH_3) direkt oxydirt werden.

Aus der oben angeführten Tabelle ist ersichtlich, dass für 144 Leuchtstärke 72 g Kohlenstoff und für 24 Leuchtstärke 12 g Kohlenstoff per Stunde ausgeschieden werden müssen und dass 24 g Kohlenstoff einer Leuchtkraft von 48 entspricht. **Man findet somit die per Stunde ausgeschiedene Menge Kohlenstoff in Grammen, wenn man die Leuchtkraft des Moleküls (g) durch 2 dividirt.** $\frac{144}{2}$ = 72 g. $\frac{24}{2}$ = 12 g Kohlenstoff rot.

Ein Gas von der Zusammensetzung:

H	55.00	
CH_4	36.00	
CO	5.40	
CO_2	0.87	
C_2H_4	1.19	
C_6H_6 rot. (Benzin)	1.54	würde ein spec. Gewicht haben von 0.3558 (Licht = 1)
	100.00	170 ccm Kohlenstoffgas wiegen dann 78.23 g.

Ergäbe das Gas bei 170 ccm stündlichem Consum eine Leuchtkraft von 18.5 Lichtstärke, so müssten per Stunde $\frac{18.5}{2} = 9.25$ g Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden werden. Aus dem Rest von 68.98 g (78.23—9.25) wird kein Kohlenstoff mehr abgespalten; das Gewicht des Gases dient nur als Wärmequelle und zum Verdünnen der Lichtgeber.

Die Kerze (Wallrath) giebt bei 7.8 g Consum 1 Lichtstärke; die ausgeschiedene Menge Kohlenstoff beträgt somit $\frac{1}{2} = 0.5$ g per Stunde.

Während beim

C_6H_6	92.3 pCt.
C_7H_8	78.3 -
C_2H_4	42.8 -
$C_4H_{10}O$	16.2 -

ihres Gewichts der Leuchtkraft als Kohlenstoff direkt zu Gute kommen, ist dies bei dem angeführten Gase 11.8 pCt. und bei der Kerze Wallrath 6.4 pCt. Verhielte sich der Preis der Kerze zu dem von Benzol, wie 6.4:92.3 resp. 1:14.5, so würden beide von gleichem Beleuchtungswerthe sein, abgesehen von den verschiedenen Umständen in Bezug auf Bequemlichkeit u. s. w. Der wirkliche Werth eines Beleuchtungsmittels (z. B. zum Carburiren von Gas) lässt sich so leicht berechnen (allerdings muss auch hier die verschiedene Verbrennungstemperatur in manchen Fällen mit berücksichtigt werden).

Es sei noch bemerkt, dass die bei den Versuchen gefundenen Zahlen 24 und 2, die eben angegebenen Divisoren $\frac{\text{L.-Kr.Mol.}}{24}$ u. $\frac{\text{X. L.-St.}}{2}$ hier als ganze Zahlen und in so einfacher Beziehung zum Atomgewicht des Kohlenstoffs stehend auftreten. Dies hat darin seinen Grund, dass die benutzte Einheit gerade von solcher Grösse ist. Bei einer anderen z. B. einer um $\frac{1}{6}$ grösseren Einheit würden die Divisoren 20 und 1.666 sein, natürlich wäre dann auch die Leuchtkraft des Moleküls um $\frac{1}{6}$ niedriger gefunden, anstatt Benzol = 144 = 120 rot. so dass die aufgestellten Ausdrücke doch ihre Richtigkeit behalten müssten $\frac{120}{20}$ und $\frac{\text{X. L.-St.}}{1.666}$ = Gr. ausgeschiedenen Kohlenstoffs.

Referate.

Anorganische Chemie.

Die Farben von Metallsalzlösungen und gewisse Beziehungen, die sich daraus ableiten lassen von Th. Bayley (*Chem. societ.* 1880, 828.) Die Salze der Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer, welche den sogenannten *normalen* Oxyden derselben entsprechen, haben auffallende und charakteristische Farben. Nach Absorption und Transmission des Lichts lässt sich das Spectrum in drei Regionen theilen: die rothe des Kupfers, die grüne des Cobalts und die violette des Eisens. Löst man ein gewisses Gewicht dieser drei Metalle, z. B. je fünf Gramm in Salpeterschwefelsäure und füllt zum Liter auf, so bedarf man 20 ccm der Kupfer-, 7 der Eisen- und 6 der Cobaltlösung, um eine farblose Mischung zu bekommen. Die Zahlen 20,7, 6 werden die Farbenäquivalente genannt; die auf das Aequivalent des Kupfers bezogenen Werthe 1, 2.85, 3.33 die Farbencoëfficienten. Dieselbe lichtabsorbirende Wirkung haben bestimmte Mischungen der anderen Metalllösungen z. B. Kupfer, Eisen und ein rothes Chrom- oder Mangansalz; Chromgrün und Chromroth; Chromgrün und Cobalt. Die opake Mischung von Eisen, Cobalt und Kupfer wird sich vielleicht benutzen lassen zur Analyse von Licht von verschiedenen Quellen. So erscheint eine Kupferflamme durch die Lösung gesehen, grünlich-gelb, ein rothglühender Platindraht, citronengelb. Mit wachsendem Farbencoëfficienten wächst die Verwandtschaft der genannten Metalle zum Sauerstoff; zu den Atomgewichten stehen die Farbencoëfficienten in keiner Beziehung. Die mittlere Wellenlänge des von den Metalllösungen absorbirten Lichts ist eine Funktion des Atomgewichts, sie wächst für Eisen, Nickel, Cobalt und Kupfer mit dem Atomgewicht. Schotten.

Ueber die Sulfide des Vanadiums von W. Kay (*Chem. societ.* 1880, 728.) Das Vanadiumtrisulfid, V_2S_3, welches schon Berzelius dargestellt hat (*Pogg. Ann.* 22, 1), bildet sich, wenn das Trioxyd, das Pentoxyd oder irgend ein Chlorid des Vanadiums in einem Strom von Schwefelwasserstoff zur Rothgluth erhizt wird. Am leichtesten erhält man es aber durch Erhitzen des Pentoxyds in einem Strom von Schwefelkohlenstoff, den man herstellt, indem man trockne Kohlensäure langsam durch warmen Schwefelkohlenstoff streichen lässt. Das aus dem Di- und Trichlorid dargestellte Vanadiumtrisulfid erscheint

in graphitglänzenden, schwarzen Schuppen vom spec. Gewicht 3.7, das aus den Oxyden dargestellte, als ein grauschwarzes, amorphes Pulver vom spec. Gewicht 4. Das Trisulfid wird selbst von concentrirter Salzsäure in der Wärme nur langsam angegriffen; heisse concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure wirken energischer. Natronlauge und Ammoniak lösen es langsam auf; gelbes Schwefelammon löst es mit weinrother, farbloses mit purpurrother, Kaliumhydrosulfid mit violettrother Farbe. Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff geht es in Pentoxyd über. Mehrere Tage in einem Strom von reinem, trocknem Wasserstoff zur Rothgluth erhitzt, verwandelt es sich in V_2S_2, spec. Gewicht 4.2—4.4. Das Disulfid geht beim Erwärmen an der Luft oder im Sauerstoff sehr leicht in Pentoxyd über; zu Säuren und Alkalien verhält es sich wie das Trisulfid. Wird ein Gemisch von Trisulfid und Schwefel im geschlossenen Rohr auf 400° erhitzt, so bildet sich das Pentasulfid, ein schwarzes Pulver vom spec. Gewicht 3. Bei erhöhter Temperatur giebt es in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff zwei Atome Schwefel ab. Natronlauge löst es leicht, zumal beim Erwärmen. Die auch schon von Berzelius durch Behandlung von Vanadiumlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium und Fällen mit verdünnter Salzsäure dargestellten Schwefelverbindungen enthalten wechselnde Mengen von Sauerstoff.

Schotten.

Ueber die Oxydation des Phosphors an der Luft und einige Reaktionen auf Ozon- und Wasserstoffsuperoxyd von Kingzett (*Chem. societ.* 1880, 792). Wenn ein Luftstrom durch Wasser streicht, in welchem sich Phosphor befindet, so bildet sich Wasserstoffsuperoxyd und Ozon, und zwar im ungefähren Verhältniss von 1 zu 3.4. Das Wasserstoffsuperoxyd wird aber nicht von dem Luftstrom mit fortgerissen, sondern bleibt in dem phosphorhaltigen Wasser. (Vergl. Leeds, *diese Berichte* XIII, 1858). Da mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, dass beim Ozonisiren von Terpentinöl und von Aether ein Körper gebildet wird, der Wasser in Wasserstoffsuperoxyd zu verwandeln vermag (vergl. Kingzett, *Chem. societ.* 1875, 210 und Berthelot, *Compt. rend.* 86, 71—76), so ist auch die Vermuthung berechtigt, dass das bei der Oxydation des Phosphors auftretende Wasserstoffsuperoxyd ein aus einem Oxydationsprodukt des Phosphors und Wasser enstehendes, secundäres Produkt ist. Die quantitative Bestimmung des Superoxyds mittelst Jodkaliumlösung erfordert bekanntlich eine ziemlich lange Zeit, wenn man mit einer schwach sauren Lösung operirt; dagegen erfolgt die Umsetzung von H_2O_2 und KJ sehr schnell, wenn man einen grossen Ueberschuss von Säure anwendet. Im Zusammenhang hiermit steht vielleicht die Thatsache, dass H_2O_2, wie Berthelot loc. cit. gezeigt hat, mit concentrirter Schwefelsäure eine stark oxydirend wirkende Ueber-

schwefelsäure erzeugt. Reine, neutrale Wasserstoffsuperoxydlösung wird von Jodkaliumlösung rasch zerlegt, aber ohne Jod in Freiheit zu setzen. (Vergl. Schöne, *diese Berichte* XII, 664.) Schotten.

Untersuchungen über das Ozon von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Soc. chim.* 35, 2—10) enthält detaillirte Angaben über die in *diesen Berichten* XIII, 2230 und 2408 bereits mitgetheilten Thatsachen.

Ueber die wichtigsten Eigenschaften und den Charakter des Berylliums von L. F. Nilson und Pettersson (*Chem. News* 42, 297) Die verschiedenen Arbeiten über das Atomgewicht des Berylliums sind zusammengestellt. Mit Rücksicht auf Lothar Meyer's Bemerkungen (*diese Berichte* XI, 576, s. a. *diese Berichte* XI, 906) ist das Sulfat desselben nochmals analysirt und das Aequivalent zu 4.552 festgestellt, was dessen Ansichten widerspricht. Die Ansicht Brauner's (*diese Berichte* XI, 872), welcher eine Aenderung der specifischen Wärme des Berylliums mit der Temperatur, wie dies beim Kohlenstoff und Bor stattfindet, für möglich hält, ist durch die Bestimmung derselben bei verschiedenen Temperaturen bis zu 300° widerlegt. Die specifische Wärme des Berylliums nimmt zwar mit steigender Temperatur zu, aber nur in dem Grade, wie dies beim Eisen auch stattfindet.

Das Atomgewicht scheint hiernach unzweifelhaft zu 13.65 festgestellt. Unter Zurückweisung der Einwürfe von Carnelley (*d. Berichte* XII, 1958) wird darauf hingewiesen, dass auch andere Elemente, z. B. das Tellur und das Bor mit ihren Atomgewichten nicht in Mendelejef's System passen, dass auch Erbium und Ytterbium mit ihren neu bestimmten Atomgewichten 166 und 173 nicht in die durch Atomanalogien vorgeschriebenen Plätze eingereiht werden können und dass somit eine Aenderung und weitere Entwickelung des pervadischen Gesetzes geboten erscheint, damit dasselbe alle bekannten Thatsachen umfasse und erkläre. Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 53. Will.

Ueber den Silbergehalt des käuflichen Wismuths und über einige damit zusammenhängende Erscheinungen von R. Schneider (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 75—87). Für eigene Beobachtungen, sowie die Angaben anderer Chemiker über die Häufigkeit des Vorkommens von Silber im Handelswismuth findet der Verfasser die Bestätigung durch die Analyse von 2 Proben bolivianischen Wismuths mit 0.83 und 0.621 pCt., sowie 2 Proben sächsischen Wismuths mit 0.188 und 0.075 pCt. Silber. Einen weit höheren Gehalt an Silber besassen die den Broden anhängenden, beim Erkalten herausgetriebenen Wülste und Tropfen, welche sich gleichzeitig von den übrigen Beimischungen (Kupfer, Tellur, Eisen) frei erwiesen, mit Ausnahme des Bleies, welches sich gleich dem Silber in diesen Tropfen angehäuft

hatte. Da das in Tropfen aus dem erkaltenden Wismuth austretende Metall der am längsten flüssig gebliebene Theil desselben ist, so stehen die hier beobachteten Thatsachen in theilweisem Widerspruch mit den Angaben von Cl. Winkler (Hofman, *Bericht üb. Fortschr. d. chem. Industrie* I, 958), nach welchen sich Blei zwar bei erkaltendem Wismuth im flüssigen Theil concentrirt, Silber aber in den zuerst erstarrenden Antheil übergeht. — An das häufige Vorkommen von Silber in Wismuth anknüpfend, stellt sich der Verfasser die Frage, ob wohl nun auch in das basische Wismuthnitrat der Apotheken das Silber mit übergehen wird und spricht die Ansicht aus, dass dies nicht geschehen könne, wenn vor Fällung des basischen Salzes eine Krystallisation des neutralen Salzes vorgenommen wird, dass aber, sofern man die Fällung sogleich mit der rohen Auflösung des Salzes in Salpetersäure ausführt, etwa darin gelöstes Chlorsilber in den Niederschlag mit eingehen müsste. Dass Chlorsilber in Salpetersäure und auch in concentrirter saurer Wismuthnitratlösung etwas löslich ist, ist ja eine bekannte Thatsache. In der That fand sich auch in 3 unter 12 Mustern Bismuthum subnitricum der Apotheken ein deutlich nachweisbarer Silbergehalt. Auf diesen Silbergehalt des basischen Wismuthnitrats ist vielleicht die Angabe von Otto (*Lehrb. d. unorg. Chem.* III, 712) zurückzuführen, dass aus demselben dargestelltes Oxyd lichtempfindlich sei. Ein zur Prüfung dieser Angabe aus destillirtem Wismuthchlorid gewonnenes Oxyd zeigte sich nach 14 Tage lang dauernder Belichtung im zerstreuten Tageslicht unverändert. Mylius.

Ueber die Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen von G. D. van Cleef (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 58—68). Während H. Rose, Hertwig, Berzelius und Fremy zur Erklärung des bekannten Farbwechsels bei den Chromoxydsalzen zwei Modificationen des Chromoxyds annahmen, Schrötter sowie Löwel die Veränderung aus der Existenz verschieden gewässerter Salze herleiten wollten und Fischer und Jacquelin die Farbänderung des Chromalauns durch eine Trennung desselben in andere Salze zu erklären suchten, hat Krüger (*Pogg. Ann.* 61, 218) die Ansicht ausgesprochen, dass die violetten Salze beim Uebergang in die grünen in saure und basische zerfallen, indem er sich darauf stützte, dass Alkohol aus der grünen Chromoxydsalzlösung ein basisches Salz fällte. Siewert (*Ann. chem.* 126, 86) bestätigte die Angaben von Krüger. Wenn nun auch die Erklärung von Krüger die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat, so kann ihr doch immer entgegengehalten werden, dass möglicherweise erst der Alkohol die Trennung in basische und saure Salze verursacht hat. Dieser Einwurf wird aber durch die vom Verfasser beobachtete Thatsache widerlegt, dass bei der Dialyse von grünen Chromoxydsalzlösungen in dem Dialysator basisches Salz ver-

bleibt, indem saures Salz in das Wasser austritt, während frisch bereitete Lösungen violetter Salze nach der Dialyse sowohl im Dialysator, als ausserhalb 1 Molekül Chromoxyd auf 3 Moleküle Schwefelsäure enthalten. Nebenbei wurde auf demselben Wege bestätigt, was Erhard spectroscopisch bereits nachgewiesen hatte, dass die violetten Lösungen nicht nur beim Erwärmen, sondern mit der Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in grüne übergehen. Für die Richtigkeit der von Krüger ausgesprochenen Ansicht spricht übrigens auch noch die weitere Beobachtung, dass die violetten Lösungen durch Zusatz geringer Mengen eines basischen Oxyds grün, die grünen durch Säurezusatz violett werden. Mylius.

Ueber den Wasserverlust einiger Chromoxydsalze von G. D. van Cleeff (*Journ. pr Chem.* [2] 23, 69—74). Schrötter hat angegeben, dass violettes Chromsulfat, mit Alkohol gefällt und bei 35° getrocknet, 15 Moleküle Krystallwasser enthält, von denen bei 100° 10 Moleküle entweichen, indem sich grünes Salz bildet, während die übrigen 5 Moleküle erst bei der Temperatur des siedenden Leinöls ausgetrieben werden können. Cleeff findet jetzt, dass schon bei 75—80° über 12 Moleküle, bei 90—95° 13 Moleküle, bei 100° über 14 Moleküle entweichen, demnach eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der Bindungsenergie der ersten 10 und der folgenden 5 Moleküle Krystallwasser nicht existirt. — Der Chromkalialaun mit 24 Molekülen Wasser verlor früheren Angaben entsprechend die ersten 12 Moleküle über Schwefelsäure, die nächsten 6 aber nicht erst über 100° und weitere 6 bei 300°, sondern theilweise schon von 86° an, das 18. Molekül bei 90—94° und das 21. bei 110—116°, ohne dass zwischen dem 13. und den folgenden ein Unterschied zu bemerken war. Das Chromammoniakalaun verhielt sich in ähnlicher Weise. Die Annahme von 5 oder 6 Molekülen Constitutionswasser in den grünen Chromoxydsalzen ist daher unbegründet. Mylius.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen von O. T. Christensen (*Journ. pr. Chem.* [2], 23, 26—54). Von Jörgensen war bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Chromammoniakverbindungen (*diese Berichte* XII, 2019) nachgewiesen worden, dass es ausser den von ihm untersuchten Purpureochromverbindungen auch Roseoverbindungen des Chroms giebt, welche den Roseokobaltverbindungen entsprechen. Dieselben sind jedoch nicht nach Art der letzteren zu gewinnen, sondern können, wie der Verfasser gefunden hat, nur durch Neutralisation des Roseochromhydrats mit der Säure, deren Salz man darstellen will, rein erhalten werden. Dieses Hydrat selbst wird folgendermaassen dargestellt: Chlorpurpureochromchlorid, $Cr_2Cl_6(NH_3)_{10}$, wird mit einem grossen Ueberschuss von Silberoxyd unter Ausschluss des Tageslichts während 4 Minuten behandelt und dann filtrirt. Die tiefrothe Lösung giebt, unmittelbar in schwache

Salzsäure filtrirt, so dass diese immer nur in geringem Ueberschuss vorhanden ist, eine Lösung von orangerothem Roseochromchlorid, $Cr_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 2H_2O$, welches durch freiwillige Verdunstung in starkem Luftzuge krystallisirt erhalten werden kann. Ein Verdunsten zur Trockne ist zu vermeiden, da in der sauren Mutterlauge mit der Zeit immer grössere Mengen von Chloropurpureochlorid entstehen. Es giebt an Silbersalze den ganzen Chlorgehalt ab, während in Chloropurpureochlorid nur 4 Atome Chlor durch Silbernitrat fällbar sind. Roseochrombromid, $Cr_2(NH_3)_{10}Br_6 + 2H_2O$, auf analoge Weise dargestellt, ist beständiger als das vorige. Es kann ziemlich lange unter concentrirter Bromwasserstoffsäure stehen, ohne dass ein Uebergang in Purpureosalz stattfindet. Erst beim Kochen geht es in dieses über. Beim Stehen zersetzt sich die neutrale Lösung, während dies bei Anwesenheit einer geringen Menge Säure nicht stattfindet. Aehnlich, aber noch beständiger, ist das Jodid. Das Sulfat, $Cr_2.(NH_3)_{10}(SO_4)_3 + 5H_2O$, bildet, mit Alkohol ausgefällt, einen öligen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Nitrat, $Cr_2.(NH_3)_{10}.(NO_3)_6 + 2H_2O$, ist ein gelbrothes, krystallinisches Salz, welches beim Erhitzen verpufft. Aus der wässrigen Lösung des Roseochrombromids fällt Natriumplatinbromid Roseochromplatinbromid, $Cr_2.(NH_3)_{10}.Br_2.2PtBr_6 + 4H_2O$. Aus frischer wässriger Lösung des Sulfats fallen auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid goldglänzende Krystalle von Roseochromsulfatoplatinchlorid, $Cr_2.10NH_3.(SO_4)_2.PtCl_6$, auf Zusatz von Natriumplatinbromid tiefer gefärbte, mikroskopische Krystalle des analog zusammengesetzten Roseochromsulfatplatinbromids. Aus Roseochromchloridlösung fällt Quecksilberchlorid Roseochromquecksilberchlorid, $Cr_2.10NH_3.Cl_6, 6HgCl_2 + 4H_2O$. Roseochrombromochromat, $Cr_2.10NH_3.Br_2(CrO_4)_2$, entsteht, wenn concentrirte Lösungen von Roseochrombromid und chromsaurem Kali zusammengegossen werden als rothbrauner krystallinischer Niederschlag. — Endlich wurden durch Wechselzersetzung folgende, den zur Vergleichung ebenfalls dargestellten Roseokobaltverbindungen analog zusammengesetzte Doppelcyanide erhalten.

Roseochromferridcyanid, $(Cr_2.10NH_3)Fe_2Cy_{12} + 3H_2O$, dem Roseokobaltsalz isomorphe, mikroskopische, augitische Prismen; Roseochromkobaltidcyanid, $(Cr_2.10NH_3)Cr_2Cy_{12} + 3H_2O$, dem vorhergehenden isomorphe, chamoisfarbige Kryställchen; Roseokobaltchromidcyanid, $(Cr_2.10NH_3)Cr_2Cy_{12} + 3H_2O$, dem vorhergehenden isomer und isomorph; Roseochromchromidcyanid, $(Cr_2.10NH_3)Cr_2Cy_{12} + 3H_2O$, ein dem vorhergehenden isomorph-krystallinischer, chamoisfarbener Niederschlag. — Mit der Untersuchung der ebenfalls existirenden Xanthochromverbindungen ist der Verfasser beschäftigt.

Mylius.

Ueber die Darstellung des Chloropurpureochromchlorids von O. T. Christensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 23, 54—58). Die von Jörgensen (*diese Berichte* XII, 1727 und 2019) angegebene Methode der Darstellung von Chloropurpureochromchlorid lässt sich mit Vortheil durch folgende ersetzen: Kaliumbichromat wird mit höchst concentrirter Salzsäure und Alkohol reducirt, die Chromchloridlösung von dem durch die Salzsäure ausgeschiedenen Kaliumchlorid getrennt, bei einer Concentration von 12 g Kaliumbichromat auf 50 ccm mit noch 10 ccm höchst concentrirter Salzsäure auf 60° erwärmt und mit Zink zu Chromchlorür reducirt. Diese Operation, welche 5—7 Minuten Zeit erfordert, wird in einem Apparat vorgenommen, welcher gestattet, die reducirte Flüssigkeit, ohne sie der Luft auszusetzen, in ein Gefäss überzuführen, welches auf je 50 g in Arbeit genommenen Kaliumbichromats 600 g Salmiak in 1 L Ammoniakflüssigkeit von 0.90 spec. Gewicht gelöst enthält und kalt gehalten wird. Durch die erhaltene blaue ammoniakalische Lösung wird jetzt Luft zur Oxydation gesaugt und nach Zusatz von 2½ Volumen concentrirter roher Salzsäure gekocht, wodurch Chloropurpureochromchlorid ausgeschieden wird. Nach ½ Stunde wird abgegossen, abermals Salzsäure zur Flüssigkeit gefügt und aus der nach 24 Stunden noch ausgeschiedenen kleineren Menge Salz durch schwache warme Salzsäure der mitgefallene Salmiak ausgezogen. Aus dieser Lösung scheidet sich später noch etwas Luteochromchlorid, $Cr_2 . 12NH_3 . Cl_6$, in gelben Krystallen aus. Das vereinigte Chloropurpureochromchlorid wird nach Jörgensen weiter gereinigt. Die Ausbeute beträgt auf 40—50 g Kaliumbichromat 35 g. Mylius.

Ueber ein neues Derivat des Schwefelstickstoffs von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 91, 1066). Erhält man Schwefelstickstoff mit überschüssigem Schwefelchlorür S_2Cl_2, welches man zweckmässig mit seinem gleichen Volum Chloroform verdünnt, einige Zeit im Sieden, so scheidet sich ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus, welches unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, wenig löslich in heissem Chloroform ist, etwas mehr in Thionylchlorid, aus welchem es in bräunlichen Nadeln krystallisirt. Es hat die Zusammensetzung S_4N_3Cl, erträgt Hitze besser als Schwefelstickstoff, verändert sich nicht an trockener, langsam an feuchter Luft, löst sich in Wasser, indem es ein schwarzes, in Ammoniak lösliches Pulver sich abscheiden lässt. In concentrirter, reiner Salpetersäure löst sich die Verbindung und beim Verdunsten der Lösung im Vacuum hinterbleiben blätterige, voluminöse Krystalle der Zusammensetzung $S_4N_3 . NO_3$.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorür unter Salzsäureentwicklung und auf Zusatz von 4—5 Volumen Eisessig scheiden sich blassgelbe Nadeln aus, $S_4N_3 . SO_4H$.

Es spielt demnach die Gruppe S_4N_3 die Rolle einer Base. Verfasser vergleicht sie mit dem Radical der Sulfinverbindungen

z. B. $(CH_3)_2SCl$ u. s. w. und nennt, indem er die Gruppe SN als Thiazyl bezeichnet, dies Radical S_4N_3---S_3N_3≡≡S--- Thiotrithiazyl, so dass die besprochenen Verbindungen das Chlorid, Nitrat und Bisulfat des Thiotrithiazyls sind. Pinner.

Ueber unterphosphorigsaures Platinoxydul von R. Engel (*Compt. rend.* 91, 1068). Leitet man Phosphorwasserstoff in eine auf 0° abgekühlte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte alkoholische Lösung von Platinchlorid, so scheidet sich als gelber Niederschlag das oben genannte Salz $Pt(H_2PO_2)_2$ aus. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., wird durch Salpetersäure und Chlorwasser oxydirt, zersetzt sich oberhalb 100° unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, wird durch concentrirte kochende Kalilauge zersetzt und reducirt in Wasser suspendirt schon in der Kälte Silber-, Quecksilber-, Palladium- und selbst Kupfersalze, indem es theilweise selbst reducirt wird. Pinner.

Ueber borwolframsaure Natriumsalze von D. Klein (*Compt. rend.* 91, 1070). In Fortsetzung seiner Untersuchung über borwolframsaure Salze (vergl. *diese Ber.* XIII, 1977, 2077) hat Verfasser jetzt aus den Mutterlaugen ein borduodeciwolframsaures Tetranatriumsalz durch wiederholtes Eindampfen und Abkühlenlassen der Lösung in sehr leicht löslichen Krystallen erhalten. Seine gesättigte Lösung hat die Dichte 3.0. Er schlägt vor, die Lösung dieses Salzes statt der silicowolframsauren Kaliumsalze von Marignac oder des metawolframsauren Natriums von Scheibler in der Analyse zu verwenden.

Fügt man zu einer mit überschüssiger Borsäure versetzten Lösung von wolframsaurem Natron, die für sich beim Abdampfen nicht krystallisirt, viel Salzsäure, so scheiden sich innerhalb 24 Stunden Krystalle aus, die aus Wasser beim Verdunsten desselben in diamantglänzenden, hexagonalen Prismen auskrystallisiren. Sie sind borduodeciwolframsaures Dinatrium. Pinner.

Ueber die Chlorhydrate der Metallchloride und über die Reduktion der Chloride durch Wasserstoff von Berthelot (*Compt. rend.* 91, 1024). Die Eigenschaft der Metallchloride, mit Chlorwasserstoffsäure bestimmte Verbindungen einzugehen, ist nach Berthelot eine ziemlich allgemeine. Hauptsächlich um Einblick in die Bildungswärme derselben zu gewinnen, hat er eine Anzahl solcher dem Platin- und Goldchloridchlorwasserstoff analoger Verbindungen dargestellt. (Vergl. die Versuche von Ditte, *diese Berichte* XIV, 105.)

Eine kalt gesättigte Chlorcadmiumlösung wird auf Zusatz gesättigter Salzsäure zum Theil gefällt, der Niederschlag besteht jedoch lediglich aus unverändertem Chlorcadmium. Leitet man aber in die Lösung Salzsäuregas, so scheiden sich harte, sehr glänzende Krystalle

der Zusammensetzung $CdCl_2 . 2 HCl + 7 H_2N$ aus. An der Luft verlieren diese Krystalle sehr schnell Salzsäure, werden matt und undurchsichtig, ebenso werden sie durch Hitze zersetzt. Gleichwohl absorbirt wasserfreies, geschmolzenes Chlorcadmium auf hohe Temperatur in einer Atmosphäre von Salzsäuregas erhitzt, geringe Mengen dieses Gases. Die Bildungswärme dieser Verbindung, aus der Lösungswärme berechnet, beträgt + 20.1 Cal. (für die $7 H_2O$ flüssig) und + 15.0 Cal. (für die $7 H_2O$ fest), ist also sehr bedeutend.

In gleicher Weise ist das Bromhydrat-Bromcadmium dargestellt worden. Die Jodwasserstoff-Jodcadmiumverbindung konnte wegen zu grosser Zersetzlichkeit nicht isolirt werden.

Ebenso wenig gelang es die Chlorwasserstoffchlorbleiverbindung in krystallisirtem Zustande darzustellen. Dagegen entsteht leicht Jodwasserstoffjodblei $HJ . PbJ_2 + 5 H_2O$ beim Einleiten in in Wasser suspendirtes Jodblei, wobei das Jodblei sich reichlich auflöst und beim Erkalten der Lösung sich ausscheidet. Diese Verbindung ist gelb, heller als Jodblei, verliert an der Luft und am Licht Jodwasserstoffsäure und färbt sich roth. Die berechnete Bildungswärme beträgt 22.3 Cal. (Krystallwasser als flüssig berechnet), 16.1 Cal. (Krystallwasser als fest berechnet.)

Endlich wurde Jodwasserstoffjodsilber, $HJ . 3 AgJ + 7 H_2O$, in durchsichtigen Krystallblättchen erhalten und deren Bildungswärme zu 21.6 Calorien, resp. 11.6 Cal. berechnet. Ausser dieser existirt eine andere in Jodwasserstoffsäure sehr leicht lösliche Verbindung, welche nicht im krystallisirten Zustande gewonnen werden konnte.

Bei der grossen Bildungswärme, welche diese so leicht zersetzbaren Verbindungen besitzen, ist ihnen nach Berthelot eine wichtige Rolle bei vielen bisher unerklärten Reaktionen zuzuschreiben. So wäre z. B. die Zersetzung des Quecksilberchlorürs beim Kochen mit Salzsäure in Quecksilberchlorid und Quecksilber auf die intermediäre Entstehung einer solchen Verbindung zurückzuführen:

$$2 HgCl + n HCl = HgCl_2 . n HCl + Hg,$$

denn die Zersetzung $2 HgCl = HgCl_2$ (fest) + Hg (flüssig) würde 9.5 Cal. absorbiren, aber die Bildungswärme für $HgCl_2 . n HCl$ ist grösser als 9.5 Cal., so dass auch nach den Gesetzen der Thermochemie diese Zersetzung erfolgen kann. Ebenso spielt die vorübergehende Entstehung dieser Chlorwasserstoffchlormetallverbindungen eine Rolle bei der Reduktion von Metallchloriden durch Wasserstoff, obwohl dieselben Metalle in entgegengesetzter Reaktion Salzsäure bei geeigneter Temperatur zu zersetzen vermögen. Planer.

Organische Chemie.

Ueber einige Derivate des Morphins von K. Polstorff (*Arch. Pharm.* XIV, 401—431) ist bereits in gedrängter Fassung enthalten in *diesen Berichten* XIII, 86—99.

Zur Constitution des Diallyls von B. Sorokin. (*Journ. pr. Chem.* (2) 26, 1—22.) Ueber die Constitution des Diallyls haben bisher zwei Ansichten einander gegenüber gestanden. Tollens (*diese Berichte* VI, 518) ist der Ansicht, dass das Allyl $CH_2{=}CHCH_2$— sich bei der Bildung des Diallyls umlagert, so dass das letztere $CH_3.CH{=}CHCH{=}CH.CH_3$ zusammengesetzt ist, indem er sich darauf stützt, dass das Diallyl den Siedepunkt des Dipseudopropyls besitzt, nicht, wie man dies bei dem sonstigen Uebereinstimmen der Siedepunkte der Allyl- und Propylverbindungen erwarten sollte, den des normalen Dipropyls. Dieser Anschauung steht die von Henry entgegen, welcher aus der Bildung des Dipropargyls (*diese Berichte* VI, 955) darauf schliesst, dass die Zusammensetzung des Diallyls durch die Formel $CH_2{=}CHCH_2.CH_2CH{=}CH_2$ ausgedrückt werde. Um für die eine oder die andere dieser Ansichten experimentale Beweise zu finden, stellte der Verfasser zunächst Diallyl in grösserer Menge dar und zwar entschied er sich nach mehrfachen Versuchen für die Linnemann'sche Methode (*Ann. Chem.* 140, 180), die Destillation von Quecksilberallyl, welches 60 pCt. der berechneten Ausbeute an Diallyl lieferte. Das erhaltene Diallyl oxydirte er 1) mit Chromsäuregemisch, 2) mit neutralem übermangansaurem Kali, 3) mit saurer Lösung desselben. Im Fall 1 erhielt er Essigsäure, Kohlensäure und geringe Mengen einer festen, bei 180° schmelzenden Säure (wohl Bernsteinsäure), im zweiten Falle Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure, im Falle 3 als Hauptprodukt Bernsteinsäure neben Kohlensäure, Essigsäure und einer kohlenstoffreichen flüchtigen Säure. Aus der Bildung der Bernsteinsäure schliesst nun der Verfasser, dass die Formel Henry's die richtige ist; denn da bei Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Regel nach die Spaltung an den doppelten Bindungen eintritt, so müsste, im Falle die Formel von Tollens die richtige wäre, nur Essigsäure und Oxalsäure, nicht aber Bernsteinsäure entstehen. Das Auftreten von Essigsäure und Kohlensäure neben der Bernsteinsäure dürfte dadurch zu erklären sein, dass in einer Nebenreaktion Hydratation des Diallyls und darauf erst Oxydation stattgefunden hat. Diese Hypothese findet ihre Stütze darin, dass das aus Zweifach-Jodwasserstoffdiallyl dargestellte Glycol, $C_6H_{12}(OH)_2 = CH_3.CH(OH)CH_2.CH_2.CH(OH)CH_3$, welches Sorokin Secundär-secundäres Dimethylnormalbutylenglycol nennt, bei der

Oxydation mit Chromsäuregemisch Kohlensäure und Essigsäure liefert, ebenso nach Jekyll (*Zeitschr. Chem.* 1871, 36) das Diallylmonohydrat oder Pseudohexylenoxyd, $C_6H_{12}O$. Das genannte Glycol übrigens wurde von etwas andern Eigenschaften gefunden, als Wurtz angiebt, insofern es nicht bei 212—215°, sondern bei 219—220° unter 745.2 mm Druck (Quecksilberfaden im Dampf), siedete. Sein spec. Gewicht wurde bei 0° = 0.9759, bei 24° = 0.9605 gefunden (nach Wurtz 0.9638 bei 0°). Endlich lieferte auch der dritte bekannte Alkohol des Diallyls, der Diallylpseudoalkohol (Methylcrotylcarbinol), $C_6H_{11}(OH) = CH_2 = CH.CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ mit Chromsäuregemisch oxydirt Kohlensäure und Essigsäure. Mylius.

Ueber Allyldiisopropylcarbinol und die sich aus demselben bildende β-Diisopropyläthylenmilchsäure von W. Lebedinsky (*Journ. pr. Chem.* (2) 28, 23—25). Auf ähnliche Weise, wie Saytzeff durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Aceton Allyldimethylcarbinol dargestellt hat (*diese Berichte* IX, 77; 1601), erhielt der Verfasser aus Diisopropylketon das Allyldiisopropylcarbinol, eine bei 169—171° siedende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von Terpentingeruch, welche 2 Br. durch Addition aufzunehmen vermag. Durch Oxydation des Alkohols mit übermangansaurem Kali wurde neben Isobuttersäure und Oxalsäure eine syrupartige Säure erhalten, deren Silbersalz 38.88 pCt. Silber und deren Barytsalz 28.5 pCt. Baryum enthielt, woraus geschlossen wird, dass dieselbe die Zusammensetzung $CH.(CH_3)_2.(COH.CH_2.COOH).(CH_3)_2CH$ besitzt. Dieselbe wird β-Diisopropyläthylenmilchsäure genannt. Mylius.

Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins. 1) Ueber Aethylhydroxylamin und die Bestimmung der Dampfdichte einiger Hydroxylaminderivate von O. Gürke (*Ann. Chem.* 205, 273).

Anknüpfend an frühere in den Annalen veröffentlichte Abhandlungen von Lossen und seinen Schülern (vergl. *diese Berichte* VI, 1392) wird jetzt mitgetheilt, dass Aethylbenzhydroxamsaures Aethyl $N(C_7H_5O).(C_2H_5)_2.O$ unter sehr geringer Zersetzung bei 244° (755 *mm* Bar.) siedet, das spec. Gewicht 1.0258 bei 17° und die Dampfdichte (bestimmt in Hofmann's Apparat im Benzoëätherdampf) 6.56 statt 6.68 besitzt.

Das schon früher beschriebene daraus dargestellte Chlorhydrat des Aethylhydroxylamins wird zweckmässig durch Erhitzen des Aethylbenzhydroxamsäureäthers mit wasserhaltigem, mit Salzsäuregas gesättigtem Aether, wobei es sich krystallinisch ausscheidet, gewonnen. Das Salz schmilzt bei 128°. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt zersetzt es sich in Chloräthyl und Hydroxylaminsalz, bei höherer Temperatur entsteht Salmiak. Mit Silbersulfat zersetzt liefert es beim Abdampfen

nicht das neutrale, sondern das saure Sulfat, ebenso mit Silberoxalat zersetzt das saure Oxalat.

Das freie Aethylhydroxylamin, aus dem Chlorhydrat mittels festen Kaliumhydrats dargestellt, ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 80° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, aber nicht an Ammoniak erinnerndem Geruch, in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether. Sein spec. Gewicht ist 0.8827 bei 7.5°. Durch Natrium wird es unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Mit Silbernitrat giebt es einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag, beim Kochen reducirt es das Silbernitrat. Mit Queckbilberchlorid erzeugt es einen weissen, beim Kochen nicht reducirbaren Niederschlag. Mit Kupfersulfat liefert es eine blauweisse, in überschüssiger Kupferlösung mit lasurblauer Farbe lösliche Fällung. Beim Kochen dieser Lösung fällt ein apfelgrünes Pulver nieder, Reduktion dagegen bewirkt die Base auch in alkalischer Kupferlösung nicht.

Pinner.

2) Ueber α- und β-Dibenzhydroxamsäureäthyläther und α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure; ein Beitrag zur Kenntniss der sogenannten physikalischen Isomerie von O. Gürke (*Ann. Chem.* **205**, 279). Von Lossen und Lanni ist bereits der durch Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber als Hauptprodukt entstehende α-Dibenzhydroxamsäureäthyläther $N(C_7H_5O)_2$, $C_2H_5.O$ beschrieben worden. Derselbe schmilzt bei 58°, besitzt das spec. Gewicht 1.2433 bei 18.4°, krystallisirt im rhombischen System (a : b : c = 0.69697 : 1 : 0.59112) und zersetzt sich beim Erhitzen über 170° in Benzoësäure, Benzonitril und Aldehyd, während die Dibenzhydroxamsäure in Benzoësäure und Phenylcyanat, das Tribenzhydroxylamin in Benzoësäureanhydrid und Phenylcyanat zerfällt.

Neben diesem Aether entsteht in kleiner Menge der früher nur in unreinem Zustande erhaltene β-Dibenzhydroxamsäureäther, den man, wie es scheint, ausschliesslich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid sowohl auf α- als auf β-Aethylbenzhydroxamsäure erhält. Er bildet asymmetrische tafelartige Krystalle, schmilzt bei 63°, hat das spec. Gewicht 1.2395 bei 18.4° und ist noch leichter als die α-Modifikation in Weingeist und Aether löslich. Beim Erhitzen für sich, ebenso beim Erhitzen mit Salzsäure liefert er dieselben Produkte wie der isomere Aether, jedoch beginnt seine Zersetzung erst bei 225°. Versuche, die Umwandlung einer Modifikation in die andere durch Zusammenschmelzen zu bewirken, führten nicht zum Ziel.

Durch Kalilauge entstehen aus beiden Aethern unter Benzoylabspaltung zwei verschiedene Aethylbenzhydroxamsäuren. Die α-Modifikation, bereits früher beschrieben, schmilzt bei 53.5°, besitzt das spec. Gewicht 1.209 und beginnt bei 180° sich zu zersetzen und

zwar je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise. Als Zersetzungsprodukte treten auf in grösserer Menge Benzonitril, Benzoësäureäther, Alkohol, Wasser und Stickstoff, in geringerer Menge Benzamid, Benzoësäure, Stickoxyd und Kohlensäure. *Beim Erhitzen mit* Salzsäure liefert sie Benzoësäureäther und Hydroxylamin.

β-Aethylbenzhydroxamsäure $N(C_7H_5O)(C_2H_5)HO$ bildet sich nur und dann in heftiger Reaktion beim Kochen des β-Dibenzhydroxamsäureäthers mit stärkerer Kalilauge (50 pCt.) und bildet wie ihre Isomere monosymmetrische Krystalle, schmilzt aber bei 67.5—68°, besitzt das spec. Gewicht 1.185, ist leichter in Petroleumäther löslich und liefert beim Erhitzen für sich und mit Salzsäure dieselben Produkte wie die α-Modifikation. Dagegen ist sie in Kalilauge schwieriger löslich, lässt sich dieser Lösung durch Aether leichter entziehen und scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert ab. Eine Ueberführung der einen Modifikation in die andere gelang auch hier nicht.

Verschieden von beiden Modifikationen, in denen die Aethylgruppe den dritten ersetzbaren Wasserstoff des Hydroxylamins vertritt, $(N.\overset{1}{C_7}H_5O.\overset{2}{H}.\overset{3}{C_2}H_5)O$, ist der von Waldstein in den Annalen (181, 384) beschriebene Benzhydroxamsäureäthyläther $N.\overset{1}{C_7}H_5O.\overset{2}{C_2}H_5.\overset{3}{H}O$, der beim Erhitzen mit Salzsäure Benzoësäure und Aethylhydroxylamin, beim Erhitzen für sich über 190° Benzamid, Phenylcyanat, Aldehyd und Alkohol liefert.

In einer Schlussbemerkung zu dieser Abhandlung ist Hr. Lossen geneigt, die Verschiedenheit der Dibenzhydroxamsäureäther und der Aethylbenzhydroxamsäuren als physikalische Isomerie aufzufassen, macht aber zugleich darauf aufmerksam, dass bei den bis jetzt beobachteten physikalisch isomeren Körpern eine leichte Ueberführung der einen Modifikation in die andere möglich gewesen ist. Pinner.

3. Phtalylhydroxylamin; Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure von Lassar Cohn (*Ann. Chem.* **205**, 295). Das Phtalylhydroxylamin wird dargestellt, indem man in eine concentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin unter zeitweiliger Kühlung ein Gemenge von Phtalylchlorid und Natriumcarbonat in kleinen Portionen und mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, einträgt, bis in einer entnommenen Probe kein Hydroxylamin sich mehr nachweisen lässt. Es entsteht ein rother Brei, den man abfiltrirt. Das dunkelrothe Filtrat (die Lösung von Phtalylhydroxylaminnatrium) wird mit Salzsäure bis fast zum Verschwinden der rothen Farbe versetzt und dadurch Phtalylhydroxylamin gefällt. Die erwähnte Krystallmasse wird mit kalter Sodalösung ausgezogen, so

lange diese sich noch roth färbt, und jedesmal schnell filtrirt und mit Salzsäure gefällt.

Aus kochendem Weingeist, worin es leicht löslich ist, krystallisirt das Phtalylhydroxylamin, $C_8H_7NO_3$, in Nadeln oder Blättchen, ist etwas in Wasser, nicht in Aether und Benzol löslich und zeigt das Verhalten einer Säure, indem es sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht mit rother Farbe löst. Es schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Von Salzen, die sämmtlich lebhaft gefärbt sind, sind untersucht worden: das Kaliumsalz, $C_8H_6NO_3K$, durch Fällen einer weingeistigen Phtalylhydroxylaminlösung mit der berechneten Menge weingeistiger Kalilauge erhalten, ist ein rother Niederschlag, der aus Wasser nicht umkrystallisirt werden kann; das Natriumsalz $C_8H_6NO_3Na$, in gleicher Weise als rother amorpher Niederschlag erhalten, das Silbersalz, $C_8H_6NO_3Ag$, ein dunkelrother, durch Doppelzersetzung zu erhaltender Niederschlag, das Bleisalz, ein gelbrother Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, und das Baryumsalz, $4(C_8H_6NO_3)_2Ba + BaCl_2$, ein gelbrother Niederschlag.

Durch mehrtägiges Stehenlassen des Silbersalzes des Phtalylhydroxylamins mit Jodäthyl entsteht Aethylphtalylhydroxylamin $N(C_8H_4O_2).C_2H_5.O$ in nur einer Modifikation. Durch Waschen mit Sodalösung von regenerirtem Phtalylhydroxylamin befreit, krystallisirt es aus Petroleumäther in farblosen Krystallen, die bei 103—104° schmelzen, bei 85° erstarren und bei 270° ohne erhebliche Zersetzung destilliren.

Das Phtalylhydroxylamin zersetzt sich beim Erhitzen hauptsächlich unter Bildung von Phtalsäureanhydrid, daneben entstehen Stickstoff, Ammoniak und andere Produkte. Beim Kochen des Phtalylhydroxylamins mit 1 Mol. weingeistiger Kalilauge löst sich das zuerst gefällte Kaliumsalz wieder und es entsteht das Kaliumsalz der Anthranilsäure, welche mittelst Diazotirung in Salicylsäure übergeführt wurde. Dadurch ist die direkte Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure gelungen. Erwärmt man das Phtalylhydroxylamin mit 2 Mol. weingeistiger Kalilauge auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz der Hydroxylphtalaminsäure, $C_8H_7NO_4$, ab. Das Kaliumsalz, $C_8H_6NO_4K$, bildet schwach gelb gefärbte harte Krystalle, ist leicht löslich in Wasser und giebt mit Bleiacetat das neutrale Salz $C_8H_5NO_4Pb$ als weissen Niederschlag, während das secundäre Kaliumsalz ebenso wenig wie das entsprechende Salz der Oxalhydroxamsäure zu erhalten ist. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes bleibt die Flüssigkeit klar und giebt, wie das Kaliumsalz, violette Eisenreaktion, aber nach einigen Tagen scheidet sich Phtalylhydroxylamin aus der Lösung aus. Es muss demnach die Hydroxylphtalaminsäure zunächst in

Lösung existiren, weil alle primär substituirten Hydroxamsäuren mit Eisenchlorid Violettfärbung geben, während die secundär substituirten farblos bleiben. Wässrige Kalilauge scheint zunächst aus Phtalylhydroxylamin Hydroxylphtalaminsäure zu bilden, bei sehr concentrirter Lauge geht die Zersetzung weiter und es entsteht Hydroxylamin. Bei der Zersetzung des Aethylphtalylhydroxylamins durch wässrige oder alkoholische Kalilauge wurden keine bestimmten Resultate erzielt.

Schliesslich wird auf die Aehnlichkeit zwischen Phtalylhydroxylamin und den Nitrolsäuren hingewiesen, die als freie Säuren farblos sind und mit Alkalien tief roth gefärbte Salze geben. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylacetat von W. H. Perkin und W. R. Hodgkinson (*Chem. soc.* 1880, 721). Werden äquivalente Mengen Benzylchlorid und Phenylacetat mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt, so resultirt ein zwischen 310 und 320° siedendes, schwach gelbes, blau fluorescirendes Oel von der Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_3$. Beim Verseifen desselben mit alkoholischer Kalilauge entsteht einerseits ein in Alkali unlöslicher Körper $C_{10}H_{10}O$ Sdp. 290—300°, Schmp. 39°, wahrscheinlich Cinnamylmethylketon, andererseits Essigsäure und Benzylphenol, Sdp. 320 bis 322°, Schmp. 80—81°. Letzteres lässt sich leicht mittelst Essigsäureanhydrid in ein bei derselben Temperatur siedendes Acetat überführen. Das Acetat, wie das Phenol wurden auf anderem Wege schon von Paterno (*diese Berichte* V, 288 u. VI, 1208) dargestellt. Benzylphenylacetat und Chlorwasserstoff sind die direkten Einwirkungsprodukte des Benzylchlorids auf Phenylacetat; der Körper $C_{10}H_{10}O$ entsteht wahrscheinlich in einer secundären Reaktion. Setzt man den erwähnten Substanzen etwas Aluminiumchlorid zu, so erfolgt die Reaktion mit einiger Heftigkeit in kurzer Zeit. Es entsteht wieder unter Entwicklung von Chlorwasserstoff der Körper $C_{25}H_{24}O_3$; ferner Essigsäureanhydrid, Toluol und Anthracen; letztere beide übrigens auch, wenn Benzylchlorid für sich allein mit Aluminiumchlorid erhitzt wird. — Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Aethylacetat im geschlossenen Rohr bei 150° entstehen: Chlorwasserstoff, Essigsäureanhydrid, Aethyläther und Stilben. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Cyan von E. Frankland und C. Graham (*Chem. soc.* 1880, 740). Die Substanzen wirken bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander unter Bildung von Propionitril und Zinkcyanid. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylcyanid von E. Frankland und D. A. Louis (*Chem. soc.* 1880, 742). Benzoylcyanid wirkt ziemlich heftig auf in Aether gelöstes Zinkäthyl. Durch Extrahiren des vom Aether befreiten Reaktionsproduktes mit heissem Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel

werden weisse, bei 123—124° schmelzende Nadeln gewonnen, deren Analyse zu der Bruttoformel $C_{24}H_{19}NO_2$ führte. Der Körper erhält den Namen Benzcyanidin. In der alkoholischen Mutterlauge fand sich Propiophenon, welches Freund (*Ann.* 118, 20) aus Benzoylchlorid und Zinkäthyl erhalten hat. Um die Aehnlichkeit der Wirkungsweise des Benzoylchlorids und Benzoylcyanids weiter hervorzuheben, haben die Verfasser Ammoniak und Anilin auf Benzoylcyanid einwirken lassen, und Benzamid resp. Benzanilid erhalten. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Diazonaphtalin auf Salicylsäure von Percy Frankland (*Chem. soc.* 1880, 740). Diazonaphtalin bildet, mit einer alkalischen Lösung von Salicylsäure erwärmt, Naphtylazosalicylsaures Natron, $C_{10}H_7N_2 . C_6H_3 . OH . COONa$. Dasselbe löst sich erst in 1420 Theilen kalten und 644 Theilen heissen Wassers. Die freie Säure lässt sich aus kochendem Benzol umkrystallisiren. Bei der Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure liefert sie Naphtylamin und Paraamidosalicylsäure. Letztere wurde in Diazosalicylsäure, und weiter in Parajodsalicylsäure, Schmp. 193.5°, und Paraoxysalicylsäure, Schmp. 195—197° übergeführt. Verfasser hat ferner zwei Körper beobachtet, die auch immer entstehen, wenn eine Lösung von Diazonaphtalinchlorid mit Natriumcarbonat neutralisirt wird; der eine ist in kaustischem Alkali löslich, der andere unlöslich. Die Constitution dieser Körper ist noch ebenso wenig aufgeklärt, wie die der unter denselben Bedingungen aus Diazobenzol entstehenden.

Schotten.

Mit Versuchen über Umwandlung von Cumarin und Cumarsäure in Körper der Indigogruppe ist seit längerer Zeit Herr R. Gnehm beschäftigt. In der Erwartung, Carbostyril zu erhalten, wurde Cumarin mit Ammoniak behandelt, allein weder durch Kochen mit wässerigem noch alkoholischem Ammoniak, selbst unter Druck und erhöhter Temperatur war eine Zersetzung in gewünschtem Sinne zu erzielen. Auch Chlorzinkammoniak, das von Merz und Weith (*diese Berichte* XIII, 1298) mit so grossem Erfolg benutzt wurde, erwies sich unwirksam. Das bei den Versuchen verwendete Cumarin ist aus Salicylaldehyd bereitet worden. Die beste Ausbeute wurde nach folgendem Verfahren erhalten: Eine Mischung von 20 g Salicylaldehyd, 50 g Essigsäureanhydrid, 250 g trocknem essigsaurem Natron wird im Oelbad ca. 10 Minuten auf 140° erhitzt. Man versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, um das gebildete Cumarin mit unangegriffenem Salicylaldehyd abzuscheiden. Nachdem das ölige Produkt gewaschen, wird es destillirt. Ausbeute = 9 g.

Auch zahlreiche Versuche, die Cumarsäure durch Einwirkung von Ammoniak- oder Chlorzinkammoniak in Orthoamidozimmtsäure zu verwandeln, blieben ohne Erfolg. Möglicherweise tritt bei der Temperatur, bei welcher Reaktion stattfindet, bereits weitergehende Zer-

setzung ein. Vielleicht macht auch die Anwesenheit der Carboxylgruppe die Phenole resistenzfähiger gegen Ammoniak. Hierfür spricht auch der Umstand, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die Salicylsäure in Anthranilsäure überzuführen. W. Michler.

Acetylorthoamidobenzoësäure von Bedson und King (*Chem. soc.* 1880, 742). Acetorthotoluidin geht bei der Oxydation mit Permanganatlösung in Acetorthoamidobenzoësäure über, eine isomere der von Hofmann (*diese Ber.* IX, 1299) auf demselben Wege aus Acetparatoluidin gewonnenen Säure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, aus heissem Eisessig in prismatischen Nadeln; sie schmilzt bei 179—180°. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie leicht in Anthranilsäure übergeführt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert sie die gut krystallisirende, bei 220° schmelzende Diacetanthranilsäure. Schotten.

Ueber eine sauerstoffhaltige, vom Aldol sich ableitende Base von Ad. Wurtz (*Compt. rend.* 91, 1030). Das durch Wasserabspaltung aus dem Dialdol entstehende Dialdan, $C_8H_{14}O_2$, liefert beim zweitägigen Erhitzen mit überschüssigem wässrigen Ammoniak auf 100° eine Base, die zum Theil nach dem Erkalten als farblose harzige Masse sich abscheidet, zum Theil gelöst bleibt und durch Verdampfung des Ammoniaks gewonnen werden kann. Aus ätherischer Lösung hinterbleibt sie ebenfalls als amorphe Masse. Sie hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{28}N_2O_3$, ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether und besitzt in wässriger Lösung sehr bitteren Geschmack und alkalische Reaktion. Ueberlässt man die wässrige Lösung lange Zeit sich selbst, so trübt sie sich und es scheidet sich eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse aus, anscheinend von derselben Zusammensetzung wie die Base.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{28}N_2O_3.2HCl$, durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Base erhalten, ist ein farbloser, pechartiger Niederschlag, der mit Sublimat und Platinchlorid keinen, mit Goldchlorid einen reichlichen, in Weingeist löslichen Niederschlag giebt. Pinner.

Ueber einige auf die Umwandlung des Chlorals in Metachloral bezügliche Thatsachen von H. Byasson (*Compt. rend.* 91, 1071). Der bekannte freiwillige Uebergang des flüssigen Chlorals in das feste unlösliche Metachloral beruht nach Verfasser auf der durch wiederholte Destillation nicht zu entfernenden Anwesenheit von Spuren von Schwefelsäure. Diese Schwefelsäurespuren können durch Schütteln des Chlorals mit 1 pCt. grob gepulvertem Aetzbaryt und abermalige Destillation beseitigt werden. Alsdann hält sich das Chloral beliebig lange unverändert. Verfasser hat auch reines Chloral, dann mit einer Spur Schwefelsäure und einer Spur Salzsäure versetztes

Chloral in geschlossenen Röhren liegen lassen. Das reine Chloral blieb unverändert, das mit Schwefelsäure versetzte wurde im Licht nach zwei Monaten, im Dunkeln nach fünf Monaten trübe und nach zwei Jahren war es fast vollständig in Metachloral verwandelt; das mit Salzsäure versetzte Chloral trübte sich im Licht nach 10 Monaten, im Dunkeln nach 17 Monaten und war nach zwei Jahren nur sehr unvollständig umgewandelt. Pinner.

Zur Kenntniss der australischen Alstoniarinde von O. Hesse, (*Ann. Chem.* **205**, 360). Die in diesen Berichten (XI, 2234) mitgetheilte wiederholte Untersuchung über die Alkaloïde der Alstoniarinde ist von Hesse weiter geführt. Verfasser nennt jetzt die früher als Chlorogenin bezeichnete Base Alstonin, obwohl dieser Name von anderen Forschern (Palm, v. Müller und Rummel, Oberlin und Schlagdenhauffen) anderen Substanzen aus der Alstoniarinde, die aber nach Hesse keine chemischen Individuen gewesen sein sollen, gegeben worden sind. Die Trennung der verschiedenen Basen wurde in der Weise bewirkt, dass das weingeistige Extrakt der Rinde in Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonat übersättigt, von einem braunen flockigen Niederschlag abfiltrirt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt wurde. Im Petroleumäther lösen sich Porphyrin und andere Basen, während Alstonin in der wässrigen Lösung zurückbleibt und nach Zusatz von Natronlauge mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Der Chloroformlösung wird die Base durch sehr verdünnte Essigsäure entzogen, die saure Lösung mit Thierkohle behandelt, wodurch ein erheblicher Theil des Alstonins, welches auf die Kohle sich niederschlägt, verloren geht, alsdann die Base mit Natronlauge gefällt, durch Decantation ausgewaschen und auf Fliesspapier getrocknet.

Das Alstonin, $C_{21}H_{20}N_2O_4$, ist eine braune amorphe Masse, die im Exsiccator sich noch dunkler färbt und beim Trocknen in dickeren Schichten zu einer schwarzbraunen Masse zusammenbackt. Es enthält lufttrocken $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wird bei 120° wasserfrei, ist frisch gefällt leicht in Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Aether löslich, schmilzt als Hydrat unter 100°, wasserfrei jedoch erst gegen 195° und ist eine starke Base.

Das Porphyrin $C_{21}H_{25}N_3O_2$, welches in der oben erwähnten Petroleumätherlösung sich befindet, wird demselben neben den anderen Substanzen durch verdünnten Essig entzogen, daraus mit Ammoniak gefällt, in Aether gelöst, mit Thierkohle behandelt, wodurch eine als Porphyrosin bezeichnete Verbindung (welche der Kohle durch Essig entzogen werden kann und denselben purpurroth färbt) entfernt wird, aus der ätherischen Lösung alsdann mit Essig ausgeschüttelt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird mit wenig Ligroïn gekocht, die erkaltete und filtrirte Lösung verdunstet, der Rückstand nochmals

in essigsaurer Lösung mit Kohle behandelt und schliesslich die Base gefällt. Sie ist weiss, amorph, leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, schmilzt bei 97°, zeigt in weingeistiger Lösung nach dem Verdünnen mit vielem Wasser schwach blaue, in saurer Lösung starke Fluorescenz, wird von molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure mit Purpurfarbe, von chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit grünlichblauer, allmählich gelbgrün werdender Farbe, von concentrirter Salpetersäure mit Purpurfarbe gelöst. Analysirt wurden die Base und ihr Platinsalz $(C_{21}H_{25}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6 + 4H_2O$. — Bei der Behandlung des Porphyrins mit Ligroïn bleibt ungelöst ein Substanzgemenge, aus welchem durch Neutralisiren der heissen weingeistigen Lösung mit Schwefelsäure eine Base, Alstonidin isolirt wurde. Dasselbe aus dem Sulfat abgeschieden, bildet farblose concentrisch gruppirte Nadeln, ist leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich, fluorescirt in saurer Lösung intensiv blau, schmilzt bei 181°, wird durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Färbung gelöst (durch Kaliumbichromat enthaltende Schwefelsäure mit vorübergehend blaugrüner Farbe). Sein Sulfat bildet farblose Nadeln, auch das Chlor- und Jodhydrat und Sulfocyanat krystallisiren. Ausser dem Alstonidin scheinen nach Hesse noch andere Basen in der Alstoniarinde enthalten zu sein. Planer.

Untersuchungen über die Constitution einiger Chinaalkaloïde von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 315). Um die Frage über das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in den hauptsächlichsten Chinaalkaloïden zu entscheiden, hat Hr. Hesse mit Erfolg versucht, die Acetylgruppe in die Alkaloïde einzuführen, ohne dadurch tiefgreifendere Veränderungen in der Constitution der Basen zu bewirken. Man erwärmt die freien Alkaloïde oder deren neutrale Chlorhydrate oder Sulfate mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° mehrere Stunden lang, dampft unter Zusatz von etwas Wasser bei gelinder Wärme ab, löst den amorphen Rückstand in Wasser, fügt Ammoniak in kleinem Ueberschuss hinzu und schüttelt mit Aether aus. Mit Ausnahme des Acetylchinins sind diese Acetylverbindungen amorph, ertragen 100° ohne Zersetzung zu erleiden und liefern bei der Verseifung, die schon durch längere Berührung mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, die ursprünglichen Basen. Die Chinin- und Conchininverbindung zeigen in Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure blaue Fluorescenz und geben auch mit Chlor und Ammoniak die bekannte Grünfärbung. Die weingeistigen Lösungen aller Acetylverbindungen reagiren alkalisch und schmecken intensiv bitter.

Acetylchinin, $C_{20}H_{23}N_2O_2 . C_2H_3O$, bildet farblose, glänzende Prismen, schmilzt bei 108°, erstarrt krystallinisch, ist leicht in Weingeist und Chloroform, schwieriger in Aether löslich und besitzt in 97proc. weingeistiger Lösung bei 15° für $p = 2$ das Rotationsver-

mögen $[\alpha]_D = -54.3^0$, für dieselbe Menge in Wasser + 3HCl gelöst, $[\alpha]_D = -114.8^0$. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{23}N_2O_2 . C_2H_3O . H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher, das Goldsalz, $C_{20}H_{23}N_2O_2 . C_2H_3O . 2HAuCl_4 + H_2O$, ein feurig gelber, flockiger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Acetylconchinin, $C_{20}H_{23}N_2O_2 . C_2H_3O_2$, ist amorph und leichter in Aether löslich. Sein Rotationsvermögen ist unter denselben Bedingungen $(\alpha)_D = +127.6^0$ und $+158.6^0$. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{23}N_2O_2 . C_2H_3O . H_2PtCl_6 + 3H_2O$, ist ein amorpher, bald krystallinisch werdender, das Goldsalz, $C_{20}H_{23}N_2O_2 . C_2H_3O . 2HAuCl_4 + 2H_2O$, ein gelber, amorpher Niederschlag.

Acetylcinchonidin, $C_{19}H_{21}N_2O . C_2H_3O$, ist eine spröde, bei 42° schmelzende Masse, sehr leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, wenig in Wasser löslich. Sein Rotationsvermögen ist (unter oben erwähnten Bedingungen) — 38.4°, resp. — 81.3°. Das Platinsalz, $C_{19}H_{21}N_2O . C_2H_3O . H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein gelber flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Krystallwarzen umsetzt, das Goldsalz $C_{19}H_{21}N_2O . C_2H_3O . 2HAuCl_4 + H_2O$ ist ein gelber amorpher Niederschlag.

Acetylhomocinchonidin, $C_{19}H_{21}N_2O . C_2H_3O$, gleicht vollkommen der vorhergehenden Verbindung. Rotation $[\alpha]_D = -34.0^0$, resp. — 72.5°. Das Platinsalz, $C_{21}H_{24}N_2O_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein orangegelber, amorpher, allmählich in dunkelorangefarbene Krystalle sich umsetzender Niederschlag; das Goldsalz, $C_{21}H_{24}N_2O_2 . 2HAuCl_4 + H_2O$ ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Acetylcinchonin, $C_{19}H_{21}N_2O . C_2H_3O$, ist leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich und schmilzt bei niederer Temperatur. Rotation = + 114°, resp. + 139.5°. Das Platinsalz bildet orangerothe Krystalle mit 1 Mol. Wasser, das Goldsalz ist amorph und enthält auch 1 Mol. Wasser.

Hr. Hesse hat ferner die von Zorn (*Journ. pr. Chem.* [2], 8, 279) studirte Einwirkung concentrirtester Salzsäure auf die Chinaalkaloïde, wobei Hydroxyl durch Chlor ausgetauscht werden sollte, ebenfalls untersucht. Da jedoch zu erwarten war, dass durch die concentrirte Säure neben einer bereits vermutheten Addition Umlagerung bewirkt würde, so wurde, um beide Reaktionen gesondert stattfinden zu lassen, zunächst der Einfluss verdünnter Säure studirt. Erhitzt man ein Chinaalkaloïd mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.125 6—10 Stunden auf 140—150°, so findet eine Umlagerung der betreffenden Alkaloïde statt und bei Chinin und Conchinin spaltet sich zugleich Chlormethyl ab. Die entstehenden Verbindungen bezeichnet Hesse als Apoverbindungen.

Apochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, wird nach erfolgter Reaktion aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Ammoniak als gelblich weisser

und nach Entfärbung in essigsaurer Lösung mit Thierkohle als weisser, völlig amorpher Niederschlag erhalten. Es schmeckt bitter, ist leicht in Aether, Weingeist und Chloroform löslich, schmilzt unter Braunfärbung bei 160°, besitzt in saurer schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz, giebt aber mit Chlor und Ammoniak schwach grüngelbe Färbung und zeigt die Rotation — 178.1°, resp. (+ 3HCl) — 246.6°. Lufttrocken enthält es 2 Mol. Wasser. Es neutralisirt vollkommen die Säuren, doch besitzen seine Salze wenig Neigung zur Krystallisation. Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, das Tartrat ist leicht löslich in Wasser und entsteht erst auf Zusatz von viel Seignettesalz zur Chlorhydratlösung als Oel, das Platinsalz, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$, ist ein gelber flockiger, wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure löslicher Niederschlag, das Goldsalz ist ein röthlich gelbes Harz.

Apoconchinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2H_2O$, ist ein weisses amorphes Pulver, leicht löslich in Weingeist und Aether, giebt mit Chlor und Ammoniak deutlich grüne Färbung, schmilzt bei 137° und besitzt das Rotationsvermögen + 155.3°, resp. + 216.5°. Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser und Salzsäure leicht löslich. Mit Jodkalium und Rhodankalium giebt es harzige Fällungen. Das Platinsalz $C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$ ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Apocinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, entsteht sowohl aus Homocinchonidin wie aus Cinchonidin (in letzterem Falle entsteht bei nur sechsstündigem Erhitzen zugleich etwas β-Cinchonidin, welches durch verdünnten kochenden Alkohol dem Apocinchonidin entzogen und nach Umwandlung in das Chlorhydrat mit Seignettesalz als Tartrat gefällt wird). Das Apocinchonidin ist in mässig verdünntem Alkohol äusserst schwer löslich und krystallisirt aus starkem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen, löst sich auch schwer in Aether und Chloroform, schmilzt bei 225° unter Dunkelfärbung und besitzt das Rotationsvermögen p = 0.8, t = 15°, in 97proc. weingeistiger Lösung $[\alpha]_D = -129.2°$, in Wasser + 3HCl gelöst = — 160.3°. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich und wird daraus durch Ammoniak zunächst amorph niedergeschlagen, wird aber bald krystallinisch. Seine Lösungen schmecken stark bitter. Das Chlorhydrat und das Sulfat, auch das Tartrat sind leicht löslich, das Platinsalz $C_{19}H_{22}N_2O . H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ist ein flockiger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Das erwähnte β-Cinchonidin, von welchem nie mehr als circa 5 pCt. erhalten werden, gleicht dem Cinchonidin, schmilzt unter Braunfärbung bei 206—207°, besitzt ebenso starkes Rotationsvermögen wie Cinchonidin und bildet ein sehr schwer lösliches Tartrat in farblosen Prismen. Das Sulfat bildet zarte weisse Prismen und ist ähnlich aber

bedeutend leichter löslich als das Homocinchonidinsalz; das Chlorhydrat hinterbleibt zunächst amorph, verwandelt sich jedoch allmählich in octaëdrische Krystalle, das Platinsalz $C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6 + H_2O$ ist ein dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

Apocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, entsteht neben Diapocinchonin. Die Trennung beider geschah in der Weise, dass der Röhreninhalt nahezu mit Ammoniak neutralisirt, das gleiche Volum Alkohol zugegeben, zum Kochen erhitzt und mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurde. Das Apocinchonin fällt aus und wird mit verdünntem Weingeist gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Es bildet farblose, bei 209° schmelzende Prismen, ist sehr schwer in Aether und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol löslich, schmeckt bitter und hat das Rotationsvermögen für p = 1 in 97proc. Weingeist bei 15° = + 160°, für p = 2 in Wasser + 3 HCl = + 212.3°. In 1 Molekül Schwefelsäure gelöst und abgedampft giebt es einen Rückstand, der bei 120° braun wird, jedoch erst bei 130—140° in das amorphe und amorphe Salze bildende Apocinchonicin verwandelt. Das salzsaure Apocinchonin bildet seidenglänzende, in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Nadeln, das Platinsalz ist ein amorpher, dunkelgelber Niederschlag, der 2 Mol. Wasser enthält, das neutrale Sulfat bildet zarte weisse Nadelsterne und ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Chloroform löslich.

Diapocinchonin, $C_{38}H_{44}N_4O_2$, welches in der alkoholischen Mutterlauge des Apocinchonins bleibt, wird durch Neutralisiren der Lösung mit Salzsäure, Verjagen des Alkohols, Uebersättigen des Rückstandes mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Es hinterbleibt als blassgelbe spröde Masse, ist leicht in Aether, Alkohol und Chloroform löslich und besitzt das Rotationsvermögen für p = 2 in 97proc. Alkohol + 20°, in Wasser + 3 HCl = + 23.6°. Es bildet saure und neutrale Salze. Das neutrale Oxalat ist amorph und leicht in Chloroform löslich, das Chlorhydrat ist amorph und leicht in Wasser löslich, das Platinsalz $C_{38}H_{44}N_4O_2.2H_2PtCl_6 + 4H_2O$ und das Goldsalz $C_{38}H_{44}N_4O_2.4HAuCl_4 + 2H_2O$ sind gelbe amorphe Niederschläge, das Diapocinchonin entsteht aus dem Apocinchonin beim andauernden Erhitzen desselben mit Salzsäure.

Durch Erwärmen der erwähnten Apobasen mit Essigsäureanhydrid auf 60—70°, Verdampfen der mit etwas Wasser vermischten Lösung bei derselben Temperatur, Aufnehmen des Rückstandes in kaltem Wasser, Fällen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether, warden die Acetylverbindungen der Apobasen als amorphe, gelbliche Massen gewonnen. Dieselben sind leicht in Aether, Chloroform, Alkohol löslich, schmecken bitter und reagiren schwach basisch. Die aus Apochinin und Apoconchinin dargestellten Verbindungen enthalten zwei Acetylgruppen und zeigen in saurer schwefelsaurer Lösung

und gegen Chlor und Ammoniak die Chininreaktion. Durch weingeistige Kalilauge werden alle leicht verseift.

Diacetylapochinin, $C_{19}H_{20}N_2O_2(C_2H_3O)_2$, besitzt das Rotationsvermögen $p = 2$, $t = 15^0$ in 97 proc. Alkohol $= -61.8^0$, in Wasser $+3HCl = -107.5^0$. Das Platinsalz $C_{23}H_{26}N_2O_4 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ist ein gelber amorpher, bald krystallinisch werdender, das Goldsalz ein gelber, amorpher, schnell zusammenbackender Niederschlag.

Diacetylapoconchinin, $C_{19}H_{20}N_2O_2(C_2H_3O)_2$, hat das Rotationsvermögen $+40.4^0$, resp. $+78.4^0$. Es schmilzt bei 60^0. Das Platinsalz $C_{23}H_{26}N_2O_4 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ist ein gelber, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Acetylapocinchonidin, $C_{19}H_{21}N_2O . C_2H_3O$, hat das Rotationsvermögen -61.8^0, resp. -87.9^0. Das Platinsalz $C_{21}H_{24}N_2O_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$ wird allmählich krystallinisch, das Goldsalz $C_{21}H_{24}N_2O_2 . 2HAuCl_4 + H_2O$ ist amorph.

Acetylapocinchonin $C_{19}H_{21}N_2O . C_2H_3O$ hat das Rotationsvermögen $+71.4^0$, resp. $+97.9^0$. Das Platinsalz $C_{21}H_{24}N_2O_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ist amorph.

Diacetyldiapocinchonin $C_{38}H_{42}N_4O_2 . (C_2H_3O)_2$ ist in weingeistiger Lösung anscheinend optisch inaktiv, in Wasser $+3HCl$ gelöst ist sein Drehungsvermögen $= +26.1^0$. Das Platinsalz $C_{42}H_{48}N_4O_4 . 2H_2PtCl_6 + 4H_2O$ und das Goldsalz $C_{42}H_{48}N_4O_4 . 4HAuCl_4 + 2H_2O$ sind amorph.

Werden die erwähnten Apobasen mit bei -17^0 gesättigter Salzsäure 6 Stunden auf 140—150° erhitzt, so verwandeln sie sich in Hydrochloradditionsprodukte, die auf 1 Mol. der Base 3 Mol. Salzsäure enthalten, auf Zusatz von Silbernitrat jedoch nur 2 Mol. Salzsäure abspalten und auf Zusatz von $\frac{1}{2}$ Volum Wasser meist sich ausscheiden. Das Diapocinchonin wird durch die hochconcentrirte Salzsäure nicht verändert. Dieselben Produkte werden auch direkt aus den Chininbasen mittelst der hochconcentrirten Säure erhalten, nur findet bei Chinin und Conchinin zugleich eine Abspaltung von Chlormethyl statt.

Hydrochlorapochinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$, wurde nach den Angaben von Zorn dargestellt. Aus dem salzsauren Salz wurde dann durch Auflösen desselben in lauwarmem Wasser und Fällen mit Ammoniak in geringem Ueberschuss die freie Base gewonnen. Dieselbe fällt in zarten, weissen Flocken nieder, enthält luftrocken $2H_2O$, ist leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich, zeigt in saurer, schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz und giebt mit Chlor und Ammoniak Gelbfärbung. Ihr Drehungsvermögen ist in weingeistiger Lösung $= -149.1^0$, in Wasser $+3HCl$ gelöst $= -245.7^0$. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 . 2HCl + 3H_2O$, bildet farblose Nadeln und ist sehr leicht in Wasser und Weingeist, schwer in

mässig verdünnter Salzsäure löslich. Das Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Hydrochlorapoconchinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$, bildet zarte weisse Flocken, ist leicht in Weingeist und Aether, etwas in kochendem Wasser löslich, schmilzt bei 164° unter Braunfärbung, giebt mit Chlor und Ammoniak Gelbfärbung und besitzt das Rotationsvermögen + 203.7°, resp. + 258.4°. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 . 2HCl$, bildet wasserfreie, farblose, sechsseitige Blättchen, die ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Weingeist und mässig starker Salzsäure sich lösen. Das Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 . H_2PtCl_6 + 4H_2O$, ist ein flockiger Niederschlag, der sich schnell in stark glänzende orangefarbene Krystalle umsetzt.

Hydrochlorapocinchonidin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$, entsteht aus Apocinchonidin, Cinchonidin, β-Cinchonidin und Homocinchonidin. Man dampft den Röhreninhalt in flachen Schalen ein, wobei bei einer gewissen Concentration die Lösung zu einer dichten Krystallmasse erstarrt, löst die Masse in verdünnter Schwefelsäure, giebt zur heissen Lösung das gleiche Volumen Weingeist und tropfenweise alkoholisches Ammoniak hinzu, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagirt. Beim Abdampfen des Alkohols scheidet sich die Base in reinem Zustande aus und wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, während vorhandenes Apocinchonidin in Lösung bleibt. Es bildet farblose, seidenglänzende Blättchen, schmilzt bei 200° und ist schwer in Aether, Chloroform und Alkohol löslich. In Wasser + 3 HCl gelöst ist sein Rotationsvermögen ($p = 2$, $t = 15°$) $(\alpha)_D = -142.2°$. Aus salzsaurer Lösung scheidet es sich durch Ammoniak oder Natronlauge anfangs amorph aus. Das saure Sulfat bildet zarte, ziemlich schwer in kaltem Wasser lösliche Nadelgruppen, das Dichlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O . 2HCl$, ist ziemlich hygroskopisch und leicht löslich, das Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O . H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher Niederschlag.

Hydrochlorapocinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$. Zur Reinigung wird der Röhreninhalt durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser gefällt, das niedergeschlagene salzsaure Salz aus salzsaurem Wasser umkrystallisirt und schliesslich in verdünntem heissem Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Base in weissen, wasserfreien, zarten Nadeln ab. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schmilzt bei 197°, löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird daraus durch Ammoniak oder Natronlauge zunächst flockig niedergeschlagen. Sein Drehungsvermögen ist für $p = 0.5$ in alkoholischer Lösung = + 205.4°, für $p = 2$ in Wasser + 3 HCl gelöst = 208°. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O . 2HCl$, bildet wasserfreie

glänzende, farblose, sechsseitige Prismen, das Platinsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O . H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher Niederschlag.

Endlich wurden durch Digeriren dieser Hydrochlorapobasen mit Essigsäureanhydrid bei 60—80° die Acetylverbindungen dargestellt. So wurden erhalten: Diacetylhydrochlorapochinin $C_{19}H_{21}ClN_2O_2(C_2H_3O)_2$, farblose, bei 184° schmelzende Prismen, leicht löslich in Weingeist und Chloroform, schwer in Aether. In verdünnter Schwefelsäure leicht und ohne Fluorescenz löslich, wird es durch Ammoniak und Natronlauge daraus flockig gefällt, löst sich aber in überschüssiger Natronlauge ziemlich leicht auf. Es ist linksdrehend. Das Platinsalz, $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 . H_2PtCl_6 + H_2O$, ist ein gelber flockiger, schnell krystallinisch werdender Niederschlag.

Diacetylhydrochlorapochinin, $C_{19}H_{21}ClN_2O_2(C_2H_3O)_2$, bildet farblose, rhombische Blättchen, schmilzt bei 168°, ist schwer in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform löslich, zeigt nicht die Chininreaktionen und besitzt in Wasser + 3 HCl gelöst für p = 2 das Rotationsvermögen +94.6°. Das Platinsalz, $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$, ist ein gelber, flockiger Niederschlag.

Acetylhydrochlorapocinchonidin, $C_{19}H_{23}ClN_2O . C_2H_3O$, bildet weisse, glänzende, bei 150° schmelzende Prismen, ist ziemlich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform löslich, sehr leicht in verdünnten Säuren. Durch Ammoniak ist es aus saurer Lösung flockig fällbar, löst sich aber erheblich im überschüssigen Ammoniak auf. Sein Rotationsvermögen ist für p = 2, in Wasser + 3 HCl gelöst —54.3°. Das Platinsalz, $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Acetylhydrochlorapocinchonin, $C_{19}H_{22}ClN_2O . C_2H_3O$, ist ein Firniss, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform löslich, wird aus saurer Lösung harzig gefällt und besitzt das Rotationsvermögen für p = 2 in 97proc. Alkohol gelöst $(\alpha)_D = +108°$, in Wasser + 3 HCl gelöst = + 118.8°. Das Platinsalz ist ein dunkelgelber flockiger Niederschlag.

Auf die theoretischen Bemerkungen am Schlusse der Abhandlung muss verwiesen werden. Plauer.

Ueber Propionylchinin von O. Hesse (*Ann. Chem.* 205, 358). Durch mehrstündiges Digeriren von Chininchlorhydrat mit Propionsäureanhydrid bei 60—90° wurde Propionylchinin, $C_{20}H_{23}N_2O_2 . C_3H_5O$, dargestellt. Die Lösung wird nach Zusatz von etwas Wasser abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Ammoniak in geringem Ueberschuss gefällt, mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle von einer zähen Masse durch Filtrirpapier, welches von Zeit zu Zeit mit wenig Aether befeuchtet wird, befreit. Es bildet grosse, farblose, rhombische, sechsseitige Prismen, schmilzt bei 129°, ist ziemlich leicht

in Aether und Alkohol, leicht in Chloroform, sehr schwer in Wasser löslich, giebt mit Chlor und Ammoniak Grünfärbung, zeigt in saurer schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz und besitzt das Drehungsvermögen für p = 2 in Wasser + 3 HCl gelöst $(\alpha)_D = -108.8^0$. Das Platinsalz, $C_{23}H_{28}N_2O_3 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher Niederschlag, der sich schnell in dunkelorangefarbene Prismen umlagert. Das Goldsalz, $C_{23}H_{28}N_2O_3 . 2HAuCl_4 + 2H_2O$, ist ein gelber amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Pinner.

Ueber die Oxydationsprodukte der Cholalsäure von P. T. Cléve (*Compt. rend.* 91, 1073). Verfasser hat cholalsaures Natrium der Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung unterworfen und dabei keine Spur von fetten Säuren erhalten. Neben Oxalsäure, deren Bildung einer secundären Reaktion zuzuschreiben ist, entsteht eine amorphe Substanz, aus welcher kleine, glänzende, rhombische Krystalle gewonnen wurden von der Zusammensetzung $C_{50}H_{70}O_{17} + 4H_2O$. Diese Verbindung wird bei 100° wasserfrei und bildet Salze von der Formel $C_{25}H_{34}R_2O_9$ und $C_{25}H_{33}R_3O_9$, so dass sie als Anhydrid einer dreibasischen Säure aufgefasst werden muss. Bei fortgesetzter Oxydation erhält man ausser diesem Anhydrid beträchtliche Mengen von Oxalsäure und eine in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Säure, deren Silbersalz $C_{23}H_{27}Ag_3O_{12}$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure hat Verfasser ebenfalls nur das Anhydrid, $C_{50}H_{70}O_{17}$, und eine in feinen Nadeln krystallisirende Säure, die nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte, erhalten. Für die von Tappeiner beschriebene Cholansäure schlägt Verfasser die Formel $C_{27}H_{36}O_7$ vor und betrachtet sie als dreibasische Säure. Pinner.

Physiologische Chemie.

Zur Geschichte der Oxydationen im Thierkörper, von M. Nencki (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 87). Verfasser erwidert auf die Entgegnung von Baumann und Preusse[1]), er sei der Meinung, dass die Betrachtungen von Hoppe-Seyler über die Activirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff bei der Fäulniss u. s. w. nichts wesentlich neues enthielten, und dass die Angabe von Hoppe-Seyler, dass bei der Fäulniss die Bildung von freiem Wasser-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 4, 455.

stoffgas nur dort erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, nicht richtig sei; die Unrichtigkeit dieser Beobachtung Hoppe-Seylers leitet der Verfasser aus einem Versuche ab, bei welchem aus faulendem Pankreas (500 g Pankreas auf 1 L Wasser), trotzdem der Brei unter einer Atmosphäre von Sauerstoff sich befand und sogar von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde, reichliche Mengen von Wasserstoff entwickelt wurden.

Dieser Versuch zeigt unter Anderem, dass Nencki allerdings den Verhältnissen, unter welchen die Activirung des Sauerstoffes in faulenden Flüssigkeiten erfolgt, keine Bedeutung beilegt. Auf der anderen Seite kommt der Verfasser zu dem Schlusse, dass die Arbeiten von Radziszewsky (*diese Berichte* XIII, 1742) von der höchsten Bedeutung für die weitere Forschung über die physiologische Oxydation seien; denn dieser habe zuerst nachgewiesen, dass fast alle in den Organismen vorkommenden und viele andere organische Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien oder organischen Basen (und zwar auch solchen, deren Verbindungen im Organismus vorkommen, wie Neurin u. s. w.) an der Luft eine langsame Oxydation erleiden. Baumann.

Ueber die Veränderungen des Blutes bei Verbrennungen der Haut, von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 1). Mit Rücksicht auf die von Ponfick und v. Lesser vertretene Ansicht, dass nach Verbrennungen die ausgedehnte und plötzliche Veränderung rother Blutkörperchen zum Theil bedingende Ursache des rascher eintretenden Todes oder der schweren Symptome bei Genesenden sei, hat Hoppe-Seyler in zwei Fällen bei tödlichen Verbrennungen das Leichenblut untersucht. Die Bestimmung des Gehaltes der Blutkörperchen und des Plasma an Hämoglobin wurde nach einer vom Verfasser angegebenen colorimetrischen Methode ausgeführt. Im ersten Falle gehörten 97.6 pCt. des gesammten Blutfarbstoffes den Blutkörperchen an, während höchstens 2.4 pCt. desselben im Serum gelöst waren; im zweiten Falle wurde die Farbstoffmenge im Serum zu 4.003 und 5.028 pro mille gefunden. Das Blut der Verbrannten enthielt ausser dem gelösten Hämoglobin keine erkennbare andere Zerfallstoffe; es nahm wie normales Blut Sauerstoff leicht und reichlich auf. Aus dem geringen Farbstoffgehalt des Blutserums ergiebt sich, dass die Menge der zerstörten Blutkörperchen selbst bei sehr bedeutender, aber nicht lange anhaltender Verbrennung, die sicher zum Tode geführt, eine sehr geringe sein kann. Der durch die Zerstörung der Blutkörperchen in diesen Fällen bewirkte Blutverlust ist so unbedeutend, dass ohne allen Schaden eine zehnmal so grosse Blutentziehung durch die Ader von einem gesunden erwachsenen Menschen ertragen werden könnte. In einem Falle wurde der Harn untersucht, welcher von der Verbrennung bis zum Tode entleert wurde; er enthielt nur Methämoglobin gelöst, keine Blutkörperchen, Spuren von

Urobilin und 1 pro mille Albuminstoffe. Der gesammte Harn enthielt nicht mehr Methämoglobin, als höchstens 0.3 g Hämoglobin entsprach, oder einem Blutverlust von ca. 2.14 g Blut gleichkommt. Bezüglich einer Kritik der Arbeit von v. Leeser ist das Original nachzusehen.

Baumann.

Ueber die elementare Zusammensetzung des Glycogens von E. Külz und A. Borntäger. (Separatabdruck, *Pflüger's Archiv* XXIV, 19—27.) Frühere Arbeiten haben bis jetzt noch zu keiner allseitig anerkannten Formel für das Glycogen geführt: Pelouze giebt sie zu $C_{12}H_{12}O_{12}$, Kekulé zu $C_{12}H_{10}O_{10}$, Loeschner zu $C_{12}H_{12}O_{12} + 2Aq$, Bizio zu $C_{12}H_{22}O_{11}$, Böhm und Hoffmann zu $11(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ an. Auf Grund einer langen Reihe von Elementaruntersuchungen von Glycogen, welches nach der Brücke'schen Methode dargestellt war, berechnen Verfasser für Kohlenstoff 43.61 pCt., für Wasserstoff 6.45 pCt. als Mittelzahlen und entscheiden sich für die Formel $6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$, welche von Nägeli für das Amylodextrin aufgestellt ist.

Preusse.

Ueber die Einwirkung von Mineralsäuren auf Glycogen von E. Külz und Borntraeger. (Separatabdruck aus *Pflüger's Archiv* XXIV 28—41).

Die allgemeine Annahme, dass Glycogen durch Kochen mit verdünnter Schwefel- resp. Salzsäure in Traubenzucker übergeht, wird durch genaue Untersuchung des auf diese Weise gewonnenen Zuckers bestätigt. Die auf dies Verfahren gegründete quantitative Bestimmung des Glycogens giebt zwar annähernd richtige Resultate, die einzelnen Werthe aber zeigen unter einander Abweichungen bis zu 20 pCt. und mehr von der aus dem Glycogen berechneten Menge des Traubenzuckers. Es ist daher vorläufig nicht räthlich, diese indirekte Methope zur quantitativen Bestimmung des Glycogens zu benutzen. Die Umwandlung des Glycogens geschah durch Kochen mit Schwefelsäure nach den von Fresenius und Will (*Anleit. zur chem. Anal.* 1873, 375) und mit Salzsäure nach den von Sachsse (*chem, Centralbl.* 1877, 733) für Stärke angegebenen Verhältnissen, wobei die Sachsse'sche Vorschrift sich als die einfachere erwies.

Preusse.

Ueber einige im lebenden Thierorganismus aufgefundene Alkaloïdkörper von P. Spica (*Gazz. chim.* X, 492—515). Bei einer Frau hatte in Folge Ablösens der Placenta während einer Extrauterinschwangerschaft im 8. Monat ein Bluterguss in die Unterleibshöhe und hierauf eitrige Degeneration stattgefunden. Von der so entstandenen Flüssigkeit waren während des Lebens der Frau, aber nach dem Tode des Foetus 30—35 g abgezapft und dem Verfasser zur Untersuchung übergeben worden, während die nach dem Tode in der Bauchhöle angefundene Hauptmenge von etwa 5 Liter nicht zur Untersuchung

gelangte. Jene 30 g Flüssigkeit wurden nach dem Verfahren von Dragendorff auf Alkaloïde geprüft.

Nachdem die trübe Flüssigkeit unter Anwendung von 10 pCt. verdünnter Schwefelsäure bei 40—50° filtrirt und dann zu Syrupdicke eingedampft war, wurde der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, dieser wieder verdampft, der Rückstand mit Benzol behandelt, in welches saure Körper von reducirenden Eigenschaften übergingen, und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak nacheinander mit Benzol, Chloroform und Amylalkohol ausgeschüttelt. Der hiernach bleibende Rückstand wurde im Wasserbad unter Zusatz von gepulvertem Glas verdampft und mit Chloroform erschöpft. Die so erhaltenen Auszüge besassen nachstehende Eigenschaften:

1) In Benzol waren mindestens zwei Körper übergegangen, deren einer durch Aether der sauren Lösung entzogen werden konnte und kein Alkaloïd zu sein schien. In Lösung blieb dann ein Gemenge von Alkaloïden, von denen eins flüchtig war. Dieses Basengemenge lieferte ein krystallisirbares salzsaures Salz, welches sich aus concentrirter Lösung ausschied und an der Luft violett wurde und ein leichter lösliches, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die neutrale Lösung des Salzgemenges wurde durch Jodjodkalium im Ueberschuss rothbraun amorph gefällt. Der Niederschlag ging im Zeitraum von 24 Stunden theilweise in bündelförmig geordnete Nadeln über. Phosphormolybdänsäure gab einen reichlichen Niederschlag von mikroskopischen isolirten Prismen und Sphärokrystallen, welche sich in Ammoniak mit kaum bemerkbarer Blaufärbung lösten. Quecksilberkaliumjodid gab eine geringe gelbe, Quecksilberchlorid erst nach einiger Zeit amorphe mit Krystallen gemengte Fällung. Schwefelsäure gab fast farblose Lösung, welche aber auf Zusatz von Kaliumbichromat smaragdgrün wurde.

2) In Chloroform ging eine ölige Base über, deren krystallinisches Chlorhydrat durch Quecksilberchlorid sogleich amorph weisslich, durch Jodquecksilberjodkalium weissgelblich, dauernd käsig amorph gefällt wurde. Die Lösung in Schwefelsäure nahm auf Zusatz von Kaliumbichromat eine rothgelbe Farbe an.

3) Durch Amylalkohol wurde eine Base gelöst, deren Eigenschaften der vorhergehenden im Allgemeinen ähnlich waren. Doch gab die schwefelsaure Lösung nach 24 Stunden mit Kaliumbichromat grün-blaue Färbung, Jodquecksilberjodkalium weissröthlichen amorphen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, Jodjodkalium im Ueberschuss zum Theil flockigen, zum Theil pulverigen, rothbraunen Niederschlag, welcher nach 24 Stunden gelb wurde.

4) Aus dem mit Glaspulver verdampften Rückstand zog Chloroform eine basische amorphe Masse aus, welche sich den allgemeinen Alkaloïdreagentien gegenüber ähnlich verhielt wie 3, jedoch gab Jod-

jodkalium ziegelrothen Niederschlag, im Ueberschuss des Reagens zum Theil löslich, Schwefelsäure mit chromsaurem Kali anfangs gelbrothe Färbung, welche nach 2 Stunden gelbgrün, nach 2 Tagen smaragdgrün wurde, Queckeilberjodidjodkalium dauernd käsig amorphen, röthlichweissen, in kalter Salzsäure etwas löslichen Niederschlag.

Alle vier Basen erwiesen sich giftig, und zwar war die Wirkung von 1—3 nur unbedeutend, diejenige von 4 dagegen sehr energisch. Die Frösche, welchen von 4 *unter die Haut gespritzt* worden war, zeigten eine etwas vermehrte Respirationsthätigkeit und blieben ohne willkürliche Bewegung bei erweiterter Pupille sitzen, bis sie nach Verlauf von 40 Minuten starben. Die Herzbewegungen dauerten bei denselben noch 30 Minuten nach dem Tode fort. Das Alkaloïd 4 hatte demnach, was die physiologische Wirkung anbetrifft, *viel mit dem Curarin gemein. Dies ist* hervorzuheben, weil dieses Gift im vorkommenden Falle weniger an seinen chemischen Reaktionen, von denen nur die Reaktion mit Schwefelsäure und dieser in Verbindung mit chromsaurem Kali charakteristisch ist, als an seinen physiologischen Wirkungen zu erkennen sein würde. Im vorliegenden Falle war freilich die Anwesenheit von Curarin ausgeschlossen, wärend in einem gerichtlichen Fall durch das Vorkommen des hier angetroffenen Alkaloïdes leicht auf Vergiftung mit Curarin geschlossen werden könnte. Auch in anderer Beziehung ist diese Abhandlung lehrreich: G. Bergeron und L'Hote (*diese Berichte* XIII, 2006) haben darauf aufmerksam gemacht, dass der Amylalkohol eine narkotische Wirkung auf Frösche besitzt, daher im Verfahren von Stas zur Aufsuchung des Morphins durch Aether zu ersetzen sei. Die Wirkungslosigkeit des Amylalkoholauszugs im vorliegenden Falle zeigt jedoch, dass man nicht nöthig hat, den Amylalkohol zu verbannen. Allerdings wird man für physiologische Versuche den Amylalkoholauszug durch Ausschütteln mit saurem Wasser und Ausschütteln des letzteren mit Benzol und mit Aether reinigen müssen, wie hier gethan worden ist, nicht aber den rohen Abdampfrückstand des Amylalkohols, oder gar die saure mit dem Alkohol gesättigte Ausschüttelung desselben zu Subcutaninjectionen verwenden dürfen. Myllus.

Analytische Chemie.

Ueber die Brauchbarkeit des Azotometers für agriculturchemische Untersuchungen von A. Morgen (*Zeitschr. analyt. Chem.* 20, 37). Die Bestimmung des in Ammoniakform vorhandenen Stickstoffs nach der von Knop angegebenen, von Wagner und

Dietrich modificirten Methode durch Zersetzung mit bromirter Natronlauge in dem Azotometer benannten Apparat, liefert bekanntlich nur dann gute Resultate, wenn man Substanzen analysirt, welche nur Ammoniakverbindungen enthalten, dagegen frei von gewissen organischen Stickstoffverbindungen sind. Aus Harnstoff, amidartigen Verbindungen und Alkaloïden wird nach Häfner (*Journ. pr. Chem.* (2)8, 1) durch Einwirkung der bromirten Natronlauge der Stickstoff ebenfalls mehr oder weniger vollständig frei gemacht. Die Arbeiten von Schulze (*Zeitschr. anal. Chemie* 17, 172) und Pagel (*Zeitschr. anal. Chemie* 15, 282) zeigen, dass die Methode auch für Bestimmung des in Ammoniakform in Pflanzensäften vorhandenen Stickstoffs nicht brauchbar ist. Auch nach der Behandlung derselben mit Mineralsäuren können nach Mittheilungen von E. Schulze (*Landwirthsch. Versuchsst.* 21, 75) ausser Ammoniakverbindungen noch Substanzen darin vorhanden sein, welche durch bromirte Natronlauge eine Zersetzung unter Gasentwicklung erleiden.

Im Anschluss an diese Beobachtungen ist nun untersucht worden, in wie weit das Azotometer für die agricultur-chemische Analyse, speciell für die bei der Amidbestimmung (in Kartoffeln und Futterrüben) in Frage kommende Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks Verwendung finden kann. Die Untersuchung hat zu folgendem Resultat geführt:

In reinen Lösungen von Ammoniaksalzen giebt die Bestimmung des Stickstoffs mittelst des Azotometers gute Resultate.

Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Lösungen, welche ausser den Ammoniakverbindungen organische Stickstoffverbindungen enthalten, wie Eiweissstoffe, Amide, Peptone, Fermente, Glycoside, ist die Methode völlig unbrauchbar, indem auch diese Körper durch bromirte Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt werden. Enthalten die Ammoniaksalzlösungen keine organischen stickstoffhaltigen Verbindungen, dagegen organische stickstofffreie Substanzen, so ist, wenn der Gehalt an letzteren nicht sehr bedeutend ist, die Methode anwendbar, im andern Falle (z. B. bei der Maische) können die Resultate wenigstens keinen Anspruch auf grosse Zuverlässigkeit machen.

Für die Bestimmung des durch Zersetzung amidartiger Verbindungen durch Säuren erhaltenen sogenannten abgespaltenen Ammoniaks ist das Azotometer nicht brauchbar, da auch die Amidosäuren, sowie wahrscheinlich andere in diesen Flüssigkeiten noch vorhandene organische Stickstoffverbindungen durch bromirte Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt werden. Will.

Ueber die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure mittels Ammoniumcitrats von A. König (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 49). In Folge der von Fresenius, Neubauer und Luck

(*Zeitschr. anal. Chem.* 10, 149) angestellten Untersuchungen wird die Lösung von citronensaurem Ammoniak zur Bestimmung des zweibasisch orthophosphorsauren Kalkes allgemein benutzt. Dabei sollen auf je 100 g einer Citratlösung von 1.09 spec. Gewicht, von Superphosphaten 2 g, von dem phosphorreicheren präcipitirten Kalk 1 g, von gemischten Düngern 5 g in Arbeit genommen werden. Brunner schreibt grössere Mengen vor, nämlich von Gemisch-Düngern 10 g, von Superphosphaten 5 g, von präcipitirtem Phosphat 2 g.

Solche Differenzen in den anzuwendenden Mengen sind aber unstatthaft. Aus Versuchen, welche mit präcipitirtem Kalkphosphat angestellt wurden, ergab sich, dass dieselbe Menge Citratlösung mit steigender Phosphorsäuremenge absolut mehr Phosphorsäure löst, relativ aber nimmt das Lösungsvermögen ab, der Gehalt der Lösung an Phosphorsäure wird, in Procenten ausgedrückt, immer geringer. Um übereinstimmende Resultate zu erlangen, müsste daher stets eine gleich grosse Menge von aufschliessbarem Phosphat auf die übliche Citratlösung verwendet werden. Da diese Bedingung nicht zu erfüllen ist, wird der Werth des citronensauren Ammoniaks als Reagens für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bedeutend herabgedrückt; man kann dasselbe aber bis zur Auffindung eines zweckmässiger wirkenden Lösungsmittels noch nicht entbehren. Unbedingt nöthig ist es aber, stets nach derselben Vorschrift zu arbeiten und ist dabei der von Fresenius empfohlenen vor der Brunner'schen der Vorzug zu geben. WIII.

Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten von S. Drewsen (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 54). Um die Richtigkeit der Ansicht zu prüfen, dass Superphosphate beim Erwärmen, wenn auch nur auf 100° C., ihre Zusammensetzung ändern, so dass ein Rückgang in der Löslichkeit stattfindet, wurde eine Anzahl von Versuchen angestellt, aus welchen hervorgeht, dass schon beim Trocknen der Proben im Wasserbad, noch mehr aber bei höherer Temperatur, sich etwas Pyrophosphorsäure bildet, welche bei der gewöhnlichen Fällungsmethode (Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak, dann Salpetersäure und 6—8stündiger Ruhe an einem warmen Ort) nicht wieder vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Man erhält auf diese Weise ein zu niedriges Resultat. Verfährt man aber so, dass man zunächst 15—20 Minuten mit Salpetersäure kocht und nachher das Ammoniummolybdat zusetzt, so ist nur ein ganz unbedeutender Rückgang der Löslichkeit zu bemerken.

Für Proben von Superphosphaten, welche nicht erwärmt waren, liefern beide Methoden gleiche Resultate. Da man aber bei der Analyse einer solchen Probe meist nicht weiss, ob dieselbe künstlich getrocknet ist, so ist das Kochen mit Salpetersäure vor Zusatz der Molybdänlösung stets nothwendig. WIII.

Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat von F. Reichelt (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 89). Die Bestimmung des Arsens als Pyroarseniat wurde bisher durch Glühen des Ammoniummagnesiumarseniats im Sauerstoffstrom ausgeführt. Einfacher gelingt sie, indem man die beim direkten Glühen stattfindende reducirende Wirkung des Ammoniaks durch Ueberführung desselben in Ammoniumnitrat beseitigt. Zu dem Zweck bringt man den trocknen Niederschlag auf ein Uhrglas, verbrennt das mit Ammoniumnitrat getränkte Filter für sich in einem Porzellantiegel, giebt dann den Niederschlag hinzu, befeuchtet mit einigen Tropfen Salpetersäure, trocknet im Wasserbad oder durch vorsichtigee Erhitzen, bis die Wasserdämpfe entwichen sind und glüht dann bei aufgelegtem Deckel etwa 10 Minuten lang. Die Resultate sind ganz genau. Will.

Bestimmung von Silicium und Titan in Roheisen und Stahl von Th. N. Drown und P. W. Schimer (*Chem. News* 42, 299). Die in den Transactions of the Amer. Institute of Mining Engineers mitgetheilte Methode der Bestimmung des Siliciums im Eisen (das Metall wird mit Salpetersäure behandelt und nach Beendigung der Reaktion mit Schwefelsäure abgedampft) hat sich in allen Fällen als empfehlenswerth erwiesen. Eine andere Methode ist die Behandlung des Metalls mit saurem schwefelsaurem Kali bei Rothgluth (25 g des Sulfats auf 1 g Eisen). Bei einiger Uebung (die Schmelze steigt leicht über) gelingt die Oxydation in 20—25 Minuten. Man löst hierauf in salzsäurehaltigem Wasser und filtrirt die rückständige Kieselsäure ab. Man kann in 45 Minuten ein genaues Resultat erhalten, doch ist die Methode nicht für jedes Eisen empfehlenswerth (s. die Tabelle im Original). Im Allgemeinen giebt siliciumreiches Eisen bessere Resultate, als solches, das nur wenig davon enthält. Bei einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ pCt. abwärts werden die Resultate unzuverlässig. In Bessemer-Werken, wo oft schnelle Bestimmung des Siliciums wünschenswerth ist, findet die Methode vielleicht nützliche Verwendung. Abänderungen derselben unter Anwendung von Salpeter, Soda u. s. w. führten zu keinem besseren Resultate. Die Leichtigkeit, mit welcher Eisen und Stahl durch Kaliumhydrosulfat in Lösung gebracht werden kann, macht die Verwendung desselben auch für Bestimmung anderer Bestandtheile als Kieselsäure empfehlenswerth. — Bei Bestimmung der Kieselsäure in Eisen unter Anwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure werden stets höhere Resultate gefunden, als bei Anwendung von Salpetersäure mit Schwefelsäure. Häufig liegt dies an einem Gehalt an Titansäure, welche fast immer im Roheisen vorhanden ist. Eine zweckmässige Methode zur Bestimmung der Titansäure ist die Behandlung des Roheisens mit trocknem Chlor im Porcellanschiffchen in einer Glasröhre bei Rothgluth. Das Roheisen wird fast völlig verflüchtigt. Das Eisenchlorid condensirt sich in der Glas-

röhre, Siliciumchlorid und Titanchlorid werden in Wasser aufgefangen. Der Inhalt der Absorptionsgefässe wird dann mit Salzsäure stark angesäuert, mit 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.23) versetzt und die Lösung bis zur Verjagung der Salzsäure eingedampft. Die Kieselsäure wird hierbei ausgeschieden, die Titansäure bleibt in Lösung und kann nach der Verdünnung mit Wasser durch Kochen abgeschieden werden. Eine Tabelle giebt eine Anzahl nach dieser Methode ausgeführter Analysen. — In dem Rückstand im Schiffchen wurde ausser Mangan (das nach dieser Methode nicht vom Eisen getrennt werden kann) Aluminium, Magnesium und Calcium gefunden. Ob diese Metalle mit dem Eisen verbunden waren oder nur einen Aschengehalt des Eisens anzeigen, ist noch nicht entschieden. Einige hierauf bezügliche Versuche der Einwirkung des Chlors auf Asche sind noch angereiht. Will.

Notiz über die Analyse von Shoddy und Wollstaub von John Hughes (*Chem. News* 42, 325). Der Verfasser findet, dass die Verkäufer von Wollstaub und Shoddy immer höhere Angaben für den Stickstoffgehalt der Waare machen, als die Käufer erhalten und durch ihre Chemiker constatiren lassen können und führt diese Differenzen vorzüglich darauf zurück, dass die Chemiker der Verkäufer den Gehalt auf trockene Substanz berechnen, in den Analysenangaben aber den Wassergehalt unerwähnt lassen, während die Käufer lufttrockene Waare kaufen und analysiren lassen. Er stellt daher die Forderung, dass bei der Untersuchung eines Musters stets sowohl der Wassergehalt als der Stickstoffgehalt bestimmt werde. Mylius.

Entdeckung von Stärkezucker, welcher mechanisch dem Rohrzucker beigemengt ist von P. Casamajor (*Chem. News* 42, 326). Nachdem Casamajor Methoden zur Auffindung von Stärkezucker in raffinirtem Rohrzucker gegeben hatte (*diese Berichte* XIII, 1247) lehrt er auch in weniger reinen Zuckersorten den Stärkezucker nach folgender Methode auffinden und bestimmen: Methylalkohol von 50 pCt. wird mit Stärkezucker gesättigt, so dass eine Flüssigkeit von 1.25 spec. Gewicht entsteht. Mit dieser wird die wohl getrocknete Zuckerprobe mehrmals ausgezogen. Ein Gehalt an Stärkezucker giebt sich hierbei durch die Unlöslichkeit desselben zu erkennen und kann durch Sammeln auf einem Filter und nachträgliches Waschen mit höchstprocentigem Methylalkohol in wägbarem Zustand gewonnen werden. Mylius.

Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloïde von E. Kerner (*Arch. Pharm.* XIV, 438—454). Zwischen E. Kerner und O. Hesse besteht eine grosse Meinungsverschiedenheit über den Werth der jetzigen officinellen, von Kerner herrührenden Chininprobe, an Stelle welcher Hesse seine

Aetherprobe empfohlen hat (*diese Berichte* XII, 272). Kerner nun hat neuerdings seiner Ammoniakprobe eine Form gegeben, welche gestatten soll, den Gehalt eines Chininsulfats an Cinchonidinsulfat bis 2 pCt. zu bestimmen (*diese Berichte* XIII, 829). Dieser Bestimmungsmethode spricht Hesse (*diese Berichte* XIII, 1517) allen Werth ab, ebenso wie der Untersuchungsmethode der jetzigen Pharmacopöe, weil er gefunden hat, dass sie versagt, wenn das Cinchonidinsulfat nicht mechanisch mit dem Chininsalz gemischt, sondern wie stets bei dem Handelschinin, mit Chininsulfat zusammenkrystallisirt ist. Durch blosse Extraction mit dem 10fachen Gewicht Wasser gehe das Cinchonidinsulfat nicht in Lösung. Hiergegen macht jetzt Kerner den Einwurf, dass auch Hesse das schwefelsaure Chinin für seine Probe mit Wasser (allerdings mit 20 Theilen von 50—60°) ausziehen lasse, demnach auch bei seiner Probe Cinchonidin nicht in Lösung gehen würde. Durch 3 neue Versuchsreihen weist er nach, dass seine Probe empfindlicher ist als die Hesse's. Eine optische Probe (Hesse, *diese Berichte* XIV, 119) hält er nicht für hinreichend um kleine Beimengung von fremden Alkaloïden aufzufinden.

Dem Krystallwassergehalt des käuflichen Chininsalzes misst Kerner keinen Werth bei, wenn aus demselben auf Gehalt an Nebenalkaloïden gefolgert werden soll (Hesse, *diese Berichte* XIII, 1519). Ein Chinin mit niederem Wassergehalt als 14.6 pCt. sei freilich zu wasserarm, darum aber noch nicht cinchonidinhaltig, sondern einfach verwittert, also höherwerthig geworden. Chininsulfat mit 16 pCt. Wassergehalt dagegen enthalte, seiner Ansicht nach, mechanisch beigemengtes Wasser.

Die in *diesen Berichten* XIII, 829 gegebene Vorschrift zur Prüfung auf fremde Chinaalkaloïde verändert Kerner insofern, als er jetzt 2 g des zu untersuchenden Chininsulfats mit 20 g lauwarmen Wassers schütteln, nach 1½ Stunden in kaltem Brunnenwasser auf genau 15° abkühlen, wiederholt bei dieser Temperatur schütteln, filtriren und im Uebrigen verfahren lässt, wie in *diesen Berichten* XIII, 829 angegeben ist. Mylius.

Nachweis der Verfälschung des Perubalsams mit Benzoë und Styrax von O. Schlickum (*Pharm. Zeit.* 1881, 28). Da sich gereinigter Styrax mit Perubalsam leicht mischt, ebenso wie Benzoëharz, und beide Zusätze bei der Schwefelsäureprobe der Pharmacopöe nicht entdeckt werden können, so sind Verfälschungen durch dieselben leicht zu übersehen. Schlickum fand nun, dass das aus der Lösung des Perubalsams in Schwefelsäure mit Wasser gefällte Harz in Aether vollständig löslich ist, die auf gleiche Weise aus Benzoë und Styraxbalsam erhaltenen Harze sich aber nur zu $\frac{2}{3}$ darin lösen. Er glaubt daher zur annähernden quantitativen Bestimmung

einer der genannten Verfälschungen empfehlen zu können, das nach der Schwefelsäuremethode erhaltene Harz in Aether zu lösen, einen etwaigen Rückstand nach dem Trocknen zu wägen und mit 3 multiplicirt als Benzoë oder Styrax in Rechnung zu bringen. Controlversuche sind nicht angeführt. Mylius.

Zum Nachweis des Glycerins von Hager (*Pharm. Centralh.* N. F. 2, 8.). Bringt man auf eine Porcellanplatte mit Lacmustinctur blau gefärbte Boraxlösung und mischt hierzu eine ganz neutrale Glycerinlösung, so wird die blaue Boraxlösung roth. Wenn man dieses Verhalten zur Nachweisung von Glycerin in einer farblosen Flüssigkeit, welche sauer ist, benutzen will, so giebt man von letzterer in ein enges Reagensrohr, färbt mit Lacmus und fügt so viel Natriumbicarbonatlösung hinzu, dass die Blaufärbung eintritt. Schichtet man auf diese Flüssigkeit einige Tropfen Boraxlösung, so zeigt sich bei Glyceringehalt eine rothe Zone an der Berührungsfläche. Mylius.

Die Einwirkung des Gypsens auf die Bestandtheile des Weins von R. Kayser (*Repertor. anal. Chem.* 1, 2). Es ist bekannt, dass sich beim Gypsen des Mostes der Weinstein mit dem schwefelsauren Kalk umsetzt, so dass der fertige Wein saures schwefelsaures Kali und keinen Weinstein enthält. Derselbe Process findet statt, wenn fertiger Wein gegypst wird, nur wird in diesem Falle weder der Aschengehalt bedeutend vermehrt (von 0.23 auf 0.25 pCt.), noch die Schwefelsäure (von 0.028 auf 0,128), weil der Weinstein durch den Alkohol bereits zum grössten Theile abgeschieden ist und der Gyps als solcher in Folge des vorhandenen Alkoholgehaltes nicht in Lösung gehen kann. Mylius.

Ein Wasserstoff- resp. Kohlensäure-Entwicklungs-Apparat für constanten Strom wird nach C. Weigelt (*Repertor. anal. Chem.* 1, 8—9) zweckmässig in folgender Weise construirt: Auf ein flaschenförmiges Gefäss mit horizontaler Tubulatur am Boden und in halber Höhe wird ein weithalsiger Glastrichter und in diesen ein Gasleitungsrohr gasdicht eingeschliffen. Die Flasche ist bis über die in der Mitte gelegene Tubulatur mit Scherben, darüber hinaus mit Zink (oder Marmor) beschickt, während sich im Trichter Schwefelsäure befindet. Die untere Tubulatur der Flasche, welche als Entleerungsöffnung dient, wird verschlossen, die höher gelegene mit dem Trichter durch ein mit Kautschukrohr und stellbarem Quetschhahn versehenes Heberrohr in Verbindung gesetzt und dieser Heber durch Einfliessenlassen von Säure und geeignete Regulirung des Gasdrucks angeblasen. Durch Stellung des Quetschhahns kann dann der Zufluss der Säure und damit die Gasentwicklung geregelt werden. Der Apparat wird von F. L. Stender, Lammspringe zum Preise von 20 Mark geliefert. Mylius.

Asbestpappe als Ersatz des Sandbades wird von C. Weigelt *(Repert. anal. Chem.* 1, 9) empfohlen. Dieselbe findet zu diesem Zwecke wohl schon ziemlich verbreitete Verwendung. Myllus.

Ein tubulirter Tiegel zur Bestimmung flüchtiger Verbrennungsprodukte, von F. A. Gooch *(Chem. News* 42, 326—327). Zur Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen durch Verbrennung wird folgender Apparat vorgeschlagen: Ein fast cylindrischer 9 cm hoher, 1.7 cm weiter, mit schwach conischer Mündung zulaufender, nahe unter seinem obern Rand mit einer ringförmigen Rinne versehener Platintiegel wird mit einem auf den Mündungskegel passenden Helm bedeckt, der in ein 5 cm langes Platinrohr ausläuft mit angeschmolzenem ⊢-Rohr. Letzteres ist mit Hilfe eines Kautschukrohrs an ein Glasrohr befestigt, von welchem aus ein 2 cm weites Platinrohr bis in die Mitte des Tiegels hinabragt. In den Tiegel wird das zu verbrennende Eisen gegeben, der Helm aufgesetzt und durch Einschmelzen von methaphosphorsaurem oder wolframsaurem Natron gedichtet, das horizontale Stück des ⊢-Rohrs mit dem Absorptionsapparat und das freie senkrechte Stück mit dem Sauerstoffgasometer verbunden, das Gas durchgeleitet und der untere Theil des Tiegels mit der Vorsicht geglüht, dass der als Dichtungsmittel dienende Glasfluss nicht ins Schmelzen kommt. Myllus.

Untersuchung des Wassers eines heissen Quells von Neu-Britannien *(Chem. News* 42, 324), **Untersuchung eines heissen Quells von den Fidji-Inseln** *(ebendaselbst)*, von A. Liversidge. Das erste Wasser enthält hauptsächlich Chlornatrium, entspricht überhaupt in seiner Zusammensetzung etwa dem Seewasser. Das zweite enthält in 100000 Theilen 781.3 feste Bestandtheile, vornehmlich aus Chlorkalium und Chlornatrium, zu etwa je gleichen Theilen bestehend. Angaben hinsichtlich der Temperatur der Quellen fehlen. Myllus.

Mittheilungen aus der chemischen Gesellschaft in Zürich. Herr Lunge berichtet über Versuche, welche Herr F. Hodges auf seine Veranlassung angestellt hat, um zu untersuchen, ob die weit verbreitete Ansicht begründet sei, wonach im unlöslichen Theile des Chlorkalks eine Verbindung enthalten ist, welche zerstörend auf Pflanzenfasern wirkt. Persoz, welcher diese Ansicht theilt, glaubt jene angebliche zerstörende Wirkung auf ein basisches Chlorat zurückführen zu können, das er jedoch nicht direkt nachgewiesen hat. Es fragt sich nun, ob man überhaupt Chlorkalk durch Auswaschen mit reinem Wasser seiner bleichenden Verbindungen vollständig berauben könne, wieviel Rückstand eventuell dann bleibt, und ob dieser Rückstand irgend welche der ihm nach obigem zugeschriebenen Eigenschaften zeigt. Zu den Versuchen diente: 1) ein englischer Chlorkalk mit 35.4 pCt; 2) ein schweizerischer mit 37.76 pCt. und 3) ein im Laboratorium

bereiteter, mit 43.18 pCt. bleichendem Chlor. Durch sechsmaliges Auswaschen von je 10 g Chlorkalk mit je 100 cc Wasser konnte man ihm das bleichende Chlor bis auf 0.25—0.44 pCt. entziehen, aber zum völligen Auswaschen brauchte man 3—5 Liter Wasser. Der Rückstand, dessen Menge 7.9—8.1 pCt. von dem des Chlorkalks betrug, zeigte sich völlig indifferent gegen Baumwollen- oder Leinenzeug, auch wenn man dasselbe ohne Auswaschen in ein schwaches Säurebad brachte, oder es mit dem Chlorkalkrückstand einige Zeit kochte. Er verhielt sich genau so wie kohlensaurer Kalk, womit Gegenproben angestellt wurden; selbst mit sehr unechten Farben bedruckter Kattun zeigte bei wochenlanger Behandlung in der Kälte oder Wärme gar keine Einwirkung. Die Stärke des Baumwollen- oder Leinenzeuges wurde durchaus nicht vermindert. Wenn man dagegen Chlorkalk nur in derselben Weise und mit derselben Wassermenge auswusch, wie es die irländischen Bleicher thun, so fand sich im Rückstand noch 0.2—0.7 pCt. bleichendes Chlor, und man konnte damit auf ungebleichter Leinwand, nach Passage durch ein schwaches Säurebad eine deutlich bleichende Wirkung erzielen. Die von Persoz und Anderen beobachteten zerstörenden Wirkungen des Chlorkalkrückstandes rühren also nicht von einer unlöslichen Verbindung, sondern jedenfalls von unvollständigem Auswaschen der löslichen Bestandtheile her.

Herr Abeljanz bespricht die verschiedenen Verfahren und Apparate für Prüfung des Petroleums auf die Entflammungstemperatur. Abgesehen davon, dass die Form und Grösse eines solchen Apparates die Quantität des zu prüfenden Oeles, die Art und Weise, wie man dasselbe erhitzt, einen bedeuten Einfluss auf die Entflammungstemperatur haben, werden die Resultate auch durch Anwendung einer gewöhnlichen Gas- oder Oelflamme wesentlich beeinträchtigt. Besonders letzterer Umstand veranlasst, dass ein und dasselbe Oel, mit den gleichen Apparaten wiederholt geprüft, verschiedene Entflammungstemperaturen zeigt. — Die zweckmässigste Construktion eines solchen Apparates und gleiche Versuchsbedingung vorausgesetzt, werden die erhaltenen Resultate am wenigsten beeinträchtigt, wenn man sich statt einer gewöhnlichen Flamme eines elektrischen Funkens von etwa 2 mm Länge bedient. Eine solche Zündungsflamme, die sich constant in einer Entfernung von 8—10 mm vom Oel befindet und nur in kurzen Zeiträumen wirkt, hat keinen nachweisbaren Einfluss auf die Bildung des Petroleumdampfes, während eine gewöhnliche Flamme durch ihre Grösse sowohl als auch durch die Art der Annäherung dieselbe begünstigt, unter Umständen auch die bereits gebildeten Dämpfe wegführt. Herr Abeljanz zeigte einen Apparat für Prüfung des Petroleums vor, den er nach dem zuerst von Leyboldt eingeführten Princip construirt hat. Der Oelbehälter desselben ist ein 3 cm weites, 12 cm hohes Glasgefäss, dessen unterer Theil

aus zwei dicht an einander geblasenen Kugeln besteht. Jede der Kugeln fast 70 cc. Die untere ist mit einer Marke versehen, bis zu welcher dieselbe mit Petroleum gefüllt wird. Zwei Platindräthe von 0.7 mm Dicke sind von der Seite her derart in den Apparat eingeschmolzen, dass die Spitzen in einer Entfernung von 2 mm sich gegenüberstehen. Die Entfernung dieser Spitzen, resp. des Funkens von der Oberfläche des Petroleums, beträgt 8 mm. Ein in das Oel eingesenktes Thermometer lässt die Temperatur desselben ablesen. Während des Versuchs wird die Oeffnung des Oelbehälters mit einer runden dicken Kautschuckplatte bedeckt. — Zur Erzeugung des elektrischen Funkens wird ein Chromsäureelement und ein kleiner Induktionsapparat, der eine Funkenlänge von etwa 4 mm zeigt, benutzt. Behufs Ausführung des Versuchs füllt man den Oelbehälter mit dem zu untersuchenden Petroleum bis zur Marke, bringt ihn in ein passendes Wasserbad mit eingesenktem Thermometer und erhitzt allmählich unter fortwährendem Umrühren des Wassers. Man lässt nun von Zeit zu Zeit etwa 1—2 Sekunden lang den Funken überspringen und sucht so die Temperatur, bei welcher die Explosion stattfindet.

Der beschriebene Apparat wird bei sonst gleichbleibenden Dimensionen in bequemer Form eines kleinen Bunsen'schen Chromsäureelements — ähnlich den inzwischen von Engler angegebenen Apparaten — verfertigt, indem die Platinpolenden an Kupferdrähten befestigt und das Thermometer durch einen Ebonitdeckel in den Oelbehälter eingeführt werden. Ein passendes Wasserbad, von Weissblech mit Rührvorrichtung und Thermometer versehen, dient zum Erhitzen des Petroleums. Dieser Apparat ist zur amtlichen Controle des Petroleums im Canton Zürich eingeführt.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung erwähnt Herr Heumann, dass er gelegentlich seiner früheren Arbeit versucht habe, die Feuergefährlichkeit brennbarer Stoffe durch vergleichbare Zahlenwerthe zu charakterisen. Die Feuergefährlichkeit ist indess eine sehr complicirte Funktion einer ganzen Reihe zum Theil nicht leicht bestimmbarer Grössen, wie Entzündungs- und Verbrennungstemperatur, specifische Wärme der Verbrennungsprodukte, Wärmeleitung, Dampftensionen, Temperatur der Umgebung u. s. w. Da auf theoretischem Wege das Ziel somit nicht erreicht werden konnte, so blieb nur der praktische Versuch. Abgesehen von event. vorhandener Explosionsgefahr, ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung das wesentlichste Moment bei der Beurtheilung der Feuergefährlichkeit.

Für am Docht brennbare Flüssigkeiten liess sich jene Geschwindigkeit leicht in sehr einfacher Weise prüfen, dass lose zusammengedrehte Baumwollenfäden mit der Flüssigkeit getränkt auf eine Tischplatte gelegt und entzündet wurden. Das Fortschreiten des äussersten

Flammenendes konnte durch Striche auf der Unterlage bezeichnet und dabei durch einen Sekundenzähler die verflossene Zeit gemessen werden. Bei langsam weiterbrennenden Flüssigkeiten waren die Versuchsdifferenzen unerheblich, mit der Vergrösserung der Entzündungsgeschwindigkeit wurden die Fehler natürlich bedeutender. Die Uebereinstimmung der Versuchszahlen lässt sich etwa danach ermessen, dass z. B. für Petroleum II. in 10 Sekunden gefunden wurden 9.2 cm, 9.8 cm, 9.0 cm; in 60 Sekunden 58 cm.

Da die Art des Tränkens der als Dochte fungirenden Fäden und die Natur des letzteren von einigem Einfluss sind, so haben die Versuchszahlen keinen absoluten Werth, sondern können nur dazu dienen, uns in annähernder Weise ein Bild von der Feuergefährlichkeit eines brennbaren Körpers zu verschaffen.

Nachstehende Tabelle giebt für einige Flüssigkeiten die in der beschriebenen Weise beobachtete Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in einer Minute:

Glycerin . . .	0.9 cm	0.8 cm
Olivenöl . . .	1.0 -	1.2 -
Leinöl	1.3 -	0.8 -
Anilin	9.8 -	9.7 -
Nitrobenzol . .	20.8 -	24.8 -
Terpentinöl . .	86.0 -	84.0 -
Alkohol, abs. .	276.0 -	312.0 -
Petroleum I. .	46.0 -	— -
- II. .	— -	58.0 -
Kaiseröl . . .	— -	38.4 -
Möhringsöl [1]) .	7.0 -	— -

Bei der ersten Versuchsreihe betrug die Zimmertemperatur 14° C., bei der zweiten 17° C. Bei der ersten Reihe dienten 24 zusammengedrehte Baumwollenfäden, bei der zweiten Versuchsreihe nur 8 Fäden als Flüssigkeitsträger.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu entnehmen, dass der Siedepunkt nicht allein massgebend ist, sondern die chemische Natur ebenso sehr in die Wagschaale fällt. Petroleum ist jenen Versuchen zufolge, ganz abgesehen von der Explosionsgefahr, die bei Möhringsöl nicht vorhanden ist, allein hinsichtlich des rascheren Umsichgreifen des Feuers 6 bis 8 mal feuergefährlicher wie jenes Oel.

Weiterhin theilte Herr Heumann mit, dass das von Herrn W. von Miller[2]) und von Herrn G. Lunge[3]) als Indicator bei

---

[1]) Ein hochsiedendes amerikanisches Steinöl, welches von Frankfurt a/M. aus als Lampenöl in den Handel gebracht wird; Kaiseröl ist ein ähnliches, weniger hochsiedendes Produkt.

[2]) Diese Berichte XI, 460.

[3]) Diese Berichte XI, 1944.

alkalimetrischen Versuchen benutzte Witt'sche Tropaeolin 00 sich bei Lebensmitteluntersuchungen mit Vortheil verwenden lässt, um freie Mineralsäuren oder saure Sulfate in Essig, Wein u. s. w. nachzuweisen. Ein nur 0.04 pCt. H_2SO_4, HCl oder HNO_3 enthaltender Essig gab bei Zusatz einiger Tropfen (gelber) Tropaeolinlösung noch deutlich rothe Wolken, während reiner Essig keine Farbenänderung bewirkte. Stark gefärbter Essig muss vor der Prüfung genügend verdünnt werden. — Die Anwendbarkeit jenes Farbstoffes zur quantitativen Bestimmung freier Mineralsäuren im Essig, wurde von Herrn K. Langer durch einige Versuchsreihen geprüft, aus welchen indess hervorgeht, dass diese Methode nicht Anspruch auf grosse Schärfe machen kann; immerhin dürfte sie bei Lebensmittelanalysen, bei welchen keine grosse Genauigkeit verlangt wird, mit Vortheil Anwendung finden.

Bezüglich der Prüfung des Weins auf Mineralsäuren oder Bisulfat muss beigefügt werden, dass freie Weinsäure, die in Kunstweinen sehr häufig vorkommt, ebenfalls wie die Mineralsäuren den Farbstoff röthet. Weinsteinlösung bewirkt die Farbenänderung nicht. Die geprüften Weissweine reagirten nicht auf Tropaeolin. W. Michler.

Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit, von C. Engler und R. Haas (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 1). Die bis jetzt beschriebenen, zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Petroleums construirten Apparate sind einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Dabei haben sich folgende allgemeine Prinzipien ergeben, auf welche bei Beurtheilung von Petroleumprüfungsapparaten geachtet werden muss.

Die Menge des zur Probe verwandten Petroleums muss stets gleich gross sein, sie muss durch eine im Oelbehälter angebrachte Einfüllmarke oder durch ein Messgefäss genau fixirt sein. Für jeden Versuch muss stets eine neue Probe von Petroleum verwandt werden.

Die Erwärmung des Petroleums muss gleichmässig und langsam geschehen. Die Erwärmungsperiode des Oels soll sich über mindestens 10° erstrecken. Liegt also der Entflammungspunkt nur wenig über der Lufttemperatur, so muss für eine genaue Probe das Oel zuvor um etwa 10° abgekühlt werden. Umfang und Intensität des Zündungsflämmchens, wie die Entfernung desselben vom Oelniveau, müssen bei allen Versuchen gleich bleiben. Je grösser und heisser diese Flamme ist, je geringer der Abstand, um so niedriger findet man den Entflammungspunkt. Die Zündquelle darf dem Oel niemals so nahe sein, dass durch Erhitzung desselben eine lokale Dampfbildung stattfinden kann, weshalb auch die Zeit der Einwirkung des Zündmittels auf ein Minimum reducirt werden muss.

Im allgemeinen sollen die Bedingungen der Bildung entflammbarer Dämpfe im Probirapparat möglichst den in Lampen und sonstigen Petroleumapparaten entsprechen.

Nur auf die von Meyer herrührende Schüttelmethode hat die Menge des Oels, die Entfernung des Zündmittels und auch die raschere Erwärmung des Oels weniger Einfluss.

Von den bis jetzt bekannten Petroleumprüfungsapparaten sind hiernach zunächst alle diejenigen zu verwerfen, bei welchen aus der Dampfspannung auf die Entflammbarkeit des Petroleums geschlossen wird, z. B. die Apparate von Salleron-Urbain, van der Weyde, Meusel u. s. f., da die Dampfspannung und die Entflammbarkeit in keinem einfachen Verhältniss zu einander stehen.

Zur genauen Bestimmung sind ferner alle Apparate mit offenem Petroleumbehälter unbrauchbar, wie der offene Apparat von Tagliabue, der in Dänemark gebräuchliche Petroleumprüfer, der Saybolt-Testor, die Apparate von Ernecke-Hannemann, von Kyll u. s. w. Sie geben alle zu hohe oder schlecht übereinstimmende Resultate.

Von geschlossenen Apparaten sind zu verwerfen: der geschlossene Apparat von Tagliabue, Lyntenis' Pyrometer und Parrish's Naphtometer.

Die Apparate von Bernstein und Abel geben übereinstimmende Zahlen, aber ersterer zu niedrige, letzterer zu hohe Resultate. Bernsteins Apparat bietet ausserdem bei einer einmaligen Probe nur den Nachweis, ob ein Petroleum bei einer bestimmten Temperatur entflammbar ist. Zur Ermittelung des Entflammungspunktes ist eine Reihe von Einzelbestimmungen nöthig.

Die besten Resultate liefern die geschlossenen Apparate mit elektrischer Entzündung von Engler und von Haas, die allerdings etwas kostspieliger sind und einige Uebung in der Handhabung nöthig machen. Die von äusseren Verhältnissen unabhängigste Methode ist V. Meyer's Schüttelmethode, für welche Haas den vollkommensten Apparat geliefert hat. Den praktischen Verhältnissen ist der Englersche Apparat am meisten angepasst.

Für den gewöhnlichen Gebrauch dürfte das von Engler verbesserte Naphtometer (*Verein analyt. Chem.* 1880, No. 18) am meisten zu empfehlen sein, der gut übereinstimmende Resultate liefert und dabei billiger und leichter zu handhaben ist, als die Petroleumprüfer mit Funkenentladung.

Die Abbildungen und nähere Beschreibung der einzelnen Apparate s. im Original. VIII.

52. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Henry Fell Pease, Will. Jones und John Walsh in Middlesborough on Tees. Neuerungen an rotirenden Oefen und Pfannen bei der Darstellung von schwefelsaurem Kali und Natron. (D. P. 11953 v. 18. April 1880, Zusatz zum D. P. 1125 v. 20. October 1877.) Die Neuerungen beziehen sich auf Rühr- und Entleerungsvorrichtungen an einem rotirenden Sulfatofen. Ueber der Ofensohle liegt ein Rührer oder Kratzer, der sich vom Centrum nach der Peripherie erstreckt. Während der Arbeit taucht derselbe in die Masse. Im Boden des Ofens, nächst der Peripherie, ist eine verschliessbare Oeffnung, unmittelbar darunter ein an der Pfanne befestigtes Brett oder ein Kasten angebracht. Beim Abziehen des Inhaltes der Pfanne hält man mit der Rotation inne, beseitigt den Verschluss der Oeffnung, lässt bei horabgelassenem Rührer wiederum rotiren, so dass der Inhalt durch die Oeffnung auf das Brett geschoben wird, von wo aus die Masse durch Handarbeit entfernt wird.

Jos. Benj. Freeman in London. Darstellung von Zinkweiss. (Engl. P. 5121 v. 13. December 1879.) Um dem Zinkweiss mehr Körper zu geben, zerdrückt der Erfinder die Masse unter besonders schweren Mühlsteinen.

Otto Sander in Beuel bei Bonn. Darstellung von Kieselsäure aus den Hohofenschlacken und Verwendung derselben zum Reinigen von Oelen. (D. P. 11951 v. 3. April 1880.) Das aus zerkleinerter Hohofenschlacke durch Zersetzung mit Schwefel- oder Salzsäure, Auswaschen und Trocknen gewonnene Kieselsäureanhydrid wird dazu benutzt um dunkle Mineralöle nach dem Reinigen mit Natronlauge und Schwefelsäure damit zu kochen oder hindurch zu filtriren.

Carl von Buch in Oxford. Krystallisation von Kohlenstoff (Engl. P. 804 vom 24. Februar 1880). Eine an einem Ende geschlossene Glasröhre wird am andern zu einem Hals ausgezogen. Zwei Platin-Elektroden sind eingeschmolzen, durch welche eine continuirliche dunkle Entladung stattfinden kann. Im Halse sind zwei Hähne angebracht, durch welche zuerst die Luft ausgepumpt wird. Dann wird die Röhre mit Schwefelkohlenstoffdampf gefüllt, indem erst der Hals und dann durch Oeffnen des inneren Hahnes die Röhre angefüllt wird. Schliesslich wird der Dampf unter Druck eingepresst. Dann wird wochenlang ein constanter Strom von einer Leclanché-Batterie durch die Elektroden geleitet, während die Röhre erhitzt wird. Von Zeit zu Zeit wird mehr Dampf eingepresst. Es lagern sich durchsichtige Krystalle ab, die bei der Verbrennung mit Sauerstoff Kohlensäure geliefert haben.

Nach einer zweiten Methode wird Aluminiumfluorid oder ein ähnliches Fluorid mit Ammoniumcarbonat oder einer anderen Kohlenstoffverbindung in einem Tiegel längere Zeit hindurch zur Weissgluth erhitzt. Dabei soll das Fluor aus seiner Verbindung austreten, sich mit dem Kohlenstoff vereinigen und diesen krystallisirt wieder abscheiden.

Ein drittes Verfahren (Engl. P. 830 v. 29. Febr. 1880) gründet sich darauf, dass Gase, wie Kohlensäuregas, unter hohem Druck Kohlenstoff auflösen, der bei vermindertem Druck oder unter dem Einfluss der elektrischen Entladung sich krystallisirt wieder ausscheiden soll. Dies wird in einem starken, geschlossenen Glasgefässe ausgeführt. In denselben ist feines Kohlenpulver und Kohlensäuregas durch eine starke Druckpumpe, oder flüssige Kohlensäure gebracht worden.

John Sattison in Nevada City, California. Regulirung der Explosion von Kaliumchlorat enthaltenden Explosivstoffen (Engl. P. 810 v. 24. Febr. 1880). Kaliumchlorat enthaltende Explosivstoffe explodiren oft freiwillig, weil die Masse zu einem harten Kuchen wird, welcher bricht und dessen Fragmente sich dann aneinander reiben. Um eine lose, pulverartige Beschaffenheit der Patrone dauernd zu erhalten, setzt der Erfinder der Masse einen ölhaltigen Pflanzensamen, z. B. gröblich zerkleinerten Senfsamen oder Leinsamen zu.

Henry Despecher in Paris. Apparat zum Destilliren wasserstoffhaltiger Stoffe. (D. P. 9451 v. 10. December 1878.) Das Verfahren bezieht sich auf die Destillation von Steinkohlen oder andern kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Stoffen. Indem stark erhitzte, möglichst stickstoffreiche Luft in beschränktem Maasse in die Oefen eingeführt wird, soll der entwickelte Wasserstoff sich zu Wasser und Ammoniak verbinden. Man kann mit den beschriebenen Apparaten auch Wassergas herstellen, indem man Wasserdampf in die Lufterhitzungsapparate einführt. Der Schwefel der Steinkohle soll theils in Schwefelwasserstoff, theils in Schwefelsäure, theils in Schwefeleisen umgewandelt werden.

Bernhard Thümmler und Franz Emil Seidel in Dresden. Neuerungen in der Behandlung der Pflanzenfaser, zum Zweck dieselbe spinnfähig zu machen. (D. P. 11729 vom 21. Januar 1880.) Die Stengel von Nesseln, Flachs, Hanf, Jute u. dergl. werden zerquetscht, erst mit Wasserdämpfen, dann mit Kalkmilch, dann mit Aetznatron behandelt. Nachdem dadurch Pflanzengummi, Schleim u. s. w. entfernt worden sind, wird die Faser mit einem Bad von Chlorkalk und Chloräther (durch Destillation von Alkohol mit Salzsäure und Braunstein erhalten) behandelt. Oder die

Bleichung wird mit Magnesiumhypochlorit vorgenommen. Der Glanz der gebleichten Fasern soll noch erhöht werden, indem sie zunächst mit einem kohlensauren Salz imprägnirt und dann der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt werden. Die sich entwickelnde Kohlensäure soll die Fasern noch weiter spalten. Dann werden die Fasern mit einem Seifenbad behandelt und schliesslich in einem geschlossenen Raum der Einwirkung von Glycerindämpfen ausgesetzt.

Lachlan Mc Intyre in Glasgow. Behandlung von Fischen oder Fischabfällen behufs Nutzbarmachung der festen, flüssigen und luftförmigen Producte und die hierzu benutzten Apparate. (D. P. 12349 v. 1. Januar 1880.) Das Material wird in einem rotirenden, mit Dampfmantel umgebenen Apparat erhitzt, in welchem Leisten dasselbe beständig heben und fallen lassen. Die Dämpfe, welche sich entwickeln, werden zur Gewinnung von Ammoniak in Schwefelsäure geleitet. Aus der Flüssigkeit, welche das Fischmaterial liefert, werden die Oele abgeschieden, der wässrige Rückstand wird eingedampft, wobei man eine gelatinöse Masse erhält, die zu Appreturzwecken dienen. Die festen Rückstände bilden einen werthvollen Dünger, oder können ihres Harnsäuregehaltes wegen auf Murexid verarbeitet werden.

Hugh Veitch Haig in Cameron Bridge, Schottland. Fabrikation von Hefe. (Engl. P. 5106 v. 13. December 1879.) Hopfen (8 Th.) und Quassia-Schnitzel (1 Th.) werden mit Wasser eingemaischt. Nach dem Sieden wird die Flüssigkeit mit Malz eingemaischt und der Gährung überlassen bei 26—36°. Dann wird etwas Natriumbicarbonat zugesetzt. Darauf wird die Masse mit einer Maische von Roggen (40 Th.) und Malz (30 Th.) vermischt.

Jul. Steuer in Blasewitz. Darstellung von künstlichen Mühlsteinen, Schleifsteinen und Walzen. (D. P. 11507 vom 31. März 1880.) 20—70 Th. Quarzsand, 70—20 Th. Porphyr und 5 Th. Feld-, Kalk- oder Flussspath werden fein gemahlen, mit einer Lösung von 5 Th. Wasserglas angeführt, geformt und gebrannt.

L. Wollheim in Wien. Ansammlung von nicht metallischen festen Zersetzungsproducten der Elektrolyse. (D. P. 11737 v. 25. Mai 1880.) Der Zersetzungstrog, welcher plattenförmige Elektroden enthält, ist so eingerichtet, dass am obern Ende die zu behandelnde Flüssigkeit continuirlich eingeführt wird, während die Zersetzungsproducte durch Canäle, die vom untern Ende ausgehen, continuirlich abgeführt werden.

W. Knauer in Osmünde. Reinigung der Abflusswässer aus Zuckerfabriken und andern gewerblichen Anstalten. (D. P. 12552 v. 1. August 1880.) Zur Abkühlung und vollständigen Befreiung der gereinigten Abwässer von Kalk sollen dieselben nicht,

wie nach einem früheren Patent, auf ein Gradirwerk gebracht werden, sondern auf einen geneigten terrassenförmig angeordneten Flächenkühler, welcher überdacht ist, so dass dem Wasserstrom ein Luftstrom entgegen zieht.

Sachsenröder und Gottfried in Leipzig. Flüssiger Raffinadezucker. (D. P. 11964 v. 23. Mai 1880.) Aufgelöster Zucker wird mit Citronen- oder Weinsäure eingekocht, nachher wird die Säure durch Natriumbicarbonat neutralisirt.

Heinr. Drenkemann und M. Meixner in Basel. Herstellung von Metallfarbstiften zur Glasmalerei. (D. P. 12662 v. 23. Mai 1880.) Die Metallfarben werden mit einem Gemenge von 2 Th. Stearinöl und 6 Th. Stearin(-säure) zu Stiften geformt.

Berichtigungen:

Jahrgang XIII,	No. 18,	S. 2221,	Z. 2 v. u.	lies: „Benzilsäure“ statt „Benzylsäure“.
- -	- 19,	- 2277,	- 21 v. u.	lies: „Indigosulfosäuren“ und „Indigoweissulfosäuren“ statt „Indigosulfosäure“ und „Indigoweissulfosäure“.
- -	- -	- 2280,	- 10 u. 11 v. o.	lies: „1) u. 2)“ statt „[1]) u. [2])“.
- -	- -	- 2282,	- 15 v. o.	lies: „stärker alkalischer“ statt „sterker alkolischer“.
- -	- -	- 2282,	- 10 v. u.	lies: „jeder ccm 1 mg“ statt „jeder ccm, mg“.
- -	- -	- 2284,	- 7 v. o.	lies: „sich bildet“ statt „bildet“.
- -	- -	- 2284,	- 9 v. o.	setze man: „des Indigcarmins“ hinter „die theilweise Ausscheidung“.
- -	- -	- 2284,	- 7 v. u.	lies: „welches durch“ statt „durch welche“.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Februar 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 14. Februar 1881

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr Liebermann zeigt der Gesellschaft den Tod ihres Mitgliedes des Herrn Fabrikbesitzers A. Beringer in Charlottenburg an und gedenkt in anerkennenden Worten des lebhaften Interesses, mit welchem der Verstorbene — der mehrere Jahre dem Vorstand der Gesellschaft angehörte — stets die Bestrebungen der Gesellschaft gefördert habe.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren, von den Sitzen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ed. Donath, Leoben;
Prof. J. Guareschi, Turin;
Wilhelm Schmied, Bern;
Dr. A. Lange, Berlin;
Moebsin Bey Chanlaroff, Leipzig;
K. Winter, Leitmeritz;
Gilbert Wheeler, Chicago;
Carl Duisberg, Martin Lange, } Jena;
Wawrzipnec Trzcinski, Joseph Konitz, } Warschau;
Dr. Hans Schulze, Freiberg;
L. Woringer, Strassburg i./E.;
Dr. Hesemann, G. Merling, } Hannover;
Ferd. Meyer, Hannover;
Fritz Wachs, Elberfeld;

Victor Steudel, Tübingen;
Wilhelm Köster, Mannheim;
C. Markel, Heidelberg;
P. Monnet, La Plaine près Genève.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schulz, Marburg (durch Th. Zinke und H. Wichelhaus);
G. Reinders, Wageningen (durch Ad. Meyer und H. Wichelhaus);
Carl Scriba, Reinheim (durch Ludw. Medicus und R. Friedrich);
Carl Pahl, Berlin (durch C. Liebermann und F. Tiemann);
Oscar Schmerber, Georg Wacker, Alfred Weill, Georg v. Georgievics, Ignacy Bendetson, Sylvin Golkowsky, Eduard Metzger, Emil Praetorius, Robert Biedermann, Joseph Hechinger, Joseph Riedel, Mülhausen i./E. (durch E. Nölting und G. v. Bechi);
Prof. Charles E. Munroe, U. S. Naval Academy, Annapolis, Maryland, V. St., Prof. Wm. R. Nichols, Massachusetts Institute of Technology, Boston, Mass., V. St., (durch Charles L. Jackson und H. B. Hill);
Alfred Fürth, Wien (durch Ed. Lippmann und Ferd. Tiemann);
Dr. Stanislaus Przybytek, Petersburg (durch Michael Lwow und Demetrius Pawlow);
Dr. Arthur Krause, Berlin (durch E. Fieberg und H. Wichelhaus);
Dr. Henry M. Rau, München (durch Ch. J. Bell und Otto Fischer);
Joseph Brandl, München (durch Clemens Zimmermann und Emil Fischer);
A. Deichert, Erlangen (durch J. Volhard und Fr. Klein);

Albert Baur, Georg Kumpf, Eugen Sapper, } Tübingen (durch Lothar Meyer und Karl Seubert);

Wm. Rupp, New-York (durch E. J. Hallock und M. Benjamin);

Alfred Waage, Ludwig Haitinger, Gustav Snoeck, } Wien (durch Ad. Lieben und Zd. Skraup);

Carl Schulte, Ludwig Czimatis, } Aachen (durch A. Michaelis und A. Classen);

Spiridon A. Oeconomides, Paris (durch Max Wassermann);

Richard Kraaz, Berlin (durch Eug. Baumann und Ferd. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

66. Polytechnisches Notizblatt, 1881, Jahrgang XXXVI; No. 1, 2. (Vom Herausgeber.)
1120. Radenhausen, P. Neuerungen in der Analyse der Milch. — Die Frauenmilch. Sep.-Abdr.
1120. Gerber, N. und P. Radenhausen. Vorschläge zu einer einheitlichen Untersuchungsmethode der Milch. — Zur Analyse der Kindermehle. Sep.-Abdr.
1120. Danilewski, A. und P. Radenhausen. Untersuchungen über die Eiweissstoffe der Milch. Sep.-Abdr. (Von Herrn Radenhausen.)
1121. Becker, Armand. Ueber das optische Drehungsvermögen des Asparagins und der Asparaginsäure in verschiedenen Lösungsmitteln. Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1880. (Verf.)
1122. Campani, G. Sul principio venefico dei semi di lupino comune (Lupinus albus Lin.). Firenze 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)
1123. Benjamin, M. Mineral wax, a resumé. Sep.-Abdr. (Verf.)

Vom American Institute of Mining Engineers:

1124. Egleston, T. The american Bloomary process for making iron direct from the ore.
1125. Drown, M. Thos. The determination of sulphur in sulphides and in coal and coke.
1126. Herrick, J. A. The eighty-ton steam-hammer at Creusot.
1127. King, Chas. F. The chemical reactions in the Bessemer process, the charge containing but a small percentage of manganese.
1128. Munroe, H. S. On the weight, fall and speed of stamps.
1129. Rothwell, R. P. The cost of milling silver ores in Utah and Nevada.
1130. Sandberg, C. P. On rail specifications and rail inspection in Europe.

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
H. Landolt.

Mittheilungen.

53. H. Landolt: Bemerkungen zu den Abhandlungen des Hrn. Th. Thomsen über Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Hr. Th. Thomsen hat kürzlich in diesen Berichten (XIII, 2168, 2264, 2266, 2269 und XIV, 29) fünf Abhandlungen veröffentlicht, in welchen er auf ähnliche Weise, wie es schon früher von Krecke [1]) geschehen ist, nachzuweisen sucht, dass bezüglich des optischen Drehungsvermögens verschiedener aktiver Substanzen bestimmte Beziehungen obwalten. Berechnet man aus der gefundenen specifischen Rotation $[\alpha]$ und dem Molekulargewicht M (welches um kleinere Zahlen zu erhalten durch 100 dividirt wird) das sogenannte molekulare Drehungsvermögen $\frac{M[\alpha]}{100}$ verschiedener Substanzen, so sollen diese Zahlen Multipla einer gemeinsamen Constante sein, welche entweder den Werth 3.8 (Kohlehydrate, Mannitderivate, Alkaloïde) oder 8.4 (Amide) besitzt. Bei andern hiermit nicht stimmenden Körpern soll endlich die molekulare Drehung durch die Formel $\frac{M[\alpha]_D}{100} = n \,.\, 8.4 + n' \,.\, 3.8$, wo n und n' positiv oder negativ sein können, sich ausdrücken lassen. Thomsen hält diese Gesetze für genau bei Zugrundelegung der specifischen Rotationen, welche für unendlich verdünnte Lösungen der aktiven Substanzen gelten.

Auch ich glaubte früher [2]) einfache Beziehungen hinsichtlich der molekularen Drehung der Weinsäure und ihrer Salze erkennen zu können, bin aber von der damaligen Ansicht in Folge später ausgeführter Untersuchungen [3]) über den Einfluss der Lösungsmittel auf die specifische Rotation vollständig zurückgekommen. Diese letzteren Versuche hatten ergeben, dass wenn man flüssige aktive Körper (Terpentinöl, Nicotin, weinsaures Aethyl), deren Drehung sich unmittelbar bestimmen lässt, mit verschiedenen inaktiven Flüssigkeiten in zunehmendem Verhältnisse verdünnt, die specifische Rotation sich immer mehr von der ursprünglichen entfernt und zwar entweder vergrössert oder verkleinert. Dies findet mehr oder weniger bei wahrscheinlich sämmtlichen aktiven Substanzen statt. Je geringer daher

---

[1]) Krecke. *Journ. f. pract. Chem.* [2] 5, 6.
[2]) Diese Berichte VI, 1078.
[3]) Diese Berichte IX, 901.

die Concentration einer Lösung ist, desto stärkere Differenzen zeigt die gefundene specifische Drehung von derjenigen, welche der reinen Substanz zukommt, und um so mehr weichen ferner die bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel resultirenden Werthe von einander ab. Hat man von einem Körper eine Anzahl Lösungen untersucht, so lässt sich die Aenderung der specifischen Rotation durch die Formel $[\alpha]_D = A + Bq + Cq^2$ ausdrücken, worin q den Gehalt an inaktiver Flüssigkeit bedeutet und das dritte Glied Null werden kann. Die berechnete Constante A, welche die specifische Drehung der reinen aktiven Substanz ausdrückt, zeigt eine um so grössere Uebereinstimmung mit dem wahren Werthe, je concentrirtere Lösungen man zu den Versuchen anwenden konnte. Dabei ist es gleichgültig, welche inaktive Flüssigkeit als Lösungsmittel dient; die z. B. mit Campher angestellten Versuche [1]) haben gezeigt, dass aus den Lösungen desselben in Essigsäure oder Essigäther, Monochloressigäther, Benzol, Dimethylanilin, Holzgeist, Alkohol sich für die Constante A immer der Werth + 55.4 ± 0.4 ableitet, während die specifischen Drehungen bei unendlicher Verdünnung (q = 100) zwischen den Gränzen 38.9 und 50.8 schwanken.

Die von dem Einflusse des Lösungsmittels befreite specifische Rotation, d. h. die Grösse A ist also die einzige unveränderliche Constante, welche für aktive Körper angegeben werden kann und für Vergleichungen derselben zulässig ist. Bei allen denjenigen festen aktiven Substanzen, welche nur verdünnte Lösungen herzustellen gestatten, kann freilich die Feststellung des Werthes A eine grosse Unsicherheit darbieten, doch wäre es immerhin noch möglich, dass bei schwer löslichen Körpern das ursprüngliche Drehungsvermögen durch die inaktive Flüssigkeit nur wenig unverändert wird. Ueber diese Frage müssen aber noch besondere Versuche entscheiden, welche in der Art anzustellen wären, dass man aktive Substanzen unter Anwendung verschiedener Flüssigkeiten, von welchen die einen leicht, andere schwer lösend wirken, der Prüfung unterwirft.

Zur Vergleichung aktiver Körper diejenigen specifischen Drehungen zu wählen, welche der grössten Verdünnung entsprechen, ist am ungeeignetsten, weil diese Werthe je nach dem angewandten Lösungsmittel am stärksten von einander abweichen, und sehr erhebliche Differenzen (z. B. Nicotin, rein $[\alpha]_D = -161.5$, beim Maximum der Verdünnung mit Alkohol — 138.6, mit Wasser — 74.1) zeigen können. Thomsen behauptet nun, dass bei der idealen Concentration q = 100 das Gesetz der Multipla ganz exakt sei, und stützt dies lediglich auf die Erscheinung, dass wenn man bei Dextrose, Milchzucker und

[1]) Diese Berichte IX, 914.

Rohrzucker die molekulare Drehung mit Bezug auf unendliche Verdünnung berechnet, die resultirenden Zahlen sich fast genau durch 5, 10 oder 12 mal 19 ausdrücken lassen. Eine weitere Begründung, als diese, und zwar sich blos auf 3 Körper stützende Uebereinstimmung, welche ganz zufällig sein kann, wird nicht beigebracht.

Es wäre möglich, dass bei aktiven Stoffen der nämlichen Gruppe z. B. den Kohlehydraten, welche alle in Wasser sich lösen lassen, beim Maximum der Verdünnung die specifischen Rotationen in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie bei den reinen Substanzen, und dass daher etwaige Zahlenbeziehungen sich zu erkennen geben. Man hat bei Rohrzucker und Traubenzucker, deren specifische Drehungen sich nach den Versuchen von Tollens und Schmitz von $q = 0$ bis $q = 100$ verfolgen lassen, ein Material, um diese Frage zu prüfen. Die bezügliche Rechnung ergab, dass die obige Vermuthung nicht zutrifft, die beiden Gränzwerthe liefern ein ganz verschiedenes Verhältniss. Es fehlt daher jeder Beweis für die Zulässigkeit der für die grösste Verdünnung geltenden Zahlen zur Vergleichung verschiedener Körper.

Die von Hrn. Thomsen aufgestellten Gesetze stützen sich nun, wie sich leicht nachweisen lässt, auf ein zum grössten Theil vollständig ungenügendes Versuchsmaterial. So leitet er z. B. (diese Berichte XIII, 2270) die Constante 8.4 aus folgenden Beobachtungen ab:

	$[\alpha]_D$	M	$\frac{M[\alpha]_D}{100}$		
Asparaginsäure in verd. Salpetersäure	25.16	133	33.4	=	4 . 8.35
Asparagin - - -	31.2	132	41.2	=	5 . 8.24
Glutaminsäure - - -	34.7	147	51.0	=	6 . 8.50
Glycocholsaures Natron in Wasser	20.8	487	101.2	=	12 . 8.43
Glycocholsäure in Alkohol	29	465	134.85	=	16 . 8.43
					Mittel 8.4.

Bei der Bestimmung der obigen specifischen Drehungen [1]) sind nun aber ganz verschiedene Lösungsmittel angewandt worden und ferner abweichende Concentrationen. Von der Asparaginsäure und dem Asparagin ist es schon durch die alten Beobachtungen Pasteur's bekannt, dass dieselben in sauren Lösungen nach rechts, in alkalischen nach links drehen, und zwar variiren bei der ersteren Substanz die Werthe für $[\alpha]_j$ zwischen -11.67 und $+27.68$, bei der letzteren zwischen -11.18 und $+35.09$. Wie Thomsen dazu kam, auf ganz willkührliche Weise gerade die obigen Zahlen $+25.16$ und $+31.2$ herauszugreifen, welche nur für bestimmte Verhältnisse gelten,

[1]) Die Zahlen sind meinem Buch: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, p. 221, 222, 234, entnommen.

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITE DE PARIS ORSAY

ist vollkommen unverständlich. Ferner hat z. B. das glycocholsaure Natron in alkoholischer Lösung einen andern Werth (25.7) als in wässeriger (20.8).

Ebenso willkührlich wie die gewählten Beobachtungen sind die von Thomsen ausgeführten Rechnungen. Nach der obigen Tabelle sollen die molekularen Drehungen der betreffenden Körper Multipla einer Constanten 8.4 mit den Zahlen 4, 5, 6, 12, 16 sein. Es lassen sich aber nach Belieben andere Constanten herausrechnen, welche ebenso gut stimmen wie die genannte, z. B.

Asparaginsäure	33.4	=	5 . 6.68	oder	6 . 5.57	oder	2 . 16.70
Asparagin	41.2	=	6 . 6.87	-	7 . 5.89		—
Glutaminsäure	51.0	=	8 . 6.38	-	9 . 5.67	-	3 . 17.00
Glycochols. Natron	101.2	=	15 . 6.75	-	18 . 5.62	-	6 . 16.87
Glycocholsäure	134.85	=	20 . 6.74	-	24 . 5.62	-	8 . 16.86.

Hätte Thomsen das Asparagin weggelassen, so würde sich wenigstens für die übrigen Substanzen das viel einfachere Verhältniss 2, 3, 6, 8 ergeben haben.

In gleicher Weise sind die zur Berechnung der Chinaalkaloide und Tartrate benutzten Beobachtungen ganz ungeeignet, es beziehen sich z. B. die für die letzteren von mir [1]) angegebenen Drehungen auf Lösungen von ganz verschiedenem Salzgehalt, welche zum Theil weit von der grössten Verdünnung entfernt sind. In Folge dessen findet Thomsen hier complicirtere Verhältnisse, und kommt schliesslich auf die Formel:

$$\frac{M.[\alpha]_D}{100} = n.8.4 + n'.3.8,$$

mit welcher man, da n und n' positiv oder negativ sein dürfen, allerdings jede gewünschte Zahl berechnen kann.

Das Vorstehende dürfte mehr als hinreichen, um den Nachweis zu liefern, dass die von Thomsen aufgestellten Gesetze vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren. Die Zeit ist noch lange nicht da, wo das Beobachtungsmaterial über optisches Drehungsvermögen genügt, um sichere Zahlenbeziehungen abzuleiten, und bisdahin wird man auf diesem Felde mit experimentellen Arbeiten mehr Erfolg erzielen, als mit voreiligen Speculationen.

Nachschrift. In dem soeben erschienenen Heft 2, S. 134, 158, 203 finden sich abermals drei Abhandlungen des Hrn. Thomsen vor, in welchen dieser Gegenstand auf dieselbe unwissenschaftliche Weise behandelt wird wie früher, und auf die daher das oben Gesagte ebenfalls Anwendung findet.

---

[1]) Opt. Drehungsvermögen, p. 220.

54. Peter Griess: Notiz über Benzidindisulfosäure.

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

Die Benzidindisulfosäure $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$ entsteht, wenn Benzidin (aus Azobenzol), mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure eine kurze Zeit in einem Oelbade auf etwa 170° erhitzt wird. Man reinigt sie durch mehrmaliges Anziehen mit heissem Wasser, Auflösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure. Sollte sie noch etwas gefärbt erscheinen, so müssen die letzteren Operationen noch ein- oder zweimal wiederholt werden.

Die Benzidindisulfosäure krystallisirt in sehr kleinen, weissen, in der Regel nicht gut ausgebildeten, meist vierseitigen Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten und welche selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig und in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich sind. Beim Erhitzen derselben in einer Probirröhre tritt Verkohlung ein unter Entwicklung eines Geruchs nach schwefliger Säure. Sie ist fast ganz geschmacklos. Selbst ihre sehr verdünnten wässrigen Lösungen werden, wie diejenigen des Benzidins, durch Zusatz von Bromwasser, schön grün gefärbt, welche Färbung aber beim Erhitzen wieder verschwindet.

Benzidindisulfosaures Baryum.

Es tritt in zwei Formen auf, die durch eine Verschiedenheit im Krystallwassergehalt bedingt sind. Beim langsamen Krystallisiren aus Wasser, in welchem es in der Siedhitze ziemlich leicht löslich ist, schiesst es in dünnen, glänzend weissen, vier- bis sechsseitigen Blättchen an, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3)_2Ba + 5H_2O$ haben; kocht man dagegen das vorher durch Erhitzen auf 150° entwässerte Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser, so verwandelt es sich in kurze, dicke Nadeln, denen die Formel $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ zukommt.

Baryum- und Krystallwasserbestimmung der Blättchen:

		Berechnet	Gefunden
$C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3)_2$	342	—	—
Ba	137	28.60	28.42
	479		
$5H_2O$	108	18.40	18.28
	587		

Krystallwasserbestimmung der Nadeln:

		Berechnet	Gefunden
$C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3)_2Ba$	479	—	—
$2H_2O$	36	6.99	7.17
	515		

Benzidindisulfosaures Silber.

Es fällt als ein weisses, krystallinisches Pulver nieder, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt wird.

Salpetrige Säure verwandelt die in Wasser vertheilte Benzidindisulfosäure nach und nach in Tetrazodiphenyldisulfosäure $C_{12}H_4N_4(SO_3H)_2$, die gelblich weisse, in kaltem Wasser fast unlösliche, mikroskopisch kleine Prismen bildet. Mit den Sulfosäuren der Naphtole verbindet sich die Tetrazodiphenylsulfosäure zu violett- bis braunrothen Azofarbstoffen[1]). Ob diese einer praktischen Verwerthung fähig sind, bleibt noch zu ermitteln.

Ich bemerke noch, dass ich die zuvor kurz beschriebene Säure bei einer zweiten Darstellung gemischt erhielt, mit einer geringen Menge einer anderen, ihr jedenfalls isomeren Säure. Diese letztere krystallisirt in scharf ausgebildeten, sechsseitigen Täfelchen, welche sich aus verdünnter Salzsäure verhältnissmässig leicht umkrystallisiren lassen. Ausserdem unterscheidet sich diese Säure von der oben erwähnten, durch die geringere Löslichkeit ihres ebenfalls in Blättchen krystallisirenden Baryumsalzes in kaltem Wasser und durch die Leichtlöslichkeit der aus ihr entstehenden Tetrazosäure. Eine eingehendere Untersuchung der in dieser Mittheilung erwähnten Verbindungen beabsichtige ich nicht.

---

55. K. Kraut: Entzündungen durch Salpetersäure.

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

Die Frage, ob Salpetersäure im Stande ist, vegetabilische Stoffe zu entzünden, scheint in Deutschland immer noch als zweifelhaft betrachtet zu werden. K. Lund (Polyt. Notizbl. 1873, No. 2; Wagner's Jahresber. 1873, 293) suchte vor einer Reihe von Jahren zu beweisen, dass beim Uebergiessen von Stroh, Sägespänen oder Sackleinwand mit gelber Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. oder mit rother Salpetersäure von 1.52 die Temperatur höchstens auf 55° C. steigen könne, und somit niemals im Stande sei, eine Entzündung hervorzubringen. Später ist diese Frage, wie man mir berichtet, auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg verhandelt und in demselben Sinne beantwortet worden. Endlich theilte die Chemiker-Zeitung vor Kurzem

---

[1]) Ich benutze diese Gelegenheit, um auf eine Anzahl farbstoffartiger Körper aufmerksam zu machen, welche durch Vereinigung der Diazoverbindungen mit gewissen, natürlich vorkommenden, complicirt zusammengesetzten Pflanzenstoffen, wie z. B. Phloridzin entstehen. Es ist meine Absicht, dieselben später etwas genauer zu studiren.

mit, dass eine Commission niedergesetzt sei, diesen Gegenstand weiter zu untersuchen.

Ich habe vor etwa 7 Jahren gefunden, dass man die Entzündlichkeit von Sägespänen, Stroh, Heu, Hede, Baumwolle oder Hobelspänen durch Salpetersäure mit Leichtigkeit experimentell erweisen kann und diese Versuche seitdem mehrfach stets mit gleichem Erfolge wiederholt.

Man füllt zu diesem Zwecke einen viereckigen Holzkasten, dessen Bodenfläche etwa 25 cm lang und der etwa 40 cm hoch ist, 15 bis 20 cm hoch mit einem der genannten Materialien, stellt auf diese Unterlage ein Kochglas oder einen Becherkolben, welcher 25 bis 100 ccm Salpetersäure von mindestens 1.5 spec. Gew. enthält, füllt den übrigen Raum des Kastens gleichfalls mit Heu, Stroh oder ähnlichem Material, zertrümmert hierauf das Glasgefäss, so dass die Säure ausfliesst und sich gut vertheilt, und legt sogleich einen Holzdeckel fest auf. Bereits nach 1 bis 2 Minuten werden Dämpfe sichtbar; einige Minuten später erscheint ein sehr dicker, weisser Rauch, von der zersetzten Salpetersäure herrührend, dem dann der Rauch des brennenden Verpackungsmaterials folgt. Oeffnet man nach 5 bis höchstens 10 Minuten vom Beginn des Versuchs an gerechnet den Deckel, so findet man den Inhalt des Kastens mit lebhaft glimmender Kohle erfüllt, welche sich bei Zutritt der Luft entflammt und nicht selten das Holz des Kastens in Brand setzt. In anderen Fällen bedurfte es dieses Fortnehmens des Deckels nicht, um die wirkliche Entflammung hervorzurufen. — Mit Salpetersäure von 1.45 habe ich eine Entzündung nicht hervorrufen können. — Selbstverständlich muss der Versuch im Freien angestellt werden.

Hannover, den 5. Februar 1881.

---

56. Hugo Schiff: Spaltung von Glykosiden durch Ueberhitzung.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist zuerst von Zwenger (1854) beobachtet worden, dass bei 110° getrocknetes Aesculin noch Wasser zurückhält, welches erst beim Schmelzen entweicht. Das oberhalb 110° zurückgehaltene Wasser, auf die Formel $C_{15}H_{16}O_9$ berechnet, beträgt nach Zwenger gegen 5 pCt. Es ist dies damals von Rochleder bestritten worden, welcher angab, dass mehrere Tage lang bei 100° getrocknetes Aesculin vollkommen wasserfrei sei. Später (1863) hat aber Rochleder selbst Aesculin in Händen gehabt, welches, bei 115° getrocknet, noch $\frac{1}{2}H_2O$ zurückhielt und es erst beim Schmelzen verlor. In solcher

Weise verhielt sich ein wohl krystallisirtes Präparat, welches ich vor 10 Jahren verarbeitete. In einem mit Korkstopfen verschlossenen und wohl seit 8 Jahren nicht geöffneten Gefäss fand sich noch ein geringer Rest davon vor, welcher zu einem staubfeinen, gelblichen Pulver zerfallen war. Eine Wasserbestimmung misslückte durch den Umstand, dass plötzlich durch erhöhten Gasdruck die Temperatur weit oberhalb 200° gestiegen war. Die geschmolzene, krystallinisch erstarrende Masse liess an ihrer gelbbraunen Farbe eine anfangende Zersetzung erkennen. Aber auch unter solchen Verhältnissen betrug der Gewichtsverlust 9.9 pCt., während sich für 2 H_2O—9,6 pCt. berechnet. — Liebermann und Knietsch (1880) haben in einem neuerdings verarbeiteten Aesculin wieder nur $1\frac{1}{2}$ H_2O gefunden. Nach sämmtlichen vorhandenen Angaben scheint also Aesculin mit zwei Wassergehalten krystallisiren zu können.

Wurde das erwähnte überhitzte Aesculin mit wenig Wasser behandelt, so löste sich ein Theil leicht auf und die Lösung gab beim Verdunsten über Schwefelsäure eine bernsteinfarbene glasartige Masse, welche sich ganz wie Glykosan verhielt. Der in Wasser wenig lösliche krystallinische Antheil war reines Aesculetin. Es hatte also geradezu vollständige Spaltung stattgefunden nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{16}O_9 = C_9H_6O_4 + C_6H_{10}O_5.$$

Ein zweites Präparat, auf 230° erhitzt, ergab das gleiche Resultat, und es ist bereits von Zwenger angegeben worden, dass wenig über seinen Schmelzpunkt erhitztes Aesculin Aesculetin enthalte. Bei meinen beiden Aesculinpräparaten beobachtete ich den Schmelzpunkt 204°.5 und 205°, also weit höher als nach den bisherigen Angaben.

Phlorizin. Das untersuchte Präparat schmolz bei 110° (109° Stas) zur halbflüssigen, opaken Masse, welche bei weiterem Erhitzen wieder fest und fast porzellanartig gestand und bei 170—171° (158—160° Stas) zur klaren, gelben Flüssigkeit schmolz. Wird gerade bis zum anfangenden zweiten Schmelzen erhitzt, so besteht die Masse aus Phloretin und Glykosan

$$C_{21}H_{24}O_{10} = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{10}O_5.$$

Es ist hiernach eine Angabe von J. Loewe (Zeitschr. analyt. Chem. XV, 28) zu berichtigen, wonach Phlorizin, mehrere Tage lang auf 130° im Luftbad erhitzt, in Phloretin und Glykose ($C_6H_{12}O_6$) zerfallen soll. Loewe führt dieses Verhalten als einen der Umstände an, welche die heutige Formel des Phlorizins und Phloretins unhaltbar erscheinen liessen. Die Glykose hatte sich wahrscheinlich erst aus dem Glykosan regenerirt. Die von Loewe betonten Differenzen zwischen den vorhandenen Analysen und zwischen diesen und den berechneten Formelwerthen sind übrigens sehr beachtenswerth. Für zwei verschiedene Präparate von Phloretin fand ich, dass sie bei

258° und 255° unter Zersetzung zu braunrothen Massen schmelzen, während Stas den Schmelzpunkt zu 180° angiebt.

Arbutin, wenn frei von Methylarbutin, schmilzt bei 166—167° (170° A. Strecker), färbt sich bei 190—200° gelb, aber erleidet keine Zersetzung. Es erstarrt beim Erkalten glasartig, wird gegen 125° wieder krystallinisch und schmilzt dann in häufigen Fällen erst wieder bei 186—187°. Weiteres hierüber ist in den Annalen der Chemie 206, 159 mitgetheilt.

Salicin schmilzt bei 201° (198° O. Schmidt). Eine Angabe von Piria von 1845, wonach Salicin gegen 120° schmelze, könnte wohl auf einem Druckfehler beruhen. Wird Salicin gerade zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt es beim Abkühlen krystallinisch. Erhitzt man die geschmolzene Masse mehrere Stunden lang auf 230—240°, so entweicht allmälig Wasserdampf und die zu einem röthlichgelben Glas erstarrende Masse besteht zum Theil aus Saliretin und Glykosan, enthält aber immer noch unzersetztes Salicin. Saligenin tritt nicht auf.

Helicin schmilzt bei 174° (175° Piria), giebt aber auch bei 185 bis 190° nur wenig Salicylaldehyd ab. Der grösste Theil verwandelt sich, wie bereits Piria beobachtete, in eine gelbe gummiähnliche Masse, welche oberhalb 240° sich unter Zersetzung schwärzt, aber ohne zu schmelzen. Die auf 200° erhitzt gewesene Masse giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure noch Salicylhydrür und die neutralisirte Lösung enthält Glykose.

Die vorstehenden Temperaturangaben beziehen sich auf ein abgekürztes Geissler'sches Thermometer, welches bei 760 mm Druck im Wasserdampf 99°.9 zeigt und den Schmelzpunkt von reinstem Anthracen zu 212° ergiebt, wenn der Quecksilberfaden fast ganz in die erhitzte Schwefelsäure eintaucht.

Florenz, Istituto superiore.

57. Jean Krutwig: Einwirkung von Chlor auf anorganische Silbersalze.

Vorläufige Mittheilung.

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

In einer Abhandlung, welche W. Spring in den „Bulletins de l'académie royale de Belgique“ [1]) erscheinen liess, zeigte derselbe, dass durch Einwirkung eines trockenen Chlorgasstromes auf chlor-

[1]) Bulletins de l'académie royale de Belgique, 2me Série, Tome XXXIX, Juin 1875 und Tome XLVI, Juillet 1878.

saures Silber sich Chlorigsäureanhydrid und Chlorsilber bildet; durch Einwirkung von Chlor auf salpetrigsaures Silber entstehen Nitroxylchlorid und Chlorsilber. Spring erklärt die Reaktion, indem er annimmt, dass das Chlor sich direkt dem Silber substituirt, und stellt deshalb die folgende Gleichung auf:

$$AgClO_2 + Cl_2 = AgCl + Cl_2O_3.$$
$$AgNO_2 + Cl_2 = AgCl + ClNO_2.$$

Diese Resultate gaben mir Anlass, die Einwirkung des Chlors auf andere anorganische Silbersalze zu untersuchen, und möchte ich darüber Folgendes mittheilen:

Chlor und bromsaures Silber.

Trockenes Chlorgas wirkt auf bromsaures Silber bei circa 50° schon ein. Es bildet sich Chlorbrom, Chlorsilber und Sauerstoff. Die Reaktion lässt sich vielleicht so erklären, dass man annimmt, Chlor bilde erst eine durch direkte Substitution von Chlor an Stelle von Silber entstehende Verbindung, welche unbeständig ist und sich schon bei der Temperatur der Reaktion in Chlorbrom und Sauerstoff zerlegt:

$$2ClO_3Br = 2ClBr + 3O_2.$$

Chlor und jodsaures Silber.

Die Reaktion findet hier nur bei höherer Temperatur statt. Sie ist der des bromsauren Silbers analog. Das jodsaure Salz schmilzt zu einer rothen Flüssigkeit, und der bei der Untersuchung dienende Apparat füllt sich bald mit einer dunkelgelben Masse, welche als Trichlorjod dadurch erkannt wurde, dass dieselbe sich leicht verflüchtigt und, mit Wasser behandelt, Jod, Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure giebt. Nebenbei entstand natürlich Chlorsilber und Sauerstoff. Allem Anschein nach bildet sich hier erst Monochlorjod, welches durch das überschüssige Chlor in Trichlorjod übergeht:

$$AgO_3J + Cl_2 = AgCl + ClO_3J.$$
$$2ClO_3J = 2ClJ + 3O_2.$$
$$ClJ + Cl_2 = Cl_3J.$$

Chlor und schwefligsaures Silber.

Dieses Salz zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es entweichen Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und als Rückstand bleibt das Chlorsilber. Vermuthlich bildet sich hier auch SO_2Cl_2. Der Inhalt des mit Kalilauge gefüllten, zur Absorption des Gases dienenden Apparates wurde nach beendigter Reaktion angesäuert und gab dann mit Chlorbaryum einen voluminösen, weissen Niederschlag.

Chlor und schwefelsaures Silber.

Die Einwirkung ist hier keine direkte; nur bei sehr hoher Temperatur, nachdem das Salz geschmolzen ist und sich zersetzt, giebt es schweflige Säure, Chlorsilber und Sauerstoff ab.

Chlor und chromsaures Silber.

Bei einer 200° übersteigenden Temperatur findet eine Reaktion statt. Es entwickelt sich Sauerstoff, und die Salzmasse wird dunkelroth. Nach dem Erkalten zeigten sich in dem Rückstande kleine, rothe Krystalle, welche unzweifelhaft als Chromsäureanhydrid zu betrachten waren. Derselbe wurde mit Wasser ausgezogen; die Lösung gab mit Chlorbaryum einen gelben Niederschlag von chromsaurem Baryt, auch krystallisirte nach einiger Zeit das Chromsäureanhydrid aus.

Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$CrO_4Ag_2 + Cl_2 = 2\,AgCl + CrO_3 + O.$$

Chlor und selenigsaures Silber.

Bei schwachem Erwärmen tritt eine heftige Reaktion ein. Der Apparat füllt sich mit einem Sublimat weisser, nadelförmiger Krystalle; es entweicht zu gleicher Zeit Sauerstoff. Dieses Krystallsublimat besteht aus Selenigsäureanhydrid. Als Rückstand bleibt das Chlorsilber. Ob sich vielleicht SeO_2Cl_2 gebildet hat, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen nachzuweisen. Die Einwirkung scheint ähnlich der des Chlors auf schwefligsaures Silber zu sein.

Chlor und selensaures Silber.

Auch im geschmolzenen Zustande des Silbersalzes ist keine Einwirkung durch Chlor zu bemerken; es verhält sich also in dieser Beziehung das selensaure Silber dem schwefelsauren Silber gleich.

Chlor und molybdänsaures Silber.

Dieses Salz lässt sich, wie das vorhergehende, selbst im geschmolzenen Zustande durch Chlor nicht angreifen.

Chlor und übermangansaures Silber.

Hier ist die Einwirkung bei schwachem Erwärmen eine sehr stürmische und von Feuererscheinung begleitete, indem sich das Salz nach folgender Gleichung zerlegt:

$$MnO_4Ag + Cl = MnO_2 + AgCl + O_2.$$

Den Rückstand, welcher aus einem Gemisch von Manganperoxyd und Chlorsilber besteht, habe ich einer quantitativen Analyse unterworfen, welche die Richtigkeit der geschriebenen Gleichung bestätigte.

Dies sind in wenigen Worten die bis jetzt erhaltenen Resultate. Wenn dieselben auch nicht abgerundet sind, so glaube ich sie doch schon jetzt mittheilen zu dürfen. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung des Chlors auf andere Silbersalze, sowohl organische wie anorganische, zu untersuchen. Ich hoffe dadurch die bekannt gemachten Resultate vervollständigen zu können.

Lüttich, Laboratorium des Hrn. Prof. Spring.

58. Peter Claësson: Ueber Toluoltrisulfonsäure.

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

Vor einigen Jahren hat Senhofer[1]) aus Benzol, rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid eine Benzoltrisulfonsäure dargestellt, welche bis jetzt die einzige bekannte Trisulfonsäure war. Im Toluol dagegen scheint Schwefelsäure nicht mehr als zwei Wasserstoffatome substituiren zu können.

Ich werde hier eine neue Methode zur Darstellung von Trisulfonsäuren und speciell von Toluoltrisulfonsäure darlegen, die leicht zum Ziele führt.

Wasserfreies α-toluoldisulfonsaures Kali (1 Mol.) wird in einem Kolben mit Chlorsulfonsäure (3 Mol.) übergossen. Hierdurch wird die Toluolsulfonsäure in ihr Chlorid übergeführt. Die Temperatur wird nun allmählich bis 240° gesteigert und dabei gehalten, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser völlig klar auflöst, das heisst bis das gebildete Chlorid sich wieder durch die Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalis in eine Säure verwandelt hat. Hierbei wirkt zugleich das dritte Molekül Chlorsulfonsäure, das, wie es scheint, vor der Reaktion molekular gebunden war, substituirend in den Toluolcomplex. Während der ganzen Operation wird die Schmelze höchstens weingelb gefärbt und werden relativ nur wenige Dämpfe abgegeben, die aus Chlorschwefelsäure, Toluoldisulfonchlorid, Salzsäure und möglicherweise auch Schwefelsäure oder ihr Anhydrid bestehen. Die Schmelze bildet nach dem Erkalten eine harte, glasartige Masse, die sich langsam in Wasser löst.

Es wird erst Baryt, dann das Kalisalz dargestellt, die in wohl getrocknetem Zustand mit Phosphorsuperchlorid (3 Mol.) behandelt werden. Bei etwa 120° tritt eine lebhafte Reaktion ein, wonach der grösste Theil des gebildeten Phosphoroxychlorid abdestillirt wird. Der Rückstand wird erst mit Wasser, darauf mit Aether behandelt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 174, 243.

Letzterer zieht noch vorhandenes Toluoldisulfonchlorid aus. Der Rückstand ist beinahe reines Toluoltrisulfonchlorid. Um es vollständig rein zu bekommen, wird es aus siedendem Aether, worin es sehr schwer löslich ist, oder besser aus Chloroform zweimal oder öfter umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 153° erreicht ist. Mit Ausnahme von Toluoldisulfonchlorid sind die Nebenprodukte verschwindend klein. Es wird somit nur eine Trisulfonsäure erhalten. Aus dem Chlorid wird die freie Säure durch Erhitzen mit etwa 12 Theilen bei 130—140° dargestellt. Die Lösung wird nachher auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Reaktion auf Salzsäure zu erhalten ist.

Ich werde die Säure nebst einigen ihrer Verbindungen näher beschreiben.

Die Sulfoncomplexe haben vermuthlich die symmetrische Stellung 2, 4, 6 zu einander.

Toluoltrisulfonsäure, $C_7H_5(SO_3H)_3 + 6H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in langen, feinen Nadeln. Im Vacuum getrocknet, hält sie 6 Mol. Krystallwasser, von welchen drei bei 100° fortgehen. Die anderen 3 Mol. werden erst bei höherer Temperatur abgegeben. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 145° und zerfliesst schnell an offener Luft.

		Berechnet	Gefunden
$C_7H_5(SO_3H)_3 + 3H_2O$	386	87.73	— pCt.
$3H_2O$	54	12.27	11.67 „
$C_7H_5(SO_3H)_3 + 6H_2O$	440	100.00	
C_7	84	21.76	21.69 pCt.
H_{14}	14	3.62	3.81 „
$(SO_4)_3$	288	74.62	—
$C_7H_5(SO_3H)_3 + 3H_2O$	386	100.00	

Das Kaliumsalz, $C_7H_5(SO_3K)_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt bei niedriger Temperatur in grossen, rhombischen Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern. Das Salz verliert sein Wasser vollständig, wenn auch langsam, bei 100°.

		Berechnet	Gefunden
$C_7H_5(SO_3K)_3$	446.3	87.63	— pCt.
$3\frac{1}{2}H_2O$	63	12.37	11.97 „
$C_7H_5(SO_3K)_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$	509.3	100.00	
$C_7H_5(SO_3)_3$	329	73.72	— pCt.
K_3	117.3	26.28	26.28 „
$C_7H_5(SO)_3K_3$	446.3	100.00	

Das Baryumsalz, $(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3 + 14H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und unmöglich in einzelnen Krystallindividuen zu erhalten. Es krystallisirt mit 14 Mol. Wasser, von welchen 10 im Vacuum, 2 bei 100° und die übrigen über 200° fortgehen.

		Berechnet	Gefunden
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3 + 4H_2O$	1141	86.38	— pCt.
$10H_2O$	180	13.62	13.45 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3 + 14H_2O$	1321	100.00	
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3$	1069	80.91	— pCt.
$14H_2O$	252	19.09	18.86 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3\,14H_2O$	1321	100.00	
$(C_7H_5S_3O_9)_2$	658	61.56	— pCt.
Ba_3	411	38.44	38.56 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3$	1069	100.00	

Das Bleisalz, $(C_7H_5S_3O_9Pb_3)_2 + 8H_2O$, krystallisirt undeutlich, ebenso wie das Baryumsalz.

		Berechnet	Gefunden
$(C_7H_5S_3O_9)_2Pb_3$	1279	89.88	— pCt.
$+ 8H_2O$	144	10.12	9.43 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Pb_3 + 8H_2O$	1423	100.00	
$(C_7H_5S_3O_9)_2$	658	51.45	— pCt.
Pb_3	621	48.55	48.55 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Pb_3$	1279	100.00	

Diese Salze sind somit durch ihren sehr grossen Krystallwassergehalt ausgezeichnet, der, soviel ich weiss, grösser ist, als bei irgend anderen sulfonsauren Salzen.

Das Chlorid, $C_7H_5(SO_2Cl)_3$, krystallisirt aus siedendem Aether oder Schwefelkohlenstoff in silberglänzenden Massen, aus Chloroform in Tafeln von rhombischem Habitus. Schmelzpunkt = 153°.

		Berechnet	Gefunden
C_7	84	21.69	21,52 pCt.
H_5	5	1.29	1.51 „
S_3	96	24.78	24.55—24.74
O_6	96	24.78	— pCt.
Cl_3	106.38	27.46	27.37 „
$C_7H_5S_3O_6Cl_3$	387.38	100.00	

Amid, $C_7H_5(SO_2NH_2)_3$. Diese Verbindung wird aus dem Chlorid durch Behandeln mit Ammoniak-Flüssigkeit in der Wärme leicht erhalten. Sie ist in Wasser beinahe unlöslich, in warmem Ammoniak ziemlich leicht löslich und krystallisirt in mikroskopischen Krystallen, die erst über 300° schmelzen und dann, wie es scheint, unter Zersetzen.

		Berechnet	Gefunden
$C_7H_{11}S_3O_6$	287	87.24	— pCt.
N_3	42	12.76	12.40 „
$C_7H_5(SO_2NH_2)_3$	329	100.00	

Lund, im Februar 1881.

59. E. v. Gerichten: Zur Kenntniss des Cotarnins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

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

Vor einiger Zeit (d. Ber. XIII, 1635) gelang es mir, in der Apophyllensäure, dem einzigen, bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesenen, stickstoffhaltigen Oxydationsprodukte des Cotarnins, ein Pyridinderivat und zwar einen sauren Methyläther einer Dicarbonsäure des Pyridins zu erkennen. Das Cotarnin selber muss demnach einen Pyridinkern enthalten. Demgemäss kam es zunächst darauf an, die Zwischenglieder zwischen Cotarnin und Apophyllensäure in dieser Richtung zu untersuchen. Von derartigen Körpern sind bis jetzt bekannt, die Cotarnaminsäure von Matthiessen und Foster und dann das Tarconin und das Bromtarconin, welche Wright zuerst dargestellt und untersucht hat. Das Bromtarconin schien am geeignetsten als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen. Das Bromtarconin giebt beim Erhitzen mit Natronkalk Pyridin und dasselbe thuen alle von mir aus Bromtarconin dargestellten Körper. Ob nun im Cotarnin ein Pyridin mit langer Seitenkette oder ob etwa ein Chinolinkern darin anzunehmen ist, muss vorerst unentschieden bleiben. Das letztere scheint nicht der Fall zu sein, da ich aus keinem Cotarninabkömmling Chinolin erhalten konnte. In Folgendem sind die bis jetzt aus Cotarnin erhaltenen Basen zusammengestellt:

Cotarnin	$C_{12}H_{13}NO_3$
Cotarnaminsäure	$C_{11}H_{11}NO_3$ (*Matthiessen und Foster*)
Tarconin	$C_{11}H_9NO_3$ (Wright)
Bromtarconin	$C_{11}H_8BrNO_3$ (Wright)
—	$C_{20}H_{14}N_2O_6$ (Wright)
Nartin	$C_{20}H_{16}N_2O_6$ (v. Gerichten)
Cupronin	$C_{21}H_{18}N_2O_6$ (v. Gerichten)
Tarnin	$C_{10}H_9NO_3$ (v. Gerichten).

Die Cotarnaminsäure wurde dargestellt von Matthiessen und Foster durch Erhitzen des Cotarnins mit concentrirter Salzsäure auf 140°. Es spaltet sich Chlormethyl ab und für das beim Erkalten in schönen Nadeldrusen sich abscheidende Hydrochlorid der Cotarnaminsäure fanden Matthiessen und Foster die Formel $C_{11}H_{13}NO_4$.HCl. Da aber die Analysenzahlen, welche die Entdecker dieses Körpers gefunden haben, nur ungefähr auf die Formel $C_{11}H_{13}NO_4 = C_{11}H_{11}NO_3 + H_2O$ stimmen, habe ich die Untersuchung des Körpers wiederholt. — Das Hydrochlorid des entmethylirten Cotarnins (Cotarnaminsäure) krystallisirt sehr leicht aus Wasser in schönen weissen Nadeldrusen. Ueber Schwefelsäure verliert der Körper sein

Krystallwasser vollständig. Er kann im Luftbad bei 110°—120° getrocknet werden, ohne an Gewicht wesentlich einzubüssen oder zuzunehmen. Jedoch ändert sich die Farbe des Körpers; er wird gelb und nach längerer Zeit grün. Die Analyse des kurze Zeit bei 110° getrockneten Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3 . HCl$.
C	54.7	54.7
H	4.9	4.9.

Das entmethylirte Cotarnin selber wurde nicht dargestellt, da es ein an der Luft ausserordentlich leicht zersetzlicher Körper ist. Erhitzt man entmethylirtes Cotarnin mit viel concentrirter Salzsäure auf 160° etwa 3 Stunden, so findet man nach dem Erkalten die Flüssigkeit tiefroth gefärbt, ohne dass beim Oeffnen der Röhre starker Druck wahrnehmbar wäre. Bei 250—280° scheint der Körper mit Salzsäure völlig zersetzt werden, aber ohne dabei Methyl als Chlormethyl abzugeben. Die grüne Lösung, die man erhält beim Stehenlassen der wässrigen Lösung der salzsauren Cotarnaminsäure an der Luft, ebenso wie die grüne, intensiv roth fluorescirende Lösung, die beim Behandeln desselben Körpers mit Natriumnitrit erhalten wird, zeigen den allgemeinen Charakter des Chlorophyllspectrums.

Wright hat durch Einwirkung von Brom auf Hydrocotarnin und auf Cotarnin und durch Erhitzen dieser Bromadditions- resp. Substitutionsprodukte Körper dargestellt, deren weitere Untersuchung aussichtsvoller zu sein schien. So erhielt Wright durch Erhitzen des Monobromcotarnins auf 190—210° unter Brommethylentwicklung neben einem in grosser Menge auftretenden blauen Condensationsprodukte in geringer Menge einen Körper $C_{11}H_9NO_3$, den er Tarconin (Anagramm von Cotarnin) nannte. Analog entsteht beim Erhitzen des Monobromcotarnindibromids auf 190—210° ein Monobromtarconin: $C_{12}H_{12}BrNO_3Br_2 . BrH = HBr + CH_3Br + C_{11}H_8BrNO_3 . HBr$. Dieses Bromotarconin (Wright) benutzte ich als Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen. Bezüglich des Bromotarconins kann ich die Angaben seines Entdeckers vollständig bestätigen und theilweise ergänzen. Die Darstellung des Körpers gelingt leicht in folgender Weise: Eine verdünnte Lösung von salzsaurem Cotarnin wird allmählich in überschüssiges stark verdünntes Bromwasser unter beständigem Umschütteln eingetragen. Es scheidet sich sofort fein zertheiltes bromwasserstoffsaures Monobromcotarnindibromid aus. Erwärmung ist zu vermeiden. Der gewaschene lufttrockene Niederschlag wird in Portionen zu 50 g im Oelbade auf ca. 170—185° erhitzt, so lange bis die ganze Masse geschmolzen ist. Je niedriger man dabei die Temperatur zu halten vermag, desto besser ist die Ausbeute. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt. Beim

Erkalten scheidet sich im dunkelgrün gefärbten Filtrate eine dicke Masse von Krystallblättern ab. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und die tiefgrün gefärbte wässrige Lösung der Krystallmasse mit Thierkohle entfärbt. Im noch schwach braungelb gefärbten Filtrate von der Thierkohle scheiden sich dann beim Erkalten rasch lange Nadeln des Hydrobromids der neuen Base aus. Letztere werden in Wasser gelöst und in verdünnter warmer Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das freie Bromtarconin in langen, seideglänzenden, orangerothen Nadeln ab. Das freie Bromtarconin löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in etwas verdünntem Alkohol. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in orangefarbenen Nadeln. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Bromtarconins ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_8BrNO_3$	(Wright)
C	47.1	46.8	46.81	47.24 pCt.
H	2.8	2.76	2.84	3.08 -
Br	—	—	28.37	28.48 -
N	—	—	4.96	— -

Die orangefarbenen krystallwasserhaltigen Nadeln verloren bei 100°:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8BrNO_3 . 2H_2O$	(Wright)
H_2O	11.07	11.32	11.09—11.40 pCt.

Das salzsaure Bromtarconin verlor bei 100° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8BrNO_3 . HCl + 2H_2O$	(Wright)
H_2O	10.06	10.16	10.87 pCt.

Bei 100° getrocknet wird das Bromtarconin tief scharlachroth. Bei 235—238° schmilzt es und verwandelt sich dabei in einen blauen, in Wasser unlöslichen Körper. Die Salze des Bromtarconins werden schon durch kaltes Wasser zersetzt. Auch das Platindoppelsalz verliert beim Auswaschen mit Wasser Platinchlorid. Das salzsaure Salz löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser oder Alkohol. Beim Glühen mit Natronkalk giebt es, wie auch die freie Base, starken Pyridingeruch. Beim Erhitzen auf etwa 300° geht es in das Chlorid einer neuen bromfreien Base über. Dieselbe entsteht nach Wright überhaupt beim Erhitzen aller dieser Bromsubstitutions- resp. Additionsprodukte des Cotarnins. Wright giebt derselben die Formel: $C_{20}H_{14}N_2O_6$. Er hat ein basisches Hydrobromid und das, wie es scheint, neutrale Sulfat der Base analysirt und für diese Salze folgende Formeln $4C_{20}H_{14}N_2O_6 . 3HBr$ und $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2SO_4H_2$ gefunden. Diese in trockenem Zustande indigoblauen, kupferglänzenden Salze der ein gleiches Aussehen zeigenden Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$ sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. so ziemlich unlöslich. Das basische Hydro-

bromid löst sich sehr schwer in kochendem Wasser und zwar mit violetter, in Anilin oder Eisessig mit tiefblauer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure aber löst es sich sehr leicht mit intensiv fuchsinrother Färbung. Auch das Bromotarconin löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die aber beim Erwärmen rasch in tiefbraunroth übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich aus dieser Lösung braune Flocken aus.

Erhitzt man freies Bromtarconin mit wenig concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre etwa 3 Stunden auf 120—130°, so findet man nach dem Erkalten die grünbraune Flüssigkeit durchsetzt mit einer dicken Masse gelber Nadeln. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich starker Druck. Es entweicht Kohlensäure und ein mit blaugrüner Flamme brennendes Gas, das wohl nichts anderes als Chlor- resp. Brommethyl ist. Der Röhreninhalt wird auf's Filter gebracht, die braungrüne Flüssigkeit abgesaugt und der Rückstand auf dem Filter mit wenig Wasser gewaschen. Es hinterbleibt ein aus hellgelben Nadeln bestehender Körper, der in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Er repräsentirt das salzsaure Salz einer neuen, bromfreien Base, des Nartins. Die Feststellung der Formel dieses Körpers war insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als dieses Salz schon beim Auswaschen mit Wasser Salzsäure verliert, beim Umkrystallisiren aber aus warmem Wasser rasch in basischere Körper übergeht. Die Analysen des direkt aus concentrirter Salzsäure krystallisirten Körpers verschiedener Darstellungen ergaben:

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.		IV.	$C_{20}H_{16}N_2O_6(HCl)_2$
C	52.7	53.2	—	—	—	52.98 pCt.
H	4.3	4.2	—	—	—	3.97 -
Cl	—	—	15.7	—	15.8	15.67

Beim Umkrystallisiren mit Wasser verliert der Körper Salzsäure. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Salzes scheidet sich plötzlich eine flockige, aus Nadeln bestehende, hellgelbe Masse aus, die je nach Umständen entweder das basische Salz $C_{20}H_{16}N_2O_6 . HCl$ oder ein Gemenge desselben mit dem neutralen darstellt. So lieferten derartige Fällungen bei der Analyse folgende Zahlen (die Körper waren theilweise im Vacuum über SO_4H_2, theilweise bei 100° getrocknet):

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{20}H_{16}N_2O_6 . HCl$
C	54.46	54.7	57.3	57.7	57.9	57.7 pCt.
H	4.16	—	4.5	4.3	4.2	4.1 -
Cl	15.3	15.2	8.7	—	—	8.5 -

Das basische Salz löst sich nur schwer in kaltem Wasser. Wird es mit Wasser gekocht, so verliert es Salzsäure und es scheidet sich

eine röthliche, noch basischere Verbindung ab. Versetzt man die wässrigen Lösungen dieser Hydrochloride mit Natronhydrat, Ammoniak oder kohlensaurem Natron, so erhält man rothgelbe klare Lösungen. Die Base wird durch diese Reagentien nicht gefällt. Mit doppelkohlensaurem Natron oder essigsaurem Natron geben die Lösungen der Chloride Fällungen. Und zwar scheidet sich in diesen Fällen die Base als *feiner orangerother Niederschlag* aus. Vermeidet man Ueberschuss von Natriumbicarbonat oder Acetat, so ballt sich nach etwa 12stündigem Stehenlassen die Fällung zu schönen langen, braunroth gefärbten Nadeln zusammen.

Beim Abfiltriren und Auswaschen der freien Base färbt sich dieselbe dunkelroth und beim Trocknen über Schwefelsäure allmählich dunkelbraun. Jedoch scheinen diese Färbungen keine tiefer gehenden Zersetzungen anzudeuten, da die dunkelbraune Base sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure mit dunkelgelber Farbe löst und beim Concentriren sehr rasch die langen Nadeln des neutralen Hydrochlorides liefert. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base gab bei Portionen verschiedener Darstellungen folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{16}N_2O_6$
C	62.8	62.8	63.1 pCt.
H	4.3	4.5	4.2 -
N	—	6.9	7.3 -

Die Lösungen der Hydrochloride dieser Base geben mit Platinchlorid gelbe Fällungen, die sich aber rasch grün und dunkelgrün färben. Mit essigsaurem Kupfer geben sie eine braune, gelatinöse Fällung eines Kupfersalzes, leichtlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Mit essigsaurem Baryt entsteht eine weisse, flockige Fällung, die sich beim Kochen bräunt, essigsaurer Kalk liefert röthlich braune Flocken, die sich beim Erhitzen rasch dunkelbraun färben. Eisenchlorid liefert eine tiefbraune Färbung. Salpetersaures Silber wird sofort reducirt. Die freie Base zersetzt sich schon unter 200° ohne zu schmelzen. Ihre Hydrochloride färben sich beim Trocknen bei 110° langsam grün, ohne dass wesentliche Gewichtsdifferenzen beobachtet werden können. Im Capillarröhrchen rasch erhitzt, färben sie sich erst bei ca. 220° grün und dann allmählich schwarz und schmelzen erst allmählich über 275° zu einer blauschwarzen Masse. Dieselbe löst sich in kochendem Wasser leicht zu einer blaugrünen Lösung. Die neue Base liefert also nicht dasselbe Condensationsprodukt wie die gebromten Körper, die Wright in Händen hatte. Denn letzteres, aus dem Hydrobromid des Bromtarconins z. B. erhalten durch Erhitzen desselben auf ca. 300° ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich und zwar mit violetter Farbe. Versetzt man eine concentrirte Lösung der Hydrochloride der neuen Base mit wenigen Tropfen Natron-

hydrat, so färbt sie sich zunächst rothbraun, allmählich dunkler, und schliesslich fällt ein blaugrüner Niederschlag aus, der sich leicht in Wasser löst, also aus verdünnten Lösungen der Hydrochloride überhaupt nicht erhalten werden kann. Die rothbraune alkalische Lösung der Base entfärbt sich beim Stehen an der Luft. Die auf diese Weise entstehenden Oxydationsprodukte sind noch nicht untersucht. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine über 250° schmelzende Carbonsäure des Pyridins erhalten. Erhitzen der Base mit Natronkalk liefert intensiven Pyridingeruch. Erhitzen mit Zinkstaub ebenso. Chinolin konnte in keiner Weise aufgefunden werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in prachtvolles Fuchsinroth übergeht.

Erhitzt man freies Bromtarconin im geschlossenen Rohre mit nicht zu grossem Ueberschusse von Wasser 3—4 Stunden auf 150—160°, so ist die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten mit zweierlei Arten von Krystallen durchsetzt, mit langen gelben und mit dunkeln, im auffallenden Lichte prachtvoll kupferglänzenden, im durchfallenden blaugrünen Nadeln. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Kohlensäure, ein brennbares Gas wurde nicht beobachtet. Beide Körper lassen sich leicht von einander trennen durch ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem Wasser. Die kupferglänzenden Nadeln sind in kaltem Wasser wenig löslich, sehr leicht aber die gelben Nadeln. — Der kupferglänzende Körper repräsentirt das Hydrobromid einer bromfreien Base, die den Namen Cupronin tragen möge. Er ist leicht löslich in heissem Wasser, zunächst mit rein tiefblauer Farbe, die aber bald in Violett übergeht. Er scheint sich also in wässriger Lösung zu zersetzen. Durch saures kohlensaures Natron wird aus der möglichst wenig erwärmten wässrigen Lösung des Körpers eine braune Fällung einer neuen Base erzeugt. Kohlensaures Natron löst dieselbe leicht mit braungrüner Farbe, ebenso leicht löst sie sich in Natronhydrat, aber in kurzer Zeit entsteht eine flockige Ausscheidung.

Die Analyse des Hydrobromids ergab:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{18}N_2O_6HBr$
C	52.4	52.3	—	—	53.0 pCt.
H	4.0	3.9	—	—	4.0 -
Br	—	—	17.1	— 16.9	16.84 -

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper rasch mit prachtvoll fuchsinrother Farbe.

Der durch Digestion mit viel Wasser von den kupferglänzenden Nadeln getrennte Körper repräsentirt das Hydrobromid einer neuen bromfreien Base, des Tarnins. Dieselbe wird aus der Lösung ihres Hydrobromides mit Natronhydrat oder mit kohlensaurem Natron gefällt. Sie zeigt in ihrem Aussehen viele Aehnlichkeit mit dem Brom-

tarconin. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser (Bromtarconin löst sich darin ziemlich schwer) und in Alkohol, unlöslich in Aether. Sie krystallisirt aus ihren Lösungen in langen, sehr feinen, orangerothen, seideglänzenden Nadeln, die schon im Vacuum über Schwefelsäure Wasser verlieren und scharlachroth werden. Sie schmilzt noch nicht bei 270°. Ihr Hydrochlorid und Hydrobromid sind leicht löslich in kaltem Wasser. Analysirt wurde ein bei 110° getrocknetes Produkt, das sich etwas braun gefärbt hatte.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$
C	62.2	62.8 pCt.
H	4.7	4.7 -

Ob diesem Körper überhaupt die Molekulargrösse, die einer Formel $C_{10}H_9NO_3$ entspricht, zukommt, muss erst noch entschieden werden. Jedenfalls scheint mir dieser Körper einer der wichtigsten von allen bis jetzt erhaltenen halogenfreien Cotarninabkömmlingen zu sein, wegen seiner Beständigkeit, leichten Darstellbarkeit, verhältnissmässig niederem Kohlenstoffgehalte u. s. w. Mit Natronkalk erhitzt liefert er intensiven Pyridingeruch. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos. Beim Erwärmen wird die Lösung braunroth. Die Untersuchung der Beziehungen der neuen Körper zu einander und hauptsächlich das Studium ihrer Oxydationsprodukte wird fortgesetzt.

München, 7. Februar 1881.

---

60. C. Böttinger: Ueber Brenztraubensäureäthyläther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Februar; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

Aetherarten der Brenztraubensäure sind nur wenig bekannt. Unter dem Namen Pyruvil hat Schlagdenhauffen [1]) eine Substanz [2]) beschrieben, welche er durch Destillation der Weinsäure mit Glycerin erhielt und als Glycerinäther der Brenztraubensäure auf-

[1]) Diese Berichte V, 220. Jahresber. f. Chem. 1872, 508.

[2]) Unter den Produkten der trocknen Destillation der Glycerinsäure (Ann. Chem. 196, 96) fand ich einen dem Pyruvil sehr ähnlichen Körper, welchen ich Glycuvinsäure genannt habe. Die Glycuvinsäure ist vielleicht ein Brenztraubensäure- und Essigsäureäther der Glycerinsäure. Sie bildet Salze, aus welchen sie wieder abgeschieden werden kann. Ein Silbersalz der Substanz kann gewonnen werden, wenn man dieselbe mit Silberoxyd und Wasser auf dem Wasserbad digerirt. Es löst sich leicht in Wasser, krystallisirt in Nadeln und enthält bei 100° getrocknet 39.42 pCt. Silber, da 0.1819 g Substanz beim Glühen 0.0717 g Silber hinterliessen. Die Formel $C_8H_8AgO_4$ verlangt 39.56 pCt. Silber.

fasste. Insbesondere hat sich aber A. Oppenheim [1]), wenn auch vergeblich, bemüht, den Aethyläther der Brenztraubensäure zu gewinnen, und aus seinen Angaben lässt sich schliessen, dass er nur wenig Brenztraubensäuremethyläther gewonnen hat, als er brenztraubensaures Silber mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr erhitzte.

Nach folgender Methode, welche allgemeiner Anwendung fähig ist, lässt sich Brenztraubensäureäthyläther leicht gewinnen. Ein Gemisch gleicher Raumtheile Brenztraubensäure und Alkohol versetzt man vorsichtig mit dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure. Sobald die Reaktion beendigt, d. h. die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, wird letztere in Aether gegossen, der auf Wasser schwimmt. Brenztraubensäureäthyläther, kleine Mengen Essigäther, etwas Alkohol werden von dem Aethyläther aufgelöst und bleiben nach dessen Verdunsten zurück.

Der Brenztraubensäureäthyläther löst sich schwer in kaltem Wasser, zerfällt aber in Berührung mit demselben rasch in Säure und Alkohol. Versetzt man die wässrige Flüssigkeit mit Barytwasser, so entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag von basisch hydruvinsaurem [2]) Baryt. Der Brenztraubensäureäthyläther zersetzt sich bei der Destillation, weshalb der Siedepunkt nicht scharf bestimmbar ist. Das um 130° Destillirende (die Hauptmasse) bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherartig, zugleich nach Essigsäure und Brenztraubensäure riecht und gegen Wasser, resp. Barytwasser das vorhin angegebene Verhalten zeigt.

München, den 10. Februar 1881.

---

61. Hugo Schiff: Eine Modifikation des Helicins.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Helicin nach Piria's Methode aus Salicin mittelst Salpetersäure von 20° B. dargestellt und wird dabei ein früher von mir beschriebenes Verfahren eingehalten, so kann bei Sommertemperatur in einem Tage etwa ¼ des angewandten Salicins an vollkommen weissem, krystallisirten Helicin erhalten werden, während der Rest allmälig

---

[1]) Diese Berichte V, 1051.

[2]) Diese Berichte V, 956. In einer demnächst zu veröffentlichenden ausführlichen Abhandlung werde ich auf diesen Körper zurückkommen, jetzt bemerke ich noch, dass die Brenztraubensäure mühelos in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden kann, wenn man sich einer Methode bedient, welche Hr. Erlenmeyer bei der Glycerinsäure zuerst mit gutem Erfolg angewendet hat. Hr. Erlenmeyer wird seine Entdeckung, von der er mir gegenüber einige Andeutungen fallen liess, demnächst der Oeffentlichkeit übergeben.

aus den Mutterlaugen in leicht trennbaren isomeren Nitrosalicylsäuren anschiesst. Wird das Helicin auf einem Saugfilter gesammelt, zwischen porösen Ziegelsteinen ausgepresst und nach dem Trocknen an der Luft umkrystallisirt, so bleibt fast immer eine kleine Menge einer in Wasser nicht löslichen kleisterähnlichen Masse. Eine grössere Menge so behandelten Helicins, welches bei 105—110° getrocknet war und erst nach einem Jahre aus Weingeist umkrystallisirt wurde, liess hierbei eine beträchtliche Menge dieses gallertartigen Körpers zurück, welcher nach Waschen mit Alkohol und mit Wasser zu einem völlig weissen, stärkemehlartigen, geschmacklosen Pulver austrocknete. Reinstes mehrmal aus Weingeist krystallisirtes Helicin kann aber bei 110—115° getrocknet werden, ohne dass jener Körper entsteht. Wird jedoch reines Helicin mit 1procentiger Salpetersäure befeuchtet, mehrere Tage an der Luft ausgetrocknet und dann im Luftbade auf 110—115° erwärmt, so geht ein Theil des Helicins in diese amorphe Substanz über, ohne dass der Gewichtsverlust mehr beträgt als der dem Krystallwassergehalt entsprechende. Wird durch Waschen mit warmem Wasser und dann mit Alkohol das unveränderte Helicin entfernt, so bleibt eine gallertige, oder pulverige, weisse Masse zurück, welche auch bei 140facher Vergrösserung keine Krystallisation zeigt und nach dem Trocknen im Vacuo bei 110° kein Wasser abgiebt. Die so getrocknete Substanz hat noch die Zusammensetzung des wasserfreien Helicins. In zwei Präparaten wurde gefunden:

			Berechn. $C_{13}H_{16}O_7$
Kohlenstoff	55.37	55.10	54.93
Wasserstoff	5.65	5.69	5.63.

Das Verhalten ist indessen völlig verschieden von dem des Helicins. Das amorphe Helicin ist fast unlöslich oder sehr schwerlöslich in Wasser, Alkohol, kalter Kalilauge, Eisessig, worin das normale Helicin ziemlich löslich ist. Es färbt sich mit Kalilauge nicht gelb. Es verbindet sich nicht mit Ammoniak, während normales Helicin damit ein in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches, schon durch siedendes Wasser zersetzbares Additionsprodukt bildet. Amorphes Helicin löst sich in Acetanhydrid nur nach längerem Kochen, normales dagegen sehr leicht schon unterhalb 100°. — Amorphes Helicin ist auf die gelbe Lösung von Rosanilin in wässriger schwefliger Säure ohne Einwirkung, während das normale damit sogleich eine rothviolette, krystallisirbare Verbindung erzeugt. — Wasserfreies normales Helicin schmilzt bei 174°, das amorphe bräunt sich allmälig oberhalb 220° und zersetzt sich vollständig gegen 250°, aber ohne zu schmelzen.

Das amorphe Helicin spaltet sich indessen in Glykose und Salicylaldehyd, aber zu diesem Zwecke muss man es längere Zeit mit verdünnter (10 pCt.) Schwefelsäure kochen, während normales sich damit äusserst leicht spaltet. Trotz dieser grossen Unterschiede kann das

amorphe Helicin wieder sehr leicht in krystallinisches verwandelt werden; es löst sich leicht in schwach erwärmter, sehr verdünnter Salzsäure, ein kleiner Theil spaltet sich dabei, aber der grösste Theil krystallisirt beim Erkalten als normales Helicin.

Der durch Erhitzen des Helicins auf 180—185° entstehende gummöse Körper scheint von dem vorstehend beschriebenen nicht wesentlich verschieden zu sein. Einige kleine Unterschiede erklären sich vielleicht aus der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen.

Das amorphe Helicin ist kein benzoïnartiger Körper; es wird nicht erhalten, wenn concentrirte, weingeistige Helicinlösung mit Cyankalium in der Wärme behandelt wird. Vielmehr scheint hier eine Verbindung vorzuliegen, in welcher mehrere Helicinmoleküle durch den Sauerstoff der (CH . O) Gruppen mit einander verkettet sind, wie dies auch für andere polymolekulare Condensationsprodukte von Aldehyden angenommen wird. Es ist zu beachten, dass das Krystallmolekül des normalen Helicins, seinem Wassergehalt nach, bereits der Formel $3\,C_{13}H_{16}O_7 + 2\,H_2O$ entspricht, und dass Piria das Benzohelicin und das Chlorhelicin ebenfalls krystallinisch und kleisterartig amorph, das Bromhelicin aber nur in gallertiger Form erhalten hat.

Soll bei Darstellung von Helicinderivaten entwässertes Helicin zur Anwendung kommen, so hat man darauf zu achten, dass das Helicin vor der Entwässerung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol von den letzten Spuren anhängender Salpetersäure befreit wird.

Florenz, Istituto superiore.

---

62. Georg Fraude: Notiz über die Erkennung der Quebracho-Rinde.

(Eingegangen am 14. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die Wirkungen der Quebracho-Rinde in den medicinischen Kreisen ein fortdauerndes Interesse beanspruchen, dürfte es von einigem Nutzen für die Käufer der Rinde sein, in sehr kurzer Zeit die ächte Rinde zu charakterisiren.

Die Erkennung ist begründet auf die von mir aufgefundene Ueberchlorsäurereaktion.[1])

Man kocht 5 g der zerkleinerten Rinde mit circa 25 ccm sehr leichten Steinkohlenbenzins ungefähr 5 Minuten, filtrirt heiss und schüttelt den kaum gefärbten Auszug mit circa 10 ccm verdünnter

[1]) Diese Berichte XII, 1558.

Schwefelsäure. Die vom Benzin getrennte Sulfatlösung wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit 10 ccm Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wird im Probircylinder abgekocht und der Rückstand mit Ueberchlorsäurelösung gekocht, oder auch, wo dieselbe nicht zur Verfügung steht, mit wenig Wasser, 3—4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, eine ganz minimale Quantität chlorsauren Kaliums hinzugefügt und längere Zeit gekocht.

In beiden Fällen tritt die schöne fuchsinähnliche, intensive Färbung auf, die das Asspidosspermin mit obengenannten Reagentien giebt, und kann das spektroskopische Verhalten zu weiterer Bestätigung dienen.

Mannheim, Ch. Fabr. Lindenhof.

---

63. Emil Erlenmeyer: Verhalten der Glycerinsäure und der Weinsäure gegen wasserentziehende Substanzen.

(Eingegangen am 14. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

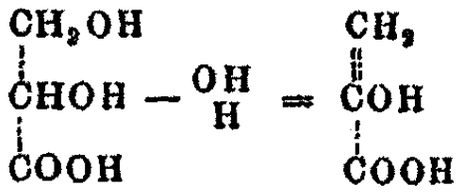
Vor einiger Zeit [1]) habe ich die Annahme gemacht, dass alle secundären Alkohole, in welchen die 2 Affinitaten des Radicals $\overset{II}{C}HOH$ durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms (durch doppelte Bildung) gesättigt sind, im Momente ihres Entstehens in Aldehyde, und dass ebenso alle tertiären Alkohole, in welchen 2 Affinitäten des Radicals $\overset{III}{C}OH$ durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in Ketone übergehen. Und ich habe mit dieser Annahme die Bildung von Aldehyden aus Glycolen, von Acroleïn aus Glycerin unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen, ferner die Bildung von Aceton aus Brom- und aus Chlorpropylen beim Erhitzen mit Wasser und überhaupt alle Aldehyd- und Ketonbildung bei Reaktionen, bei welchen man die Entstehung von secundären resp. tertiären Alkoholen von der angegebenen resp. Constitution erwarten sollte, zu erklären versucht.

Um nun zu prüfen, ob sich derartige Umlagerungen auch bei den carboxylirten Alkoholen wiederholen, habe ich zunächst Glycerinsäure und Weinsäure, statt wie früher [2]) mit verdünnter Schwefelsäure, jetzt mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt, das bekanntlich zuerst Redtenbacher und nach ihm andere Forscher mit Vortheil zur Darstellung von Acroleïn aus Glycerin anwendeten.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 309.
[2]) Sitzungsber. der bayr. Akad. der Wiss. 1877. 323.

Ich dachte mir, die Glycerinsäure könne in folgender Weise Wasserbestandtheile verlieren:



und die entstandene α-Hydroxyacrylsäure würde sich dann in Pyrotraubensäure $CH_3 - CO - COOH$ umlagern.

In gleicher Weise hielt ich es für möglich, dass aus Weinsäure unter Wasserverlust zunächst Hydroxyfumarsäure entstehe, die dann ähnlich, wie ich es l. c. bei der Fumarsäure beobachtet habe, Kohlendioxyd abspalten und in α-Hydroxyacrylsäure resp. Pyrotraubensäure übergehen würde [1]).

Wiewohl ich mich durch Versuche mit mehreren anderen Säuren von verschiedener Constitution überzeugt hatte, dass das saure schwefelsaure Kali auch Kohlendioxyd-abspaltend wirkt, so hielt ich es doch für weniger wahrscheinlich, dass es auch aus der Weinsäure eher Kohlensäure als Wasser ausscheiden und zunächst Glycerinsäure bilden würde. Trotzdem aber habe ich Versuche ins Werk gesetzt, welche möglicherweise die Frage entscheiden werden, ob durch das Sulfat zuerst Wasser oder zuerst Kohlendioxyd aus der Weinsäure ausgetrieben wird.

Bei der Reaktion des sauren schwefelsauren Kalis auf Glycerinsäure habe ich nun in der That eine sehr reiche Ausbeute an Pyrotraubensäure erhalten. Und als ich dieses Resultat Hrn. Dr. Böttinger mitgetheilt hatte, führte er sofort den Versuch mit Weinsäure aus und war hoch erfreut über die, wie er sagt, quantitative Ausbeute an Pyrotraubensäure. Ich habe bei meinen Versuchen aus der Weinsäure mit leichter Mühe zwischen 50 und 60 pCt. der theoretischen Menge von Pyrotraubensäure bekommen.

Es ist hiernach keine Frage, dass die Pyrotraubensäurebildung sowohl aus der Glycerinsäure, als auch aus der Weinsäure beim Destilliren mit saurem schwefelsauren Kali weit sicherer und glatter von Statten geht, als nach den Erfahrungen früherer Forscher beim Destilliren dieser Säuren für sich. Und es scheint, dass die Wirkung wasserentziehender Substanzen bei mehrfach hydroxylirten Säuren eine ganz analoge ist, wie bei mehrsäurigen Alkoholen, und dass auch dort wie hier dieselbe Regel gilt bezüglich der Wanderung des Hydroxylwasserstoffs des Carbinolradicals an das benachbarte doppeltgebundene Kohlenstoffatom.

---

[1]) Die Hydroxyfumarsäure könnte sich freilich auch erst umlagern in eine Oxybernsteinsäure, $COOH - CH_2 - CO - COOH$, und diese dann durch Abgabe von Kohlensäure direkt in Pyrotraubensäure übergehen.

Doch reichen die relativ wenigen bis jetzt bekannten Beobachtungen bei Alkoholen und besonders bei Säuren noch nicht aus, um die Allgemeingültigkeit meiner Annahme zu beweisen. Ich beabsichtige daher noch verschiedene Glycole [1]) und mehrsäurige Alkohole, wie Erythrit, Mannit, Dulcit, Zuckerarten u. s. w., sowie die davon abstammenden Säuren Erythritsäure, Mannitsäure, Gluconsäure, Lactonsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, dann Citronensäure, Aepfelsäure, Chinasäure, aromatische Hydroxysäuren u. s. w. auf ihr Verhalten zu saurem schwefelsauren Kali und anderen wasserentziehenden Substanzen zu untersuchen und untersuchen zu lassen.

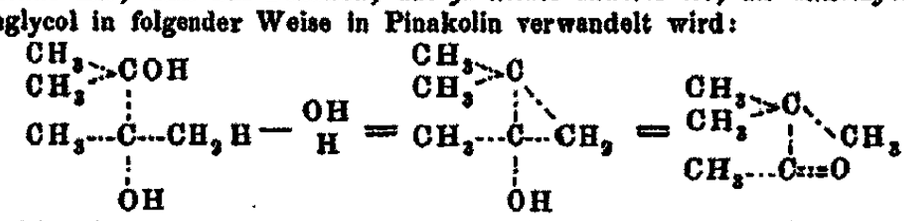
Hieran anschliessend sei noch bemerkt, dass nach vorläufigen Versuchen Glycerinmonochlorhydrin beim Erhitzen mit saurem schwefelsauren Kali Monochloraceton zu liefern scheint.

Auch möchte ich darauf hinweisen, dass die Oppenheimer'sche Reaktion — Lösen von Monochlorpropylen in concentrirter Schwefelsäure und Destillation mit Wasser — ihre einfachste Erklärung in folgenden Gleichungen findet:

1) $CH_3-CCl{=}CH_2 + SO_4H_2 = CH_3\cdots CSO_4H{=}CH_2 + ClH$,
2) $CH_3\cdots CSO_4H{=}CH_2 + H_2O = CH_3COH{=}CH_2 + SO_4H_2$,
3) $CH_3\cdots COH{=}CH_2 = CH_3\cdots CO\cdots CH_3$.

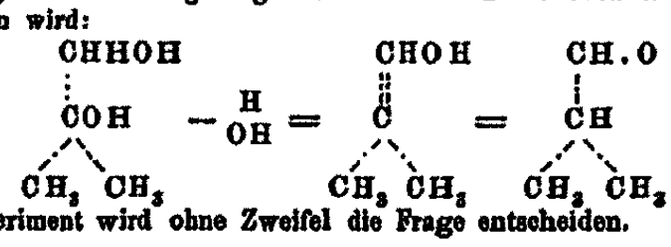
---

[1]) Ich halte es für möglich, dass sich aus Isobutenglycol durch wasserentziehende Mittel neben Isobutylaldehyd auch Methyläthylketon bilden kann; denn ich denke mir, dass das Pinakon, das ja nichts anderes ist, als dimethylirter Isobutenglycol in folgender Weise in Pinakolin verwandelt wird:



d. h. ich nehme an, dass an der unter dem Einfluss verdünnter Säure erfolgenden Wasserabspaltung ein Methyl derart participirt, wie es aus obiger Formel ersichtlich ist, und so ein tertiärer Alkohol entsteht, in welchem 2 Affinitäten des Carbinolradicals $\overset{III}{C}OH$ durch zwei Affinitäten von zwei miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen gesättigt sind, und ich glaube, dass auch ein solcher tertiärer Alkohol nicht existenzfähig ist, sondern sich im Moment seines Entstehens unter Wanderung des Hydroxylwasserstoffs wie in der letzten Formel gezeigt ist, in Keton umsetzt.

Denkt man sich nun 2 von den 8 Methylgruppen an dem einen Kohlenstoffatom des Pinakolins durch 2 Wasserstoffatome ersetzt, so hat man Methyläthylketon, dessen Entstehung aus Isobutenglycol in analoger Weise vor sich gehen könnte, wie die des Pinakolins aus dem Pinakon. Freilich ist eher zu erwarten, dass hier die durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion die eben erwähnte kaum aufkommen lassen wird:



Das Experiment wird ohne Zweifel die Frage entscheiden.

Und in ganz analoger Weise lässt sich die Bildung von Monochloraceton aus Dichlorglycid, welche Henry[1]) mit Hülfe der Oppenheimer'schen Reaktion bewerkstelligt hat, demonstriren.

Aus sogenanntem α-Chlorstyrol bildet sich schon beim Erhitzen mit Wasser Acetophenon, während β-Bromstyrol unter diesen Umständen in Phenyläthylaldehyd übergeführt wird. Man sieht leicht, dass in allen diesen Fällen die Wanderung des Hydroxylwasserstoffs an das doppelt gebundene Kohlenstoffatom stattfindet.

München, den 12. Februar 1881.

---

64. Magnus Bösler: Ueber Cuminoïn und Anisoïn.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

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

Gelegentlich seiner Arbeit über das Furfuröl äusserte Emil Fischer die Ansicht, dass die früher nur beim Bittermandelöl untersuchte Benzoïnbildung eine allgemeine Reaktion der Aldehyde zu sein scheint. Auf Veranlassung desselben habe ich zunächst zwei aromatische Aldehyde: Cuminol und Anisaldehyd in dieser Beziehung untersucht, und dabei in der That zwei dem Benzoïn analoge Körper erhalten, die als Cuminoïn und Anisoïn bezeichnet werden können. — Die Bildung dieser Produkte erfolgt unter ähnlichen Bedingungen, indessen viel langsamer und schwieriger, wie die des Benzoïns, beim Kochen der Aldehyde in alkoholischer Lösung mit Cyankalium. Die Ausbeute ist wesentlich bedingt durch die Concentration der Lösungen und die Menge des angewandten Cyankaliums.

Cuminoïn.

Unter diesem Namen hat A. Raab[2]) vor einigen Jahren einen Körper vom Schmelzpunkt 138° beschrieben, welchen er durch Oxydation des von ihm dargestellten Hydrocuminoïns erhalten hat. Die zum Belege der Formel beigefügte Analyse, welche zwar mit der dort gegebenen Berechnung genau übereinstimmt, ist jedoch werthlos, weil die Berechnung selbst für den Kohlenstoffgehalt irrthümlich um 5 pCt. zu niedrig ist. —

Denselben Körper durch Einwirkung von Cyankalium auf Cuminol zu erhalten, ist Herrn Raab nicht gelungen. Das von mir durch

[1]) Diese Berichte V, 190.
[2]) Diese Berichte X, 55.

letztere Reaktion gewonnene Cuminoïn zeigt ganz andere Eigenschaften, wie der von Raab beschriebene Körper. —

Die beste Ausbeute an Cuminoïn erhielt ich bei folgendem Verfahren:

10 g Cuminol werden mit 10 g Wasser, 20 g Alkohol und 2 g reinem Cyankalium versetzt, und 1½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich dunkelgelb und scheidet in der Kälte nach einigen Stunden gelbliche, nadelförmige Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt und mit 50procentigem Alkohol ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Die Mutterlauge mit weiteren 3 g Cyankalium versetzt, giebt noch eine zweite, ziemlich beträchtliche Menge desselben Produktes.

Zur Reinigung des Rohproduktes löst man dasselbe in wenig Aether, versetzt mit einer grossen Menge Ligroin (Siedepunkt 50—75°) und destillirt den Aether zum grössten Theile ab. Die Ausbeute beträgt 40—45 pCt.

	Gefunden	Berechnet $C_{20}H_{24}O_2$
C	80.87	81.08 pCt.
H	8.02	8.10 -

Das Cuminoïn schmilzt bei 98°, ist in Wasser sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn löslich. Fehling'sche Lösung reducirt es schon in der Kälte; die alkoholische, nicht zu verdünnte Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge blauviolett. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Behandelt man die alkoholische Lösung mit Natriumamalgam, bis die violette Farbe verschwunden ist, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die in Alkohol sehr schwer löslich sind. Trotz mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol schwankte der Schmelzpunkt zwischen 186 und 194°. Der Körper ist höchst wahrscheinlich ein Pinakon; wegen Mangel an Material konnte ich denselben jedoch nicht näher untersuchen.

Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Eindampfen nochmals Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 135° schmelzen, und identisch mit dem von A. Raab[1]) dargestellten Hydrocuminoïn sind, welches übrigens schon früher von A. Claus[2]) durch Behandeln von Cuminol mit Natriumamalgam erhalten worden ist.

---

[1]) Diese Berichte X, 55.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 137, 92.

Desoxycuminoïn.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Cuminol wird ebenfalls ein geringer Theil desselben in Hydrocuminoïn übergeführt; die weitaus grössere Menge wird jedoch zu einem dem Desoxybenzoïn analogen Produkt reducirt.

Man löst zu diesem Zwecke das Cuminoïn in Alkohol und lässt alkoholische Salzsäure und Zinn so lange darauf einwirken, bis eine Probe, mit Kalilauge versetzt, nicht mehr die für das Cuminoïn charakteristische, rothviolette Färbung giebt. Alsdann verdünnt man mit Wasser, extrahirt mit Aether und krystallisirt, nach dem Verdampfen des letzteren, aus verdünntem Alkohol um. —

Das so erhaltene Desoxycuminoïn, dem die Formel $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_3 — CO . C_6H_4 . C_3H_7$ zukommt, krystallisirt in feinen Blättchen, die schon bei 58° schmelzen. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Beim Erhitzen destillirt, unter Abscheidung von Kohle, ein nicht mehr krystallisirendes Oel.

(Gefunden C 85.52, H 8.53. Berechnet für $C_{20}H_{24}O$ C 85.71, H 8.57.)

Cuminil.

Durch Oxydation wird das Cuminoïn in das dem Benzil entsprechende Cuminil $C_3H_7 . C_6H_4 . CO — CO . C_6H_4 . C_3H_7$ übergeführt. Die Gewinnung dieser Substanz erfordert jedoch besondere Vorsichtsmaassregeln, und gelingt mit Sicherheit nur bei der Oxydation mit trocknem Chlor. Die besten Resultate erhält man bei folgendem Verfahren:

In 2 g auf dem Wasserbade geschmolzenen Cuminoïns wird ein rascher Strom von trocknem Chlor 6—8 Minuten lang eingeleitet, wobei sofort beträchtliche Mengen Salzsäure entweichen. Die Anwendung grösserer Mengen von Cuminoïn und längeres Einleiten von Chlor ist nicht rathsam, weil sonst Chlorsubstitutionsprodukte gebildet werden. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird mit Wasser ausgekocht und so oft aus Ligroin umkrystallisirt, bis die ausgeschiedenen Krystalle chlorfrei sind. —

Das Cuminil krystallisirt in schwefelgelben Prismen vom Schmelzpunkt 84°.

(Gefunden C 81.37, H 7.42 pCt. Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$ C 81.63, H 7.48 pCt.)

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Ligroin, kaum in Wasser, und destillirt unzersetzt.

Cuminilsäure.

Bei der Behandlung mit Alkalien wird das Cuminil ähnlich dem Benzil unter Wasseraufnahme in eine einbasische Säure von der Formel: $\begin{matrix} C_3H_7 - C_6H_4 \\ C_3H_7 - C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$, die Cuminilsäure, umgewandelt. In geringer Menge erhält man diese Säure beim Kochen des Cuminils mit alkoholischem Kali. Weit glatter[1]) erfolgt ihre Bildung beim Schmelzen mit Kali. Man löst zu diesem Zwecke 10 g Kali in 5 g Wasser, dampft die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut ab und fügt 1 g Cuminil zu. Dasselbe schmilzt zunächst, und färbt sich dann grauschwarz. Beim Umrühren verschwindet die Farbe, und es scheidet sich das Kalisalz der Cuminilsäure als feste, gelbliche Masse ab. — Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Cuminilsäure in feinen, weissen Nadeln abscheidet. Dieselbe ist durch kleine Mengen Cuminsäure verunreinigt, wovon sie am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol getrennt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. des angewandten Cuminils.

(Gefunden C 76.86, H 7.59 pCt. Berechnet für $C_{20}H_{24}O_3$ C 76.92, H 7.69 pCt.)

Die Cuminilsäure schmilzt zwischen 119—120°, ist in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine schöne, gelbrothe Färbung. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung von Kohle. —

Von ihren Salzen sind die der Alkalien leicht löslich, schwerer die der alkalischen Erden, fast unlöslich die der Schwermetalle. Die Analyse des Barytsalzes ergab für Ba 18.39 pCt. berechnet für $(C_{20}H_{23}O_3)_2Ba$ 18.05 pCt.

Bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kali in essigsaurer Lösung liefert sie neben Cuminsäure ein indifferentes Oel, das wahrscheinlich Dicuminilketon ist.

Anisoïn.

Diese Verbindung ist bereits ganz kurz von Rossel[2]) beschrieben worden. Seine Darstellungsmethode lieferte jedoch eine so geringe Ausbeute, dass er auf eine weitere Untersuchung desselben verzichten musste.

---

[1]) Die Darstellung der Benzilsäure gelingt ebenfalls am besten durch Schmelzen von Benzil mit Kali. Trägt man Benzil in die 5fache Menge Aetzkali, welches mit wenig Wasser geschmolzen ist, ein, so wird dasselbe sehr bald in eine feste Masse von benzilsaurem Kali verwandelt. Die Ausbeute an Benzilsäure ist fast quantitativ, während dieselbe bei Anwendung von alkoholischem Kali viel zu wünschen übrig lässt. Emil Fischer.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 151, 88.

Zur Darstellung des Anisoïns werden 10 g Anisaldehyd in 12 g Alkohol und 8 g Wasser gelöst, mit 2 g Cyankalium versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Nach zwei Stunden fügt man weitere 2 g Cyankalium zu und setzt das Erhitzen noch 1—2 Stunden fort. Die erkaltete Lösung erstarrt bei längerem Stehen zu einem Krystallbrei von Anisoïn. Dasselbe wird abfiltrirt und aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit den von Rossel erhaltenen annähernd übereinstimmen.

(Gefunden C 70.46, H 6.04 pCt. Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4$ C 70.58, H 5.88 pCt.)

Die Ausbeute beträgt 60 pCt. des angewandten Anisaldehyds. Bezüglich der Eigenschaften des Anisoïns habe ich die Angaben von Rossel grössetentheils bestätigt gefunden, nur den Schmelzpunkt fand ich bei 113°, während Rossel 109—110 angiebt. Charakteristisch für die Verbindung ist das schon von Rossel beschriebene Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Von Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Chlor, alkalische Silber- und Kupferlösung, wird die Verbindung leicht verändert, und dabei je nach den Bedingungen in Anissäure, oder Anisil $C_{16}H_{14}O_4$ verwandelt.

Anisil.

Am besten erhält man diese Verbindung durch Oxydation des Anisoïns mit Fehling'scher Lösung. 1 Theil Anisoïn wird in 5 Theile 70procentigem Alkohol heiss gelöst, und so lange mit einer alkalischen, möglichst concentrirten Kupferlösung versetzt, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Man filtrirt die Lösung heiss von abgeschiedenem Kupferoxydul ab, und fällt das Anisil mit Wasser aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133° und der Formel $CH_3.O-C_6H_4CO-CO-C_6H_4.O.CH_3$.

(Gefunden C 71.00, H 5.15 pCt. Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$ C 71.11, H 5.18 pCt.)

Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in Wasser unlöslich, und destillirt unzersetzt. Durch Alkalien wird das Anisil in die der Benzilsäure entsprechende Anisilsäure von der Formel $[CH_3-O-C_6H_4]_2C.OH.COOH$ übergeführt. —

Anisilsäure.

Dieselbe bildet sich neben Anissäure schon beim kurzen Kochen des Anisils mit alkoholischem Kali. Quantitativ erhält man die Säure beim Schmelzen des Anisils mit Kali unter denselben Bedingungen, wie oben für die Cuminilsäure angegeben wurde. —

Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

(Gefunden C 66.55, H 5.60 pCt. Berechnet für $C_{16}H_{16}O_5$ C 66.66, H 5.55 pCt.)

In Wasser ist sie sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, etwas schwerer löslich ist das Barytsalz, welches aus der concentrirten wässrigen Lösung in Nadeln krystallisirt und bei 100° getrocknet, die Formel $(C_{16}H_{15}O_5)_2Ba$ hat. (Gefunden Ba = 19.53 pCt. Berechnet 19.26 pCt.) Beim Erhitzen zersetzt sich die Anisilsäure unter Entwicklung rothvioletter Dämpfe, und Abscheidung von Kohle. — In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit prachtvoll rothvioletter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet. Durch Oxydationsmittel wird sie analog der Benzilsäure, sehr leicht in Kohlensäure, Wasser und Dimethyldioxybenzophenon gespalten, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3.O.C_6H_4\\CH_3.O.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + O = CO\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4.O.CH_3\\C_6H_4.O.CH_3\end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Dimethyldioxybenzophenon.

Zur Darstellung dieses Ketons löst man die Anisilsäure in Eisessig, fügt eine concentrirte wässrige Lösung von saurem chromsauren Kali zu und erhitzt zum Sieden, bis die bald eintretende, lebhafte Entwicklung von Kohlensäure beendet ist. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Dimethyldioxybenzophenon in feinen Nadeln ab. Geringe Mengen gleichzeitig gebildeter Anissäure kann man leicht durch Behandeln mit Ammoniak entfernen. —

Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, die constant bei 144° schmelzen; er ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich und destillirt unzersetzt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$	
C	74.19	C	74.38 pCt.
H	5.68	H	5.78 -

Die Verbindung ist ein Derivat des von Städel und Gail[1]) aus dem Benzophenon dargestellten Dioxybenzophenons, welches später von Gräbe und Caro[2]) aus dem Anoïn, und von Baeyer und Burkhard[3]) aus Phenolphtaleïn erhalten worden ist. Sie lässt sich nämlich ebenfalls in glatter Weise aus dem Dioxybenzophenon durch Einführung von zwei Methylgruppen gewinnen. Erwärmt man letzteres mit der berechneten Menge alkoholischem Natron und einem Ueberschuss von Jodmethyl, ebenso wie Städel und Gail für die Darstellung des Aethyläthers angegeben haben, mehrere Stunden auf 100°,

[1]) Diese Berichte XI, 746.
[2]) Diese Berichte XI, 1348.
[3]) Diese Berichte XI, 1299.

so erhält man ein Produkt, welches in jeder Beziehung mit dem aus der Anisilsäure entstehenden Dimethyldioxybenzophenon übereinstimmende Eigenschaften zeigt. Beide Körper schmelzen constant bei 144°. Ihre Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform sind vollständig gleich.

Die Analyse des aus Dioxybenzophenon und Jodmethyl dargestellten Körpers gab für C 74.25 pCt., für H 5.85 pCt. Berechnet C 74.38, H 5.78 pCt.

Durch Brom werden beide Verbindungen in ein Dibromid von der Formel $C_{15}H_{12}Br_2O_3$ übergeführt. Man löst zu diesem Zwecke in Chloroform, giebt überschüssiges Brom zu, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und krystallisirt aus Benzol um. Die Brombestimmung ergab 40.15 pCt. resp. 40.09 pCt. Brom. Berechnet für $C_{15}H_{12}Br_2O_3$ 40.00 Br.

Beide Bromide krystallisiren aus Benzol in Nadeln, schmelzen constant bei 181°, sind in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich. Durch diese Versuche scheint mir die Identität der aus Anisilsäure und aus Dioxybenzophenon erhaltenen Dimethylverbindung hinreichend bewiesen.

Die umgekehrte Ueberführung des Dimethyläthers in Dioxybenzophenon ist mir dagegen nicht gelungen. Erwärmt man die Verbindung mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120°, so werden zwar beide Methylgruppen leicht als Chlormethyl abgespalten, das hierbei wahrscheinlich gebildete Dioxybenzophenon wird jedoch gleichzeitig weiter verändert. Die salzsaure Lösung enthält Phenol und einen Körper, welcher die Farbenreaktionen des Aurins zeigt. Die Bildung des Demethyldioxybenzophenons aus der Anisilsäure gestattet bestimmte Schlüsse für die Stellung der Methoxylgruppen.

Die Umwandlung des Anisils in Anisilsäure, welche nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CH_3.O.C_6H_4.CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4 \\ \\ CH_3.O.C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\!\! C \!<\!\! \begin{matrix} OH \\ \\ COOH \end{matrix}$$

verläuft, erfolgt bereits beim kurzen Erwärmen mit alkoholischem Kali, mithin unter Bedingungen, bei welchen eine Verschiebung der substituirenden Gruppen in den beiden Benzolkernen höchst unwahrscheinlich ist.

Man ist vielmehr zu der Annahme berechtigt, dass bei der Bildung der Anisilsäure die eine Karbonylgruppe bei dem zweiten Benzolkerne in dieselbe Lücke eintritt, welche durch Loslösung der andern Karbonylgruppe entstanden ist.

Da das Anisil nach seiner Bildungsweise die beiden Methoxylgruppen in der Parastellung zu den Ketongruppen enthalten muss,

so folgt aus diesen Betrachtungen dieselbe Annahme für die Anisilsäure und das Dimethyldioxybenzophenon selbst.

Die weiteren Schlüsse, welche sich hieraus für die Stellung der Hydroxylgruppen im Aurin, und der Amidgruppen im Rosanilin ergeben, sind bereits von E. und O. Fischer [1]) vor Kurzem hervorgehoben worden.

65. K. Kraut u. G. Merling: Additionsprodukte der Atropasäure.

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Hannover.)

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Untersuchungen von A. Spiegel [2]) über die Synthese der Tropasäure aus Acetophenon, welche durch das letzte, am 14. Februar ausgegebene Heft dieser Berichte bekannt geworden sind, veranlassen uns zu einer vorläufigen Mittheilung über von uns ausgeführte Versuche, die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure auf Atropasäure betreffend.

Vor nahezu 13 Jahren hat einer von uns [3]) durch Erhitzen von Atropasäure mit rauchender Salzsäure auf 137° eine chlorhaltige Säure erhalten, die durch Kochen mit kohlensaurem Kali zerlegt wurde.

Aus der alkalischen, Chlorkalium haltenden Lösung schieden Mineralsäuren eine in Aether und in Benzol völlig lösliche Säure, welche bei anhaltendem Kochen mit Wasser langsam zu Isatropasäure erstarrte. Diese Erscheinung wurde so gedeutet, dass man annahm, es sei zuerst ein Additionsprodukt von Salzsäure zu Atropasäure gebildet, welches dann unter vorausgehender Bildung von unbekannten, intermediären Produkten Isatropasäure erzeugt habe.

Die Thatsache, dass Atropasäure Wasserstoffsäuren, wenigstens Bromwasserstoffsäure zu addiren vermag, ist durch Fittig [4]) zehn Jahre später genügend erwiesen, ebenso auch, dass unter den Umwandlungsprodukten, welche das Additionsprodukt mit kohlensaurem Alkali liefert, nur eine Spur Atropasäure sich findet. Aber trotzdem glaubt Fittig zu wissen, dass Kraut die bei seinem Versuche eingetretenen Erscheinungen „durchaus missverstanden“ habe, seine in Aether und Benzol lösliche Säure sei unveränderte oder regenerirte Atropasäure gewesen und durch das Kochen mit Wasser in Isatropa-

[1]) Diese Berichte XII, 2206.
[2]) Diese Berichte XIV, 285.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 148, 243.
[4]) Daselbst 195, 150.

säure übergeführt worden. Diese Fiktion Fittig's ist um so auffallender, als er selbst über den Process, durch welchen Atropasäure in Isatropasäure verwandelt wird, nur anzugeben vermag, dass er ein sehr merkwürdiger sei[1]), eine Thatsache, die freilich von uns nicht im Mindesten bestritten werden soll.

Wir haben jetzt gefunden, 1) dass die Atropasäure bei gewöhnlicher Temperatur und vollständiger bei 100° 1 Molekül Chlorwasserstoff addirt und dabei eine wohl charakterisirte Chlorhydratropasäure erzeugt, welche beim Kochen mit kohlensaurem Alkali als Hauptprodukt Tropasäure bildet, also einerlei ist mit der von Spiegel aus Acetophenon dargestellten Säure; 2) dass beim Erhitzen von Atropasäure mit Salzsäure auf 140° die anfangs gebildete Chlorhydratropasäure theilweise wieder zerstört wird, ohne Atropasäure zu regeneriren.

Wie früher[2]) beschrieben wurde, findet man das Reaktionsprodukt als halbflüssige, amorphe Masse am Boden des Glasrohrs ausgeschieden und erhält durch Kochen mit kohlensaurem Alkali und nachheriges Ansäuern einen zusammenklebenden Niederschlag, der an kochendes Wasser keine Atropasäure abgiebt. Er zeigt die Eigenschaften der mit Atropasäure isomeren amorphen Säure, welche Kraut[3]) früher durch Erhitzen von Atropin mit Salzsäure auf 100° erhielt und ist wohl einerlei mit dem später von Ladenburg[4]) als Tropid beschriebenen Körper. Wir hoffen durch weitere Untersuchung dieser Produkte den Schlüssel zu den bei Umwandlung von Atropasäure in Isatropasäure vor sich gehenden Reaktionen zu finden.

Wir haben 3) festgestellt, dass Atropasäure bei 100° mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Berührung eine von der Fittig'schen verschiedene Bromhydratropasäure bildet, welche wie Chlorhydratropasäure, mag diese bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur dargestellt sein, mit kohlensaurem Alkali Tropasäure erzeugt. Dabei treten auch kleine Mengen Styrol auf, ebenso wie bei der gleichen Zersetzung der Hydrochloratropasäure durch Alkalien oder durch Ammoniak. Dass unsere Bromhydratropasäure denselben Schmelzpunkt wie Fittig's Säure zeigt, dass sie mit Ammoniak in eine Amidosäure übergeht, welche ebenfalls wie Fittig's Amidohydratropasäure bei 169—170° schmilzt, kann als eine Zufälligkeit gedeutet werden. Aber wahrscheinlicher gehen hier Umlagerungen vor sich. Welcher Art dieselben sind, wird sich entscheiden, wenn man die geschmolzenen Bromhydratropasäuren der Einwirkung des kohlensauren Alkalis unterwirft, und wenn man aus der oder den Amidohydratropasäuren

---

[1]) Diese Berichte XII, 1742.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 148, 248.
[3]) Daselbst 148, 241.
[4]) Diese Berichte XII, 947.

durch salpetrige Säure die Oxysäure regenerirt, eine Arbeit, mit welcher wir beschäftigt sind.

Es mag endlich noch bemerkt werden, dass auch die Zimmtsäure, entgegen den früheren Beobachtungen[1]) Salzsäure zu addiren vermag. Es soll hier untersucht werden, ob die bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Chlor- und Brombydrozimmtsäuren dieselben oder verschiedene Phenylmilchsäuren und Amidosäuren liefern.

Hannover, den 18. Februar 1881.

66. M. Ballo: Ueber die Oxydationsprodukte des Camphers.

[Vorgetragen in d. ung. Akad. d. Wissenschaften am 14. Februar.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

In diesen Berichten (Bd. XII, 1597) habe ich angegeben, dass bei der Oxydation des Camphers mittelst des Chromsäuregemisches, neben Kohlensäure und Essigsäure, auch Adipinsäure und syrupförmige, nicht weiter untersuchte Säuren entstehen. Hr. J. Kachler äusserte sich nun dahin (diese Berichte XIII, 487), dass die von mir erhaltene Adipinsäure nichts Anderes als seine Hydrooxycamphoronsäure sei.

Hr. Kachler selbst hat auf die gleiche Zusammensetzung beider Säuren hingewiesen. Die Unterschiede zwischen der Adipinsäure, wie sie im Neuen Handwörterbuch I, 66, und der Hydrooxycamphoronsäure, wie sie in Hrn. Kachler's Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 191, 143) beschrieben ist, beziehen sich auf den Schmelzpunkt der Säuren und der sauren Ammoniumsalze desselben, sowie auf ihre Basicität.

Bezüglich des Schmelzpunktes meiner Säure muss ich meine früheren Angaben unbedingt aufrechterhalten. Hr. Kachler giebt an, „er habe sich überzeugt", dass der niedrige Schmelzpunkt meiner Säure von anhängender Mutterlauge herrühre. Ich habe meine von den ersten Versuchen stammende Säure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und den Schmelzpunkt stets zu 148° gefunden. Die Säure von anderen Darstellungen zeigte stets diesen Schmelzpunkt. Es wurde zur Temperaturmessung ein genaues Kapeller'sches Instrument benutzt. Allerdings beobachtete ich, dass grössere Krystalle zunächst einen nur 2—3° höheren Schmelzpunkt zeigten, allein sowie die Substanz nach dem Erstarren nochmals geschmolzen wurde, so sank der Schmelzpunkt wiederum auf 148° herab. Den höheren Schmelzpunkt verursachte offenbar die zwischen dem Krystall und dem Quecksilber befindliche Luftschicht.

[1]) Erlenmeyer, diese Berichte XII, 1608.

Hr. Kachler nimmt seine Hydrooxycamphoronsäure als dreibasisch an. Ich muss erklären, dass ich hiefür seiner Abhandlung keine genügend zwingenden Gründe entnehmen kann. Er hat nur das saure Ammoniumsalz (durch Sättigung von $\frac{1}{3}$ der Säure mit Ammoniak und Hinzufügung der anderen $\frac{2}{3}$) und das saure Calciumsalz („auf dieselbe Weise wie das saure Ammoniumsalz") dargestellt. Das erstere besitzt nach ihm die Formel: $C_9H_{13}(NH_4)O_6$, das letztere aber *nicht*, wie mit Recht zu erwarten stand, $(C_9H_{13}O_6)_2Ca$, sondern $C_9H_{12}CaO_6$.

Dieses letztere Salz, wenn wirklich so zusammengesetzt, wäre der einzige Grund für die von Hrn. Kachler angenommene Basicität seiner Säure. Allein eben die unerwartete Zusammensetzung desselben führte mich zur Vermuthung, dass dies Salz analog dem von Arppe dargestellten Kaliumsalz der Adipinsäure ($C_6H_8K_2O_4 + C_6H_9KO_4$) zusammengesetzt wäre:

	$(C_9H_{12}O_6Ca + 2H_2O)$ verlangt	Hr. Kachler fand		$[C_6H_8CaO_4 + (C_6H_9O_4)_2Ca] + 4H_2O$ verlangt
Ca	13.69	13.59	13.98	13.65 pCt.
H_2O	12.33	12.55	12.81	12.28 -

Ich muss hiernach vermuthen, dass das saure Ammoniumsalz der Hydrooxycamphoronsäure ein Gemenge des sauren Ammoniumsalzes der Adipinsäure mit freier Adipinsäure sei:

	$C_9H_{13}(NH_4)O_6$ verlangt	Hr. Kachler fand	$2C_6H_9(NH_4)O_4 + C_6H_{10}O_4$ verlangt
C	45.96	45.81	45.76 pCt.
H	7.23	7.12	7.62 -
N	5.96	6.12	5.93 -

Das saure Ammoniumsalz der Hydrooxycamphoronsäure schmilzt nach Hrn. Kachler bei 178°. Das saure Ammoniumsalz der Adipinsäure zersetzt sich nach den Angaben des Handwörterbuches bei 130—150° in Wasser, Ammoniak und einen bei 165° schmelzenden Körper. Das saure Ammoniumsalz meiner Säure (erhalten durch Sättigung der einen Hälfte mit Ammoniak und Hinzufügung der anderen Hälfte) schmolz zwischen 165—166°.

In Anbetracht dessen, dass Hr. Kachler das saure Baryumsalz seiner Säure nur in Form einer gummiartigen Substanz erhalten konnte und dass die übrigen Salze seiner Säure auf dieselbe Art erhalten werden können, wie jene der Adipinsäure, und auch genau dieselben analytischen Resultate geben, wie diese, kann ich Hrn. Kachler's Einwendungen in so lange nicht gelten lassen, bis nicht eine schärfere Charakteristik angegeben und eine vergleichende Untersuchung seiner Säure mit der Adipinsäure durchgeführt wurde.

Und selbst dann bleibt die Richtigkeit meiner Angabe nicht ausgeschlossen; denn ich habe mich bei den oft ausgeführten Oxydationen

des Camphers mittelst Chromsäure überzeugt, dass die von Hrn. Kachler und mir angegebenen Produkte nicht die einzigen sind, sondern, je nach Umständen, auch noch andere gebildet werden können. Bedenkt man, dass der Campher mit dem Oxydationsgemisch nur an der Oberfläche in Berührung kommt, während die Oxydationsprodukte sich in demselben auflösen und desshalb unter dem Einfluss der ganzen, noch unzersetzten Chromsäure stehen, so wird man es begreiflich finden, dass ein stets gleicher Verlauf des Processes kaum, oder nur sehr schwer hervorgerufen werden kann.

So erhielt ich bei einer Oxydation aus dem Syrup nach längerer Zeit als einziges, festes Produkt einige, zur näheren Untersuchung unzureichende Krystalle von stark sauren Eigenschaften, welche, aus Wasser umkrystallisirt, beim Erhitzen nicht schmolzen, sondern sich zwischen 150—175° C. nach und nach verflüchtigten. Die wässrige, mit Ammoniak gesättigte Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag. Sie ist desshalb weder Oxalsäure, noch Camphoronsäure, noch Adipinsäure. Ein zweites Mal erhielt ich diese Säure nicht, so sehr ich mich darum mühte.

---

67. M. Ballo: Eine neue Eigenschaft des Camphers.

(Vorgetragen in der ung. Akademie der Wissenschaft am 14. Februar.)
(Eingegangen am 16. Februar.)

Es ist bekannt, dass Campher mit Salz-, Salpeter- und schwefliger Säure flüssige Verbindungen eingeht. Die Angabe, dass es auch mit Weingeist eine flüssige Verbindung eingeht, finde ich nirgends verzeichnet. Wenn man überschüssigen Campher mit Weingeist von gewisser Concentration erhitzt, so schmilzt der ungelöst gebliebene Theil desselben und sammelt sich je nach dem spec. Gewicht des Weingeistes, entweder an der Oberfläche der Campherlösung, oder am Boden des Gefässes an.

Die zur Bestimmung der Concentrationsgränzen jenes Weingeistes, in welchem der Campher schmilzt, gemachten Versuche, stelle ich in nachfolgender Tabelle kurz zusammen.

Versuch No.	Spec. Gewicht des Weingeistes	Siedepunkt der Campherlösung	Schmelzpunkt des Camphers	Specifisches Gewicht des geschmolzenen Camphers
1)	0.8844	83.7° C.	über 83.7° C.	grösser als das der Lösung
2)	0.8927	85 -	- 85 -	- - - - -
3)	0.9055	82 -	- 71 -	bein. gleich dem - -
4)	0.9277	85 -	- 69 -	kleiner als das - -
5)	0.9598	86-87 -	- 66-67 -	- - - - -
6)	0.9763	89 -	- 89 -	- - - - -

Die gesuchten Gränzen befinden sich demnach zwischen 0.8927 und 0.9055 einerseits und 0.9598 und 0.9763 andererseits. Ueberschüssiger Campher schmilzt demnach auf Weingeist, wenn der Gehalt desselben an Alkohol rund zwischen 36—65 pCt. liegt. Eine Verbindung des Camphers mit Alkohol von einer und derselben Zusammensetzung scheint hierbei nicht zu entstehen. Hierauf deutet der Schmelzpunkt derselben, welcher zwischen 66 und 71° je nach der Concentration des Weingeistes schwankt.

Nach dem Erstarren ist der über Weingeist verflüssigte Campher vom gewöhnlichen äusserlich kaum zu unterscheiden. Bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier getrocknet, enthält er kaum Spuren von Alkohol mehr. Seine Schmelztemperatur ist alsdann grösser als jene, bei welcher er sich bildete.

Auf die Siedepunkte der Lösungen, wegen des fortwährend verdampfenden Lösungsmittels schwer bestimmbare Grössen, ist kein grosses Gewicht zu legen, und desshalb nehme ich den im 2. Versuche zur Verwendung gekommenen Weingeist nicht als solchen an, in welchem der Campher am löslichsten wäre. Zu dieser Bemerkung sehe ich mich desshalb veranlasst, weil im Versuche 2 der Siedepunkt der Lösung höher als im Versuche 1 gefunden wurde.

---

68. M. Ballo: Ueber Isobutylallylmalonsäure.

[Vorgetragen in der ung. Akad. der Wissensch. am 14. Februar.]
(Eingegangen am 16. Februar.)

Ich habe einige Versuche zur synthetischen Darstellung der Camphersäure angestellt, über deren einen ich hiermit berichten möchte.

Zunächst habe ich versucht, die mit der Camphersäure isomere Isobutylallylmalonsäure darzustellen, in welcher ein Kohlenstoffatom mit allen vier Valenzen an vier verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist.

Malonsäureäthyläther wurde nach dem Vorgange von Conrad mit 2 Mol. Natriumäthylat in die Verbindung $CNa_2(COOC_2H_5)_2$ übergeführt und dann mit 1 Mol. Isobutyljodid und mit 1 Mol. Allyljodid so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die alkalische Reaktion verschwunden war.

Der Malonsäureäther wurde nach Conrad's Vorschrift dargestellt und jener Theil desselben benutzt, welcher zwischen 190—210° destillirte. Das Isobutyljodid stammte aus der Kahlbaum'schen Fabrik, und das Allyljodid habe ich selbst aus Glycerin auf bekannte Weise dargestellt.

Das Dinatriumderivat des Malonsäureäthers scheidet sich sofort auf Zusatz einer etwa 10procentigen Lösung des Natriumäthylats zu dem im absoluten Alkohol gelösten Aether in Form einer Gallerte ab, welche in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist. Diese Gallerte wurde mit viel absolutem Alkohol verdünnt und dann mit Isobutyljodid und Allyljodid in dem oben angegebenen Verhältniss versetzt und im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nachdem so die Reaktion selbst nach zweitägigem Kochen nicht eintrat, wurde dasselbe im Sandbade fortgesetzt. Nach ungefähr 8—10stündigem Kochen verschwand der Geruch nach Allyljodid und die alkalische Reaktion beinahe ganz, und die Gallerte hatte sich in pulverförmiges Jodnatrium verwandelt, welches beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit sich leicht absetzte. Der Weingeist wurde nun abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt.

Das nach dem Verjagen des Aethers zurückgebliebene Oel destillirte beinahe ganz zwischen 247 und 250° über. In der Retorte blieb ein brauner, schmieriger Körper in nicht geringer Menge zurück. Eine weitere Reinigung des sonst ganz farblosen Destillates schien mir seiner geringen Menge wegen nicht räthlich. Bei der Verbrennung erhielt ich:

$C_{14}H_{24}O_4$ verlangt		Gefunden	
C	65.62	65.68	65.62 pCt.
H	9.37	8.84	8.94 -

Der erhaltene Aether ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Er lässt sich mit alkoholischem Kali leicht verseifen. Zu diesem Zwecke benutzte ich zunächst jene Theile des Aethers, welche unmittelbar vor 247° und unmittelbar nach 250° überdestillirten. Das Erhitzen mit der alkoholischen Kalilauge wurde im Wasserbade so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Lösung sich auf Zusatz von viel Wasser nicht mehr trübte. Dann wurde mit Salzsäure übersättigt, bis zur Trockne eingedampft und aus dem Rückstand die Säure mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Syrup, welcher alsbald theilweise erstarrte. Die Krystallmasse wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Wasser öfters umkrystallisirt. Aus dem Fliesspapier zog Wasser einen sauren Syrup heraus, welcher nach monatelangem Stehen noch nicht krystallisirte.

Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 129° C. und gaben bei der Analyse:

$C_{10}H_{16}O_4$ verlangt		Gefunden
C	60.0	60.65 pCt.
H	8.0	7.10 -

Ich glaubte diesen Unterschied in der Analyse in einer Verunreinigung der Krystalle suchen zu müssen, und stellte deshalb den Körper aus je einem Theil des reinen Aethers zweimal gesondert dar. Die aus beiden Darstellungen erhaltenen Krystalle schmolzen constant bei 129° und gaben bei der Verbrennung beziehungsweise:

C	60.5	60.65 pCt.
H	7.3	7.40 -

Es ist demnach kaum zu zweifeln, dass der vorliegende Körper sich von der Isobutylallylmalonsäure durch 2 At. Wasserstff unterscheidet, womit auch die Analyse des Aethers übereinstimmt:

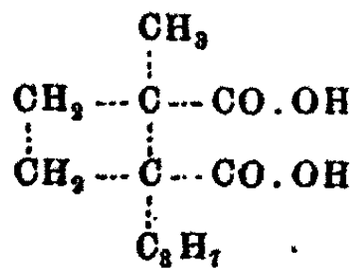
	$C_{14}H_{22}O_4$ verlangt	$C_{10}H_{14}O_4$ verlangt
C	66.1	60.60 pCt.
H	8.6	7.07 -

Der Abgang der 2 Atome Wasserstoff ist nicht leicht zu erklären. Eine Zersetzung des Aethers während der Destillation ist kaum anzunehmen, denn ich unterliess es nicht, denselben nochmals darzustellen und ohne vorherige Destillation einer Verseifung zu unterwerfen. Die nun erhaltene Säure schmolz wieder bei 129° und konnte demnach der früher erhaltenen nur gleich zusammengesetzt sein.

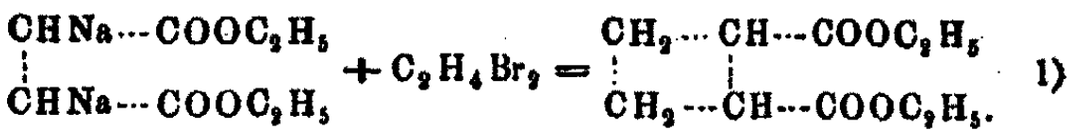
Die Säure ist in kaltem Wasser weniger löslich, als in heissem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich. Wiederholt auf Quecksilber erhitzt, sinkt der Schmelzpunkt von 129° auf 106° und später auf 104°. Nach dem ersten Schmelzen erstarrte der Körper bei 85°, nach dem zweiten und dritten bei 83.5°. Das Zersetzungsprodukt konnte wegen Mangel an Material nicht untersucht werden.

Da mein Interesse eine andere Synthese völlig in Anspruch nahm, so setzte ich die Versuche nicht weiter fort. Ich theile den Ideengang, welcher mich gegenwärtig beschäftigt, mit, um mir die Möglichkeit einer ruhigen Bearbeitung zu sichern.

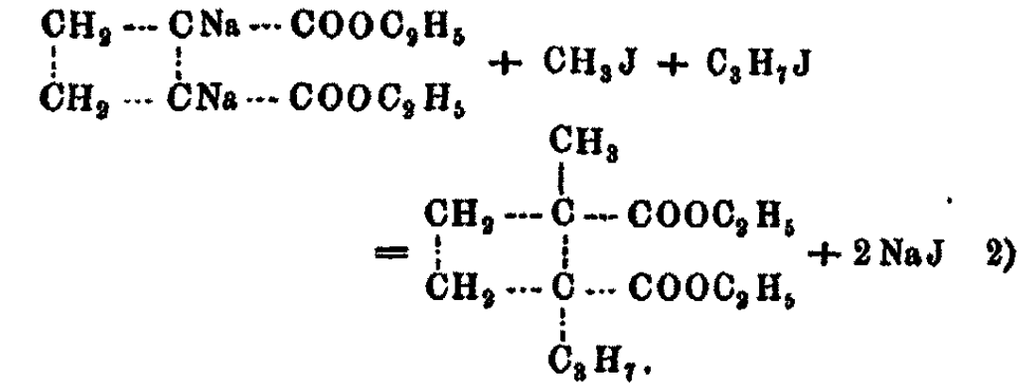
Wie ich früher mitgetheilt, erscheint für die Camphersäure die Formel:



als die wahrscheinlichste. Die Synthese einer solchen Säure ist ermöglicht, wenn man in dem Aethyläther der Bernsteinsäure zunächst 2 At. Wasserstoff mit ebensoviel Natrium und das letztere mit Aethylen ersetzt:



Wenn man nun im letzteren Körper auf gleiche Weise 2 At. Wasserstoff mit den Radikalen CH_3 und C_2H_7 ersetzt, so müsste der Aethyläther der Camphersäure entstehen:



Das Dinatriumderivat des Bernsteinsäureäthyläthers entsteht auf gleiche Weise und ebenso rasch, wie jenes der Malonsäure. Es ist in absolutem Alkohol beinahe ganz unlöslich und gallertartig. Mit Aethylenbromid bei gewöhnlichem Druck im Sandbade erhitzt, geht die Reaktion selbst nach einwöchentlichem Erhitzen nicht völlig zu Ende.

Indem ich bei einem vorläufigen Versuch auf 1 Mol. Bernsteinsäureäther 4 At. Natrium (in Form von Natriumäthylat) einwirken liess, den entstandenen gallertartigen Körper an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen liess und dann mit 1 Mol. Aethylenbromid, 1 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Propyljodid und wenig absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang auf 110—118° erhitzte, bräunte sich der ursprünglich farblose Inhalt der Röhre, und beim Oeffnen derselben entwich unter Aufschäumen viel Gas unter bedeutendem Druck. Der Inhalt der Röhre roch nach Brom und entfärbte sich auf Zusatz von Kali. Aus der alkalischen Lösung konnte nach einigem Kochen, Neutralisiren der Flüssigkeit mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol ein sauer reagirender Körper in farblosen Krystallen gewonnen werden, welcher bei etwa 176° C. schmolz (Camphersäure 175—178°). Aus 8 Grammen der Natriumverbindung konnten indessen nicht einmal ganz 0.1 Gramme der Substanz gewonnen werden, da ein oft wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen zwischen Fliesspapier (behufs Entfernung des hartnäckig anhängenden Bromjods) nothwendig und mit vielen Verlusten verbunden war.

Schliesslich erwähne ich, dass ich auch mit der synthetischen Darstellung der Adipinsäure, sowohl durch Wasserstoffaddition an die Säure des in Gleichung 1) erhaltenen Aethers, als auch aus dem Essigsäureäther nach der Gleichung:

$$2\,CH_2Na.COOC_2H_5 + C_2H_4Br_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaBr \quad 3)$$

beschäftigt bin.

---

69. Ad. Claus und P. Himmelmann: Zur Reduktion des Chinolins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Dass wir in unserer neulichen Mittheilung über Chinolin (diese Berichte XIII, 2048) eine gelegentliche Bemerkung des Herrn Königs über die Einwirkung von Zinkstaub auf Chinolin in essigsaurer Lösung nicht citirt haben, hat Herrn Königs veranlasst, uns vorzuwerfen, wir hätten seine Notiz „übersehen“ und das, was er längst vorher entdeckt habe, als eine „überraschende Entdeckung“ von uns ausgegeben! Den ersten Vorwurf hat kürzlich der eine von uns schon in einer Entgegnung gegen Herrn Krakau (diese Berichte XIV, Heft 2) als nicht zutreffend zurückgewiesen: den zweiten Vorwurf aber kann man sich wirklich nicht anders als aus *einem* eigenthümlichen Missverstehen unserer Worte erklären, welches durch etwas aufmerksameres Lesen unserer Notiz leicht vermieden worden wäre: Unsere Bemerkung, „die Addition von Wasserstoff zum Chinolin erfolge in überraschender Weise leicht“ bezog sich nur auf unsern Versuch mit Natriumamalgam und es ist wirklich nicht einzusehen, in wie fern sich dadurch Herr Königs in seinen Ansprüchen beeinträchtigt fühlen kann: denn ebensowenig einerseits die Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure zur Erzielung der Reduktion auf einen besonders leichten Verlauf derselben (und nur darum handelte es sich für uns) schliessen liess, ebensowenig lag andererseits aus der Notiz des Herrn Königs ein Anhaltspunkt für die Annahme vor, dass bei der Reduktion in alkalischer Lösung die Reaktion genau ebenso, wie in saurer Lösung erfolgen müsste. Wenn wir aber über die Reduktion des Chinolins überhaupt Citate anzuführen für nöthig gehalten hätten, dann hätten wir vor Allem die Arbeit des Herrn Williams angeben müssen, der in der That zuerst, vor Herrn Königs (vergleiche diese Berichte XI, 517), die Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Chinolin ausgeführt hat.

In unserm Versuch haben wir übrigens eine wässrige alkoholische Lösung von Chinolin in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt und bei dieser Reaktion, die, wenn öfters geschüttelt wird, auch bei

Anwendung grösserer Mengen Chinolin nach 10—12 Stunden beendigt ist, wie es scheint, ein anderes Produkt erhalten, als das bei der heiss ausgeführten Reduktion entstehende ist. Das, wie schon gesagt, bei 95° C. schmelzende Rohprodukt zerlegt sich bei der Destillation mit Wasserdampf in einen nicht übergehenden Theil, dessen Schmelzp. vorläufig bei 123° C. gefunden wurde, während mit den Wasserdämpfen ein fester, geruchloser Körper vom Schmelzp. 76° C. übergeht. Weiter haben wir diesen Gegenstand bis jetzt nicht verfolgt, und sind auch gern bereit, denselben Herrn Königs auf seinen Wunsch ganz zu überlassen. Nur möchten wir bemerken, dass auch die Jodalkyladditionsprodukte des Chinolins, ebenso wie die daraus dargestellten alkylirten Chinoline beim Behandeln mit Natriumamalgam ebenso leicht reducirt werden, und dass wir die Untersuchung dieser Reduktionsprodukte uns vorbehalten.

Freiburg, den 14. Februar 1881.

---

70. F. Urech: Untersuchung der Reaktionsmasse aus Brom und Bernsteinsäureäthylester, 1 Molekül auf 1 Molekül, 50 Stunden auf 100° erwärmt.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Anlässlich einer Bestimmung der Bromirungsgeschwindigkeit des neutralen Bernsteinsäureäthylesters (diese Berichte XIII, 1693) wurde die Entstehung von Aethylbromür und Bernsteinsäure in grosser Menge neben viel weniger Bernsteinsäureanhydrid, Bromwasserstoff und zwischen 100° und 200° siedenden, ähnlich wie Bromdampf auf die Augen wirkenden Bromverbindungen beobachtet. In der Absicht, die Reaktionsvorgänge zwischen Brom und diesem Ester qualitativ und quantitativ genauer zu untersuchen, wurde ein neuer Einwirkungsversuch mit 120 g Ester und 110.4 g Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) in zugeschmolzenem Glasgefäss und in siedendem Wasserbade unternommen, der, wenn er auch unvollständig ausfiel, zu früheren Versuchsergebnissen doch einige genauere Angaben in quantitativer Beziehung beibringt und noch mehr bessere Untersuchungen veranlassen wird.

Es war nach etwa 50stündigem Erwärmen die Reaktionsmasse nur noch hell gelbroth, ob sie bei dieser Temperatur nach noch längerem Erhitzen farblos würde, somit alles Brom in Reaktion tritt, entging leider der Feststellung infolge zufällig gehemmten Wasserzuflusses, wodurch das Bad trocken wurde, und höhere Temperatur eintrat. Die Reaktionsmasse war dann ganz farblos, im Uebrigen waren die festen Ausscheidungen von dem Aussehen, wie es in citirter Ab-

handlung beschrieben wurde, auch öffnete sich die Capillare des Glasbehälters beim Anschmelzen nicht.

Nachdem das Flüssige von den festen Ausscheidungen abgezogen und aus ersterem auf dem Wasserbade das Aethylbromür abdestillirt war, wobei etwas Bromwasserstoffdämpfe sich entwickelt hatten, schieden sich noch mehr Krystalle aus. Das davon abgegossene Liquidum wurde im Oelbade mit Anwendung eines mit der Vorlage verbundenen Aspirators destillirt. Anfangs ging wieder Aethylbromür mit wenig Bromwasserstoffdämpfen über, dann specifisch schwerere Flüssigkeit (D). Das Thermometer im Dampfe zeigte 70°, das Oelbad etwa 130°. Es setzten sich hierauf im Kühlrohr Krystalle (K) ab und der dunkel gewordene Retortenrückstand (R) erstarrte grösstentheils nach dem Erkalten. Bei der fraktionirten Destillation des Destillates (D) unter gewöhnlichem Druck ging zuerst wieder etwas Aethylbromür über, dann zwischen 70° und 100° ein farbloses Liquidum (E) und zwischen 100° und etwa 160° ein trübes Liquidum (F), das sich in zwei etwa gleich grosse Schichten theilte, die mittelst Scheidetrichter getrennt wurden, beide brannten mit Flamme, die obere (α) jedoch unvollständiger als die untere (β) mehr gefärbte, sie wurden mit wenig Chlorcalcium versetzt, in α blieb dasselbe fast ungelöst, in β löste sich eine beträchtliche Menge, indem nach und nach wieder zwei etwa gleich grosse Schichten entstanden, die wieder mittelst Scheidetrichters getrennt wurden, nachdem mehr zugesetztes Chlorcalcium, das auf der unteren Schicht schwamm, sich nicht mehr löste. Von der Schicht, welche wenig Chlorcalcium aufgenommen hatte, (α') wurde nach Abdestilliren eine Probe zur Brombestimmung verwendet und 72 pCt. Brom gefunden.

In Untersuchung wurde dann der oben mit R bezeichnete Destillationsrückstand, der eine von brauner Flüssigkeit getränkte, krystallinische Masse war, genommen. Er wurde mit Aethyläther extrahirt, der eine noch immer stark dunkel gefärbte Krystallmasse (R') zurückliess (sie lässt sich mit Thierkohle aus ammoniakalischer wässriger Lösung farblos erhalten). Nachdem aus dem ätherischen Auszug der Aethyläther grösstentheils abdestillirt war, ging ein stechend riechendes Liquidum über, von etwa 120° an war das besonders aufgesammelte Destillat (G) trübe, im Kühlrohr setzten sich Krystalle ab, der Kölbchenrückstand war eine schmierige, dunkle Krystallmasse (R''), bis dahin war das Thermometer auf 210° gestiegen. Das trübe Liquidum (G) war nach einigen Tagen grösstentheils erstarrt, von anhaftender, stechend riechender Flüssigkeit durch Waschen mit Aether befreit, wurde eine weisse, krystallinische Masse (H) erhalten, deren Schmelzpunkt unter Blasenwerfen und Zersetzung bei 280° lag, ihre Löslichkeit in Wasser und Aether ist etwa mit der der Bernsteinsäure zu vergleichen, ihr Kohlenstoffgehalt wurde gefunden zu 40.22 pCt.,

der Gehalt an Wasserstoff zu 4.47 pCt., woraus sich die atomistische Formel $C_3H_4O_3$ ableitet; C = 40.9, H = 4.54.

Die wässerige Lösung reagirt sauer, mit verdünnter Silberlösung versetzt, entsteht in beträchtlicher Menge ein feinpulviger, weisser Niederschlag, der sich am Lichte nicht schwärzt, der Silbergehalt wurde zu 62.22 und 62.13 gefunden.

Die Entstehung einer Säure von der Zusammensetzung $C_3H_4O_3$ oder eines Multiplums davon ist nicht geradezu als unmöglich zu bezeichnen, aber ihre Entstehung weniger vorauszusehen, als diejenige von Fumarsäure, deren Kohlenstoffgehalt 41.38 pCt., der Wasserstoffgehalt aber bedeutend weniger, nämlich nur 3.44 pCt. beträgt.

Folgendes sind die Gewichtsmengen, die von entstandenen Einwirkungsprodukten der 110.5 g Brom auf 120 g Bernsteinsäureäthylester gewonnen wurden. Bis zu 40 pCt. liessen sich 65 g bromwasserstoffhaltiges Aethylbromür auf dem Wasserbad abdestilliren, aus welcher Menge nach Schütteln mit Calciumhydroxyd und Chlorcalcium und Rektifikation mit Glinsky's Dephlegmator 45 g bei 40° siedendes Aethylbromür erhalten wurden. Die krystallinische, feste Ausscheidung vor Abdestilliren des Aethylbromürs wog 42 g; etwa 6 g davon konnten als Bernsteinsäureanhydridkrystalle ausgelesen werden. Nach Abdestilliren des Aethylbromürs schieden sich noch 4 g Krystallinisches aus. Nach Destillation des flüssig Gebliebenen bis gegen 200° betrug die Menge der im Retortenrückstand erstarrten, mit Aethyläther gewaschenen Masse 25 g. Der Waschäther enthielt etwa 10 g fest werdende Substanz, woraus durch Destillation nur etwa 2 g bei 280° Schmelzendes erhalten wurde.

In Summa wogen die festen, krystallinischen Ausscheidungen 80 g, eine Gewichtsmenge, die der im angewandten Bernsteinsäureester enthaltenen Bernsteinsäureradical sehr nahe kommt. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aethyläther liessen sich aus derselben noch etwa 3 bis 4 g flüssige Bromverbindungen erhalten, deren Bromgehalt 27 pCt. betrug, ein Monobrombernsteinsäureäthyläther verlangt 31.6 pCt.

An reinem Aethylbromür wurde nicht viel mehr als ein Drittel der dem im Ester enthaltenen Aethyl äquivalenten Menge gewonnen, und von höher siedenden, bromirten Verbindungen wurden höchstens 5 g und etwa eben so viel Wasser gewonnen; das an der angewandten Gesammtmenge von Ingredienzien Fehlende, das ist 230 — (80 + 50 + 10) = 90 g, war theils Bromwasserstoff, theils bei nachfolgenden Destillationen auftretendes Aethylbromür, theils den krystallinischen Ausscheidungen in dem Retortenrückstande anhaftende, bromirte, flüssige Verbindungen, und darunter von der hoch siedenden Bromverbindung α', theils Wasser und wahrscheinlich auch wenig unveränderten oder bromirten Bernsteinsäureäthylesters und ausserdem

noch die unvermeidlichen, infolge der Destillationen entstehenden, dunklen, sehr kohlenstoffreichen Produkte.

Diese Versuchsergebnisse ermöglichen noch nicht zwischen Ingredienzien und Endprodukten Gleichungen aufzustellen, die den Reaktionsgang qualitativ und quantitativ darstellen, einmal deshalb nicht, weil etwa 40 pCt. der Produkte während der oft längere Zeit unterbrochenen, chemischen Manipulationen der Bestimmung entgingen, davon wenigstens die Hälfte des angewandten Broms in Substitutionsprodukten, dann aber auch, weil die Trennungsmethoden mittelst Destillation selbst neue Reaktionen verursachen, ausgenommen vielleicht das Abdestilliren des Aethylbromürs im Wasserbade von höchstens 80°, wenn nicht etwa die Entfernung des Aethylbromürs mit neuen Reaktionen verbundene, neue Gleichgewichtszustände veranlasste, was durch Destillationen nicht erreichbar ist. Eine Abschätzung des qualitativen und quanitativen Reaktionsverlaufes oder richtiger der Qualität und Quantität der Endprodukte muss für diese obige Untersuchung deshalb die Wirkungen, die durch nicht beabsichtigte Einwirkung späterer Einflüsse nach dem 50stündigen Erwärmen im siedenden Wasserbade eintraten, hinzunehmen.

Da nur 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Ester gemischt wurde, aber theils durch das 57stündige Erwärmen, theils durch die nachfolgenden Destillationen bis gegen 300° weitaus der grössere Theil des Säureradicals des Esters zu Säure regenerirt wurde, so wird die Bromirung der Hauptmenge nach nicht im Säureradical, sondern im Alkoholradical stattfinden, es ist dies auch deshalb schon zu vermuthen, weil bekanntlich Bernsteinsäure ohne Wasserzusatz bei 100° nicht bromirt wird, immerhin darf Säure und Ester in dieser Hinsicht nicht als übereinstimmend vorausgesetzt werden. Bernsteinsäureanhydrid wird hingegen bromirt und da solches hier entstanden war, so kann davon wohl etwas bromirt worden sein und vielleicht davon das Auftreten von etwas einer Säure von der Zusammensetzung der Fumarsäure abstammen, die Bedingungen dazu waren vorhanden, nämlich Wasser, das gefunden wurde, und eine Destillationstemperatur von gegen 300°, bei welcher sich Brombernsteinsäure in Fumarsäure und Bromwasserstoff spaltet.

Die Bromirung des Aethylalkoholradicals schliesst die Bildung von Bromwasserstoff in sich, zwischen Bromwasserstoff und Ester findet Umsetzung statt zu Bernsteinsäure und Aethylbromür, die Umsetzung ist jedoch nur eine partielle, die Grenze derselben, d. h. der Gleichgewichtszustand tritt für bestimmten Temperaturzustand des Systems nach bestimmter Zeitdauer ein, die Umsetzung ist schneller und erreicht höhere Grenzen bei höherer Temperatur als bei niedriger,

wie Berthelot[1]) für Essigsäureäthylester und Salzsäure es bestimmt hat.

Da bei obigem Versuch nur 1 Molekül Brom mit 1 Molekül Bernsteinsäureester gemischt wurde, so könnte überhaupt nur dann alles Aethyl zu Aethylbromür werden, wenn aus der ganzen Menge Bernsäureradical Fumarsäure oder ein Isomeres davon entstände, was nicht statt fand.

Es kann aber auch nicht einmal aus der Hälfte des vorhandenen Aethyls Aethylbromür werden, weil der hierzu, resp. zum Umsatz mit Ester nöthige Bromwasserstoff nur unter Bildung bromirten Aethylbromids, vielleicht auch unter Bromalbildung entsteht. Die ausgeschiedene Bernsteinsäure und geringe Anhydridmenge betrug, bevor über 100° destillirt wurde, 45 g, und die Aethylbromürmenge etwa 60 g, Mengen, die dem Verhältniss der Radicale im Bernsteinsäureester nicht entsprechen. Anzunehmen, dass ausserdem noch grössere Mengen Bernsteinsäure in der übrigen Reaktionsmasse, die jedenfalls noch unveränderten Ester enthielt, gelöst blieb, ist unwahrscheinlich, da die Säure auch darin schwer löslich ist, nach längerem Stehen scheiden sich z. B. die geringen Bernsteinsäuremengen, die bei der Destillation des Esters durch Dissociation entstehen, krystallinisch aus. Obige gefundenen Gewichtsverhältnisse entsprechen etwa 3 Molekülen Bernsteinsäure auf 4—5 Moleküle Aethylbromür. Bei der Entstehung dieser beiden Verbindungen auf oben angegebenem Wege kann, je nachdem die Bromwasserstoff liefernde Bromirung mehr oder weniger vielfache Substitutionsprodukte liefert, mehr oder weniger Aethylbromür entstehen.

Folgende Gleichung entspräche z. B. etwa 40 g entstandener Bernsteinsäure und 80 g Aethylbromür

$$6 . \underset{\text{Ester}}{C_8H_{14}O_4} + 6Br_2 = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{3C_4H_6O_4} + 4C_2H_5Br + \underset{\text{Ester}}{3C_8H_{14}O_4} + 2C_2H_2Br_4,$$

so wie der vollständigen Bindung des Broms, wie das Aussehen der Reaktionsmasse nach 57stündigem Erhitzen im Wasserbade es zeigte; die Formel $2C_2H_2Br_4$ soll hier nur die Bedeutung einer Collektivformel nicht nachgewiesen haben.

Ueber die folgenden Reaktionsvorgänge, durch welche die zweite Hälfte der Bernsteinsäure regenerirt wurde und welche Reaktionsvorgänge durch die zur analytischen Bestimmung angewandten Destillationen über 100° stattfanden, kann aus obigem Versuche nichts Sicheres entnommen werden, vielleicht wirken die höher bromirten Aethane zum Theil wie Bromwasserstoff auf noch unveränderten Bernsteinsäure-

[1]) Essay de mécanique chimique, t. II, pag. 674.

äthylester, nämlich unter Bromwasserstoffabspaltung Bernsteinsäure und Aethylbromür bildend, oder statt des letzteren kohlenstoffreichere Bromverbindungen durch Vereinigung unter sich oder mit dem Aethyl schaffend. Ob das Auftreten von Wasser etwa mit dem von Bernsteinsäureanhydrid in Zusammenhang steht, so dass auch Aethylen resp. Aethylenbromid entstände, oder ob es etwa das Anhydrirungsprodukt entstandener Bernsteinsäure durch Bromwasserstoff ist, sind noch unerledigte Fragen.

Stuttgart, chem. Laborat. der techn. Hochschule, Februar 1881.

---

71. L. Claisen: Condensationen der Aldehyde mit Acetessig- und Malonsäureäther.

I. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die auf der Condensation aromatischer Aldehyde mit einbasischen Fettsäuren beruhenden Perkin'schen Synthesen der Zimmtsäure und ihrer Homologen legen die Frage nahe, ob man nicht in ähnlicher Weise durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Gemische von Fettaldehyden und einbasischen Fettsäuren, zu den Gliedern der Crotonsäurereihe gelangen könne. Zahlreiche Versuche, die ich in dieser Absicht anstellte und bei denen ich auf Gemenge von Aldehyd oder Acetal mit Essigsäure, Essigäther und Essigsäureanhydrid wasserentziehende Mittel einwirken liess, führten indess nicht zu dem gewünschten Resultate; in allen Fällen erstreckte sich die Condensation lediglich auf den Aldehyd, der, ohne in das Molekül der Essigsäure einzugreifen, in Crotonaldehyd und Aldehydharz umgewandelt wurde. Erst als ich statt der Essigsäure resp. des Essigäthers das Acetylderivat des letzteren, den Acetessigäther, anwandte, fand, und zwar mit überraschender Leichtigkeit, eine wechselseitige Einwirkung in der Weise statt, dass sich ein Molekül Acetessigäther mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigte. Ganz nach demselben Reaktionsschema vermag sich auch Benzaldehyd mit Acetessigäther zu einem entsprechend zusammengesetzten Condensationsprodukte zu verbinden.

Condensation von Acetaldehyd und Acetessigäther. — Ein mit Eiswasser gut abgekühltes Gemisch von Aldehyd und Acetessigäther, gleichviel Moleküle beider enthaltend, vermag fast die Hälfte seines Gewichtes an trocknem Salzsäuregas zu absorbiren.

Die Flüssigkeit färbt sich zunächst hell-, nachher dunkelgelb und scheidet eine untere wässrige Schicht ab, die bei fortgesetztem Einleiten wieder verschwindet. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit in Eiswasser eingegossen, das ausgefallene Oel erst mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Destilliren entwichen zunächst grosse Mengen Salzsäure; bei etwa 200° hörte diese Gasentwicklung auf und fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 205—220° über. Das nochmals rektifizirte und bei 209—213° aufgefangene Produkt ergab bei der Analyse folgende, der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_3$ genau entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	61.54	61.35 pCt.
H	7.69	7.75 -

Die somit durch Zusammentritt gleicher Moleküle Aldehyd und Acetessigäther entstandene Verbindung bildet ein wasserhelles, bei 210—212° siedendes, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel von eigenthümlichem, zugleich ätherartigen und stechenden, an Crotonylderivate erinnernden Geruche. Mit Brom vereinigt sie sich sehr leicht zu einem Dibromid $C_8H_{12}O.Br_2$, das nach dem Abdunsten des als Verdünnungsmittel angewandten Chloroforms als dickliches, schwach gelb gefärbtes und nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel zurückbleibt. Von Kalilauge, selbst sehr verdünnter, wird sie allmählich gelöst; durch Zufügen von Salzsäure und Ausschütteln mit Aether kann dieser Lösung ein Körper entzogen werden, der nach dem Verdunsten des Aethers als zäher, nicht krystallisirender, stark sauer reagirender Syrup zurückbleibt und der wohl die dem Aether entsprechende freie Säure darstellt.

Die Reaktion ist eine ungemein glatte und dem entsprechend die Ausbeute eine sehr befriedigende, so dass gleich bei der ersten Darstellung aus 42 g Aldehyd und der zugehörigen Menge Acetessigäther etwa 90 g reinen Produktes gewonnen wurden. Das mit Salzsäure gesättigte Gemisch länger wie die angegebene Zeit stehen zu lassen, ist unzweckmässig, da dann die Ausbeute durch Bildung höher siedender Produkte erheblich beeinträchtigt würde.

Für eine Condensation zwischen Aldehyd und Acetessigäther sind nur zwei Möglichkeiten gegeben; entweder der Aldehydsauerstoff tritt mit zwei Wasserstoffatomen des Acetessigäthers, oder der Ketonsauerstoff des letzteren mit zwei Wasserstoffatomen des Aldehyds als Wasser aus. Im ersteren, dem von vornherein wahrscheinlicheren Falle, bliebe dann nur zu entscheiden, ob die beiden Wasserstoffatome der Methyl- oder der Methylengruppe des Acetessigäthers entnommen werden; dass beide Gruppen je ein Wasserstoffatom abgegeben haben sollten, ist schon dadurch ausgeschlossen, dass das entstandene Pro-

dukt, wie sein Verhalten gegen Brom beweist, eine doppelte Kohlenstoffbindung enthält. Welcher der beiden Fälle hier vorliegt, lässt sich indess leicht durch Uebertragung der Reaktion auf den Benzaldehyd entscheiden; ist es der Aldehydsauerstoff, der in den Acetessigäther eingreift, so muss sich Benzaldehyd ganz ebenso verhalten; anderenfalls würde sich die Reaktion auf die Fettaldehyde beschränken.

Condensation von Benzaldehyd und Acetessigäther. — In ein den beiderseitigen Molekulargewichten entsprechendes Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigäther wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit nahm eine hellbraunröthliche Färbung an und schied schon während des Durchleitens kleine Wassertröpfchen aus, die sich nachher in der Ruhe zu einer unteren wässerigen Schicht vereinigten. Nachdem diese entfernt worden war, wurde durch das Oel, zur Entfernung der darin noch suspendirten Wassertröpfchen, ein langsamer Kohlensäurestrom im Vacuum durchgesaugt. Sobald die Flüssigkeit sich ganz geklärt, wurde sie unter stark vermindertem Drucke (von 17 mm) destillirt; das Thermometer stieg sofort auf 180° und nahezu die ganze Menge ging zwischen 180 und 183° über. Die Analyse dieses Produktes liess keinen Zweifel, dass sich, *ganz wie im vorigen Falle*, ein Molekül des Aldehyds mit einem Molekül des Aethers zu einer Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$ vereinigt hatte:

	Berechnet	Gefunden
C	71.56	71.40 pCt.
H	6.42	6.46 -

Die Verbindung bildet ein dickflüssiges, hellgelblich gefärbtes und stark lichtbrechendes Oel von sehr schwachem, aber angenehmen Geruche. Im luftverdünnten Raume ist sie ganz ohne Zersetzung destillirbar; unter gewöhnlichem Drucke siedet sie bei 295—297°, hinterlässt dabei aber einen geringen schwarzen Rückstand [1]). Mit Brom vereinigt sie sich zu einem festen, bei 97° schmelzenden Dibromid $C_{13}H_{14}O.Br_2$, das in Chloroform, Benzol und Aether leicht, in Alkohol und Petroläther schwerer löslich ist und sich aus letzteren beim Erkalten der heiss bereiteten Lösungen in hübschen, feinen Prismen wieder abscheidet.

Der Benzaldehyd verhält sich also ganz wie der Acetaldehyd und daraus folgt mit Bestimmtheit, dass es die Aldehydreste sind, die in das Molekül des Acetessigäthers eintreten. Es bliebe also nur zu entscheiden, ob diese Reste mit der Methyl- oder mit der Methylengruppe des letzteren in Verbindung getreten sind. Im letzteren Falle

[1]) Die Zersetzung ist keine bedeutende, denn das Destillat erwies sich bei der Analyse *fast als ebenso* rein wie das unter vermindertem Drucke destillirte Produkt (gef. 70.98 pCt. C, 6.42 pCt. H).

müsste der Malonsäureäther, der gleichfalls eine mit zwei Carbonylgruppen verbundene Methylengruppe enthält, sich gegen Aldehyde ganz ebenso wie der Acetessigäther verhalten. Dies ist nun in der That der Fall; Benzaldehyd vereinigt sich bei Gegenwart von Salzsäure sehr leicht mit Malonsäureäther zu einer Verbindung, die die Elemente beider minus einen Moleküls Wasser enthält.

Condensation von Benzaldehyd und Malonsäureäther. Der äussere Verlauf der Reaktion ist ziemlich derselbe wie in den vorigen Fällen; das mit Salzsäure gesättigte Gemisch wird bei längerem Stehen sehr dickflüssig, färbt sich hellgelblich, scheidet aber keine wässrige Schicht ab, da der entstandene Aether mit rauchender Salzsäure in jedem Verhältniss mischbar ist; erst nachdem in schon angegebener Weise die absorbirte Salzsäure durch Durchsaugen eines schwachen Luftstroms im Vacuum entfernt worden war, trübte sich die Flüssigkeit und sonderte auf ihrer Oberfläche eine ziemlich beträchtliche Schicht wässriger Salzsäure ab. Als diese abgedunstet und die Flüssigkeit wieder ganz klar geworden war, wurde letztere im Vacuum destillirt, wobei (unter einem Drucke von 17 mm) ziemlich die ganze Menge zwischen 190—193° überging. Die Analyse ergab folgende, der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_4$ entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	67.74	67.77	67.60 pCt.
H	6.45	6.36	6.26 -

Da sich somit der Malonsäureäther gegen Aldehyde ganz wie der Acetessigäther verhält, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in allen drei Fällen die Aldehydreste in die mit den beiden Carbonylgruppen verbundene Methylengruppe eintreten. So entstehen Verbindungen, die am passendsten wohl als Acet-Aethylidenessigäther, Acet-Benzylidenessigäther und Benzylidenmalonsäureäther [1]) zu bezeichnen wären [2]) und deren Struktur sich durch folgende Formeln ausdrücken lässt:

1) $CH_3.CH$ / $CH_3.CO$ > $C.CO_2.C_2H_5$ 2) $C_6H_5.CH$ / $CH_3.CO$ > $C.CO_2.C_2H_5$

3) $C_6H_5.CH = C$ < $CO_2.C_2H_5$ / $CO_2.C_2H_5$

[1]) Die Benzylidenmalonsäure steht in sehr naher Beziehung zu dem von Conrad dargestellten Benzylmonochlormalonsäureäther und der daraus erhaltenen Benzyltartronsäure (vergl. diese Berichte XIII, 2160).

[2]) Die hier gewählte Bezeichnung scheint mir die geeignetste, da sie sowohl die genetischen Beziehungen dieser Körper wie auch ihre Constitution vollkommen klar und unzweideutig ausdrückt. Auch für die Condensationsprodukte der Aldehyde und Ketone dürfte sich diese Nomenklatur als die einfachste und naturgemässeste empfehlen; Crotonaldehyd, Mesityloxyd, Phoron und das in der fol-

Durch ein eingehenderes Studium der hier beschriebenen Körper hoffe ich bald weitere Stützen für diese Auffassung beibringen zu können; namentlich werde ich die Spaltungen der Acetessigätherderivate genauer untersuchen, um festzustellen, ob letztere unter Abspaltung von Kohlensäure condensirte Ketone vom Typus des Mesityloxyds, oder unter Abspaltung von Essigsäure Glieder der Croton- und Zimmtsäurereihe liefern. Auch auf das Nitromethan und seine Homologen, die sich in mancher Hinsicht so eng an den Acetessig- und Malonsäureäther anschliessen, möchte ich diese Condensationsversuche ausdehnen; bei analog verlaufender Reaktion würde man hier die Bildung von Nitrokohlenwasserstoffen der Aethylen- und Styrolenreihe zu erwarten haben.

---

72. L. Claisen und A. Claparède: Ueber Verbindungen des Acetons und Mesityloxyds mit Benzaldehyd und über die Constitution des Acetophorons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Leichtigkeit, mit der sich Benz- und Acetaldehyd unter Wasseraustritt mit Acetessig- und Malonsäureäther verbinden, veranlasste uns, auch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Gemische von Aldehyden und Ketonen näher zu untersuchen. Im einfachsten Falle, einem Gemenge von Aldehyd und Aceton, kann, falls überhaupt eine gemischte Condensation stattfindet, dieselbe entweder so verlaufen, dass der Aldehydrest in das Aceton eintritt und so ein Aethylidenaceton, das nächstniedere Homologe des Mesityloxyds, erzeugt wird; oder der Acetonrest greift in den Aldehyd ein und es entsteht ein Isopropylidenaldehyd, das nächsthöhere Homologe des Crotonaldehyds. Einfacher liegt die Sache für ein Gemisch von Aceton und Benzaldehyd, insofern hier nur der Benzylidenrest in das Aceton, nicht aber umgekehrt der Acetonrest in das Bittermandelöl eintreten kann. Mit diesem letzteren Falle haben wir uns zunächst

---

genden Abhandlung beschriebene Cinnamon würden dann als Aethylidenaldehyd, Isopropyliden-, Diisopropyliden- und Dibenzylidenaceton anzusprechen sein. Selbst für die einbasischen Säuren mit dichterer Kohlenstoffbindung scheint mir eine solche Benennung rationeller wie die bisher übliche. Bezeichnet man z. B. die verschiedenen Crotonsäuren, Zimmtsäuren u. s. w. als Aethyliden- und Benzylidenessigsäure, α-Methylen- und β-Methylenpropionsäure, so ist daraus die Constitution und namentlich die Stelle der dichteren Kohlenstoffbindung sofort ersichtlich; für die Zimmtsäure und ihre meist nach der Perkin'schen Reaktion dargestellten Homologen würde sich eine solche Bezeichnung ausserdem eng an die Bildungsweise dieser Säuren anschliessen.

beschäftigt und daran anschliessend auch das Verhalten der Condensationsprodukte des Acetons, des Mesityloxyds und des Phorons, gegen Benzaldehyd untersucht. Die gewonnenen Resultate lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass sich Aceton mit zwei Molekülen Benzaldehyd, *Mesityloxyd nur mit einem, Phoron garnicht mehr damit* verbindet. Die Schlüsse, die sich daraus für die Constitution des letztgenannten Körpers ergeben, haben wir am Schlusse unserer Mittheilung kurz angedeutet.

Condensation von Benzaldehyd und Aceton (Dibenzylidenaceton: $C_6H_5.CH=CH.CO.CH=CH.C_6H_5$).

Die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf ein solches Gemenge ist schon von Baeyer[1]) flüchtig untersucht worden. Nach ihm entsteht als Endprodukt ein gelbes, in Alkohol unlösliches Harz, als Zwischenprodukt ein ölförmiger, unzersetzt siedender und cumarinartig riechender Körper, der, wie er meint, das Methylketon der Zimmtsäure darstellt. Ob dieser Körper in der That mit dem später von Engler und Leist[2]) auf anderem Wege dargestellten Acetocinnamon identisch ist, lässt sich nach den erwähnten kurzen Angaben kaum entscheiden.

Zu ganz anderen Resultaten gelangten wir, als wir in ein gut abgekühltes Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd und Aceton Salzsäuregas einleiteten. Die Mischung wurde sehr dickflüssig, färbte sich erst hell-, später tiefdunkelroth und schied nach kurzem Stehen eine grosse Menge rothgefärbter Krystalle ab. Auf Zusatz von Wasser erstarrte die Masse fast vollständig, während zugleich die rothe Färbung verschwand und in ein lichteres Gelbbraun überging. Waschen mit etwas Alkohol und Aether und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Aether genügte, die in äusserst reichlicher Menge entstandene Verbindung in vollkommen reinem Zustande zu erhalten; die Analyse ergab folgende, der Formel $C_{17}H_{14}O$ entsprechende, Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	87.18	87.01	87.13	pCt.
H	5.98	6.00	6.03	-

Somit war, gegen unser Erwarten, nicht ein Mono- sondern ein Dibenzylidenaceton entstanden; dem entsprechend haben wir bei späteren Darstellungen das Verfahren dahin abgeändert, dass wir auf ein Molekül Aceton zwei Moleküle Benzaldehyd anwandten und dieses Gemenge in einer Kältemischung mit Salzsäuregas sättigten; die Bildung harziger Nebenprodukte lässt sich so fast ganz vermeiden und schon nach kurzem Stehen erstarrt das Ganze zu einer compakten,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 82.
[2]) Diese Berichte VI, 254.

roth gefärbten, blättrig-krystallinischen Masse, die in beschriebener Weise leicht gereinigt werden kann.

Das Dibenzylidenaceton[1]) krystallisirt — am schönsten aus der langsam verdunstenden ätherischen Lösung — in farblosen, oder schwach gelblichen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln und Blättchen. Es schmilzt bei 112°, ist leicht in Chloroform, viel schwerer in Aether, noch schwieriger in Alkohol löslich. In englischer Schwefelsäure löst es sich mit tieforangerother Farbe; mit rauchender Salzsäure übergossen, nehmen die Krystalle eine dunkelzinnoberrothe Färbung an, die auf Zusatz von Wasser allmählich wieder verschwindet. Auf der Bildung dieses unbeständigen Salzsäureadditionsproduktes beruht jedenfalls auch die prachtvolle Rothfärbung, die das Gemisch von Benzaldehyd und Aceton beim Sättigen mit Salzsäure annimmt.

Das von Baeyer beschriebene, flüssige Condensationsprodukt haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachtet, jedenfalls weil wir unter anderen Bedingungen als jener arbeiteten. Um zu sehen, ob vielleicht bei weniger langer Einwirkung die Reaktion bei der Bildung des Monobenzylidenacetons stehen bliebe, haben wir ein Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd und Aceton sofort nach dem Sättigen mit Salzsäure und noch bevor sich Krystalle ausgeschieden hatten, in Eiswasser gegossen; das mit Wasser gewaschene und dann über Chlorcalcium getrocknete Oel destillirte fast ganz um 180°, bestand also vorwiegend aus unverändertem Bittermandelöl; nur bei den letzten Tropfen hob sich das Thermometer rasch bis über 300°, wobei ein dickes, krystallinisch erstarrendes Oel überging, dass alle Eigenschaften der eben beschriebenen Verbindung zeigte. Für den kleinen Theil, der sich überhaupt condensirt hatte, war also die Reaktion direkt bis zur Bildung des Dibenzylidenderivates vorgeschritten.

Condensation von Benzaldehyd und Mesityloxyd (Benzyliden- Mesityloxyd oder Benzyliden-Isopropyliden-Aceton; $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CO-CH=CH.C_6H_5$).

Ein Gemenge gleicher Moleküle Benzaldehyd und Mesityloxyd absorbirt begierig Salzsäuregas und nimmt dabei gleichfalls eine prachtvoll dunkelrothe Farbe an. Da sich nach mehrtägigem Stehen nichts Festes abgeschieden hatte, wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und das getrocknete Oel im Vacuum destillirt. Unter einem

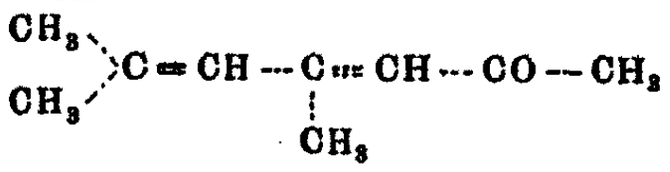
---

[1]) Seiner Formel nach müsste der Körper identisch sein mit dem Cinnamon, dem Keton der Zimmtsäure, dessen Darstellung aus zimmtsaurem Kalk Engler u. Leist (loc. cit.) vergeblich versucht haben. Da die Bildung des Körpers auf diesem Wege eine wesentliche Stütze für die oben angegebene Formel bieten würde, werden wir diesen Versuch wiederholen und sehen, ob sich vielleicht durch Destillation des Kalksalzes im Vacuum ein besseres Resultat erzielen lässt.

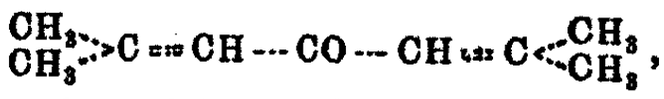
Drucke von 14 mm ging ziemlich die ganze Menge bis auf einen geringen Rückstand bei 178—179° über; das Destillat, ein hellgelbliches Oel von äusserst angenehmem, an Erdbeeren erinnernden Geruche, enthielt noch Spuren eines Salzsäureadditionsproduktes beigemengt, die nur durch mehrmaliges Rektificiren ganz beseitigt werden konnten. Die Analyse zeigte, dass sich ein Molekül Mesityloxyd unter Wasseraustritt zu einer Verbindung $C_{13}H_{14}O$ vereinigt hatte.

	Berechnet	Gefunden
C	83.87	83.91 pCt.
H	7.53	7.52 -

Das Mesityloxyd verhält sich also gegen Benzaldehyd anders wie das Aceton; unter sonst gleichen Bedingungen vereinigt sich letzteres mit zweien, ersteres nur mit einem Molekül Benzaldehyd. Daraus darf man wohl schliessen, dass nur in solche Methylgruppen, die direkt mit einer Carbonylgruppe verbunden sind, Benzyliden- oder überhaupt Aldehydreste einzutreten vermögen. Sofern diese Gesetzmässigkeit, für die wir später noch weitere Beweise beibringen werden, allgemein zutrifft, müsste das Phoron, falls ihm die Baeyer-Kekulé'sche Formel:



zukommt, sich ebenso wie das Mesityloxyd noch mit einem Molekül Benzaldehyd vereinigen können. Entspricht aber das Phoron der von dem Einen von uns[1]) aufgestellten und später aus anderen Gründen auch von Heintz[2]) für wahrscheinlicher erachteten symmetrischen Formel:



so muss ihm, da es keine mit Carbonyl direkt verbundene Methylgruppe mehr enthält, die Fähigkeit, sich noch weiter mit Benzaldehyd zu verbinden, abgehen. Letzteres ist nun in der That der Fall; leitet man in ein Gemisch von Phoron und Benzaldehyd Salzsäure, so wird diese zwar lebhaft absorbirt und das Produkt nimmt eine braunrothe Farbe an, unterwirft man aber das Oel nach mehrtägigem Stehen und nachdem man es gewaschen und getrocknet hat, der Destillation, so geht Alles bis auf einen verschwindenden Rückstand bei 180—200°, zwischen den Siedepunkten des Phorons und des Benzaldehyds, über. Phoron also verbindet sich nicht mehr mit letzterem und daraus geht, wie uns scheint, mit Bestimmtheit hervor, dass ihm die zweite der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 4.
[2]) Ebendaselbst 187, 253.

oben entwickelten Formeln zukommt, dass es als ein symmetrisches Keton, als Diisopropylidenaceton zu betrachten ist.

Wir werden diese Untersuchungen fortsetzen und zunächst feststellen, wie sich andere Aldehyde (Acetaldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol und Chloral) gegen Aceton und dessen Condensationsprodukte verhalten. Auch andere Ketone gedenken wir in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, namentlich das Acetophenon, das sich, wie wir bereits gefunden haben, mit Benzaldehyd sehr leicht zu einem prachtvoll krystallisirenden Monobenzylidenacetophenon verbindet.

Auf das Studium der gemischten Aldehydcondensationen dagegen haben wir verzichtet, nachdem wir aus dem vorletzten Hefte dieser Zeitschrift ersehen, dass bereits Schmidt[1]) mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt ist.

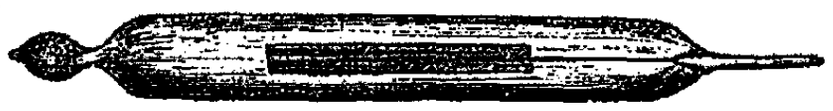
---

73. D. Tommasi: Ueber einen Apparat zur Illustrirung der Dissociation der Ammoniaksalze.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.]

Um die Dissociation des Ammoniaksalzes in einem Auditorium zu zeigen, bediene ich mich eines Apparates, welchen ich Dissocioskop nenne [2]).

Er besteht aus einem Glascylinder von 25—30 cm Länge und 3—4 cm Durchmesser, welcher auf beiden Seiten geschlossen ist, doch so, dass sich im Innern des Cylinders mit Hülfe eines Platindrathes ein Streifen Lacmuspapier aufgehängt befindet. Dieses ist zuvor mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in Wasser durchtränkt [3]).



Die Lösung des Salzes ist gewöhnlich etwas sauer, deshalb neutralisirt man sie durch einige Tropfen Ammoniak; indessen darf man hiervon nicht zu viel hinzufügen, da dies sonst späterhin die Reaktion beeinträchtigen würde.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2842.

[2]) Dasselbe ist von Hrn. Olverguiat in Paris angefertigt und wurde nach Einsenden seitens des Verfassers in der Sitzung durch Hrn. F. Tiemann mit seiner Wirkungsweise vorgeführt.

[3]) Derselbe Apparat kann auch zur Illustrirung der Zersetzung von anderen Ammoniaksalzen dienen, wenn man an Stelle von Salmiak die Verbindungen von Ammoniak mit Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure nimmt.

Die Auflösung des Ammoniumchlorids (rein) in destillirtem Wasser muss bei gewöhnlicher Temperatur und zwar bis zur vollständigen Sättigung stattfinden. Nach dem Herausnehmen des Lacmusstreifens aus der Salmiaklösung trocknet man ihn oberflächlich auf beiden Seiten durch Fliesspapier und führt ihn (während das Papier noch feucht ist) in den Glascylinder ein.

Um die Wirkung des Apparates zu zeigen, genügt es, ihn in einen Glascylinder zu tauchen, welcher siedendes Wasser enthält. Alsbald zersetzt sich das Ammoniumchlorid und das Lacmuspapier färbt sich roth. Taucht man darauf das Dissocioskop in kaltes Wasser, so vereinigt sich die kleine Menge des zuvor vertriebenen Ammoniaks von Neuem mit der Salzsäure und das Lacmuspapier wird wieder blau.

Es ist einleuchtend, dass man dieses Experiment so oft wiederholen kann, als man will, und stets dasselbe Resultat erhält.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber die Molekularwärme und die Molekularvolumina der seltenen Erden und ihrer Sulfate, von L. F. Nilson und Otto Pettersson (*Chem. News* 43, 17—19). Ist bereits enthalten in *diesen Berichten* XIII, 1459. Mylius.

Vorläufige Notiz über die Existenz von Eis und anderen festen Körpern bei Temperaturen, welche weit über ihrem gewöhnlichen Schmelzpunkt liegen, von Th. Carnelley (*Chem. News* 43, 19—21). Die hier vorliegende Originalmittheilung von Th. Carnelley ist die Wiedergabe eines Vortrags, welchen derselbe am 6. Januar 1881 vor der Royal Society of London gehalten hat. Die darin enthaltenen Mittheilungen sind im allgemeinen identisch mit dem, was bereits in dem Referat (*diese Berichte* XIII, 2406) enthalten ist, weichen aber in einigen Punkten nicht unwesentlich davon ab.

Die Beschreibung des Apparates stimmt etwa mit der am angeführten Orte gegebenen überein. Die dort erwähnte Glasflasche hat einen Inhalt von $\frac{3}{4}$ Liter und ist durch starken Kautschukschlauch mit dem Barometerrohr verbunden. Neu ist die Erwähnung einer mit Kältemischung gefüllten Blechflasche, welche das Barometerrohr umgiebt und an demselben auf und ab geschoben werden kann.

Der Zweck derselben geht aus der Abhandlung nicht klar hervor. Dieselbe kann ebenso wohl zur Abkühlung des im Barometerrohr liegenden Theils des Vacuums, als auch zum Gefrieren des eingeführten Wassers bestimmt sein [1]). Das Thermometer war bei dem hier geschilderten Versuch nicht, wie *(diese Berichte* XIII, 2407) mitgetheilt, in solcher Höhe angebracht, dass das aufgelassene Wasser die Kugel umgab, sondern diese befand sich ursprünglich etwa 1 Zoll über der Oberfläche des Eises. Letzteres wurde mit Hilfe der Flamme eines Bunsen'schen Brenners geschmolzen. „Als der grösste Theil des Eises geschmolzen war, wurde das Rohr fest mit der Hand umfasst, deren Hitze ausreichte, ein ziemlich heftiges Sieden hervorzubringen. Während des Siedens spritzte die Flüssigkeit an die Wand des Rohres und an die Kugel des Thermometers, wo sie zu einer festen Masse gefror. Dadurch wurde das Eis in mässig dünnen Schichten erhalten." Die Stelle, an welcher das so auf's neue gebildete Eis sich befand, wurde nun stark mit dem Gasbrenner erhitzt. „Das Eis, welches der Rohrwand anhaftete, schmolz anfangs oberflächlich, weil der Dampf, welcher sich an der Oberfläche des Eises in der Nähe des Glases entwickelte, eingeschlossen zwischen letzterem und der darüber befindlichen Eisschicht, nicht entweichen konnte und daher hinreichenden Druck hervorbrachte, um Schmelzung zu bewirken; sobald aber ein Luftloch gemacht war, hörte die Schmelzung auf, das Ganze blieb fest, und weder das Eis an der Rohrwand, noch das auf der Thermometerkugel konnte geschmolzen werden, so gross die angewendete Hitze auch war; das Eis verflüchtete sich völlig ohne zu schmelzen. Das Thermometer stieg auf Temperaturen, welche in verschiedenen Experimenten zwischen 120 und 180° variirten, wenn das Eis entweder ganz verflüchtigt oder von der Thermometerkugel abgefallen war." Während hier die Ansicht, dass das Eis selbst die der Thermometerangabe entsprechende Temperatur gehabt hat, nicht ausdrücklich ausgesprochen wird, wird im Anhang das auch schon *(diese Berichte* XIII, 2407) erwähnte Calorimeterexperiment beschrieben, bei welchem 185 g Wasser durch Auflösen von 1.3 g erhitzten Eises sich von 13.4° auf 13.6° erwärmten, woraus eine Temperatur von 122° für das Eis berechnet wird. — Endlich hebt der Verfasser hervor, dass zum Gelingen des Experiments ausser einer ausreichenden Grösse des Vacuums es nothwendig sei, dass das Eis nicht in zu grosser Masse, sondern in dünnen Lagen der Wärme ausgesetzt wird.

Das Experiment mit Quecksilberchlorid wird etwa so beschrieben, wie es Haas *(diese Berichte* XIII, 2203) thut, nur mit dem Unterschiede, dass in der Quecksilberchloridmasse (40 g) ein Thermometer

---

[1]) Zum Text der Abhandlung gehört offenbar eine Zeichnung, welche in de Chem. News nicht mit abgedruckt ist.

steckt, dessen Scala nicht ausreichte, um die weit über 300° steigende Temperatur des festbleibenden Quecksilberchlorids (dessen Schmelzpunkt bei 280° liegt) anzugeben. In einem zweiten Versuch war die Anordnung folgende: 40 g Quecksilberchlorid wurden in einer mit der Sprengel'schen Pumpe verbundenen Röhre bei eingestecktem Thermometer zum Sieden erhitzt, welches bei 303° stattfand. Während des Siedens wurde der Druck vermindert, wodurch der Siedepunkt fiel, bis er bei 420 mm Druck 275° betrug, bei welcher Temperatur das Quecksilberchlorid zu erstarren anfing, um bei 270° (dem Erstarrungspunkt des Quecksilberchlorids) ganz fest zu werden, während der Druck auf 376 mm gefallen war. Bei 350 mm Druck wurde die Pumpe ausser Thätigkeit gesetzt, der Druck von 350 mm aber erhalten, während fortwährend der Brenner sich unter der Salzmasse befand. „Das Salz stieg dann schnell auf Temperaturen über derjenigen, bei welcher ein Thermometer gebraucht werden konnte, aber nicht das geringste Zeichen von Schmelzung wurde sichtbar." „Das Quecksilberchlorid, welches unter dem gemeinsamen Einfluss von vermindertem Druck und starker Hitze im festen Zustande erhalten war, hatte ein eigenthümliches Aussehen, ganz verschieden von demjenigen, welches hervorgebracht wird, wenn die Substanz unter gewöhnlichen Umständen erkaltet. Es schien aus einer Masse perliger Blättchen (pearly leaflets) zu bestehen, welche fest um die Thermometerkugel gepackt waren." Mylius.

Ueber die Dampfdichte des Jods, von J. M. Crafts und F. Meyer (*Compt. rend.* 92, 39). Verfasser haben in ihrer früheren Abhandlung (*diese Berichte* XIII, 870) bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass die unregelmässige Ausdehnung des Joddampfes beim Erhitzen auf hohe Temperaturen, d. h. die Verminderung der Dampfdichte des Jods, dem sehr langsamen Zerfallen des Jodmoleküls J_2 in 2 Jodatome $2J_1$ zuzuschreiben sei, dass daher bei sehr hoher Temperatur die Dichte des Jods = 4.4 sein und alsdann die Ausdehnung des Gases bei weiterem Erhitzen regelmässig erfolgen müsse. Um dieser Vermuthung experimentelle Grundlage zu geben, haben sie die Dichte des Joddampfes unter vermindertem Druck, indem sie den Dampf mit Luft mischten, bis 1500° bestimmt (höhere Temperaturen anzuwenden, erlaubte ihr Porzellanrohr nicht), und haben gefunden, dass zwischen 350 und 700° die Dichte des Joddampfes auch bei vermindertem Druck constant, = 8.8 sei, dass oberhalb 700° eine um so raschere Verminderung der Dampfdichte eintritt, je geringer die Tension des Dampfes ist, um schliesslich bei mehr oder minder hoher Temperatur, je nach der mehr oder minder grossen Tension des Dampfes, constant und gleich 4.4 zu werden. Die Constanz tritt ein für Dampf von der Tension 0.1 Atm. bei ca. 1350°, von der Tension 0.2 Atm. bei ca. 1400°. Bei der Tension 0.3 Atm. fanden sie die

Dichte des Dampfes bei 1500° = 4.6 und bei der Tension 0.4 Atm. bei ca. 1450° = 4.9. Pinner.

Untersuchung gasförmiger Verbindungen und Studium einiger Eigenschaften derselben mit Hilfe des Spectoskrops, von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 92, 80). Vor Kurzem haben die Verfasser gezeigt, dass ozonisirter Sauerstoff bei genügender Dicke der Schicht im Spectralapparat eigenthümliche Absorptionsstreifen erzeugt und haben jetzt auch auf spectroskopischem Wege die Zersetzung des Ozons durch Hitze und die Wirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff untersucht. Die Absorptionsstreifen von aus reinem Sauerstoff bereitetem Ozon verschwinden langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell in der Rothgluth, ohne dass irgend ein neuer Streifen dabei sichtbar wird. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man ozonisirten Sauerstoff mit Stickstoff mischt und dann durch Hitze zersetzt; es wird also keine Spur von Untersalpetersäure, der einzigen in Rothgluth beständigen Stickstoffsauerstoffverbindung, gebildet. Wenn man hingegen ein völlig trockenes Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff ozonisirt, so beobachtet man bei Anwendung einer Gassäule von 2 m Länge ausser den breiten, für Ozon charakteristischen Absorptionsstreifen noch feine, sehr dunkle Linien in Roth, Orange und Grün. Weder Stickstoff, noch salpetrige Säure, noch Untersalpetersäure, noch Salpetersäureanhydrid zeigen unter dem Einfluss des elektrischen Stromes diese Linien. Lässt man das Gas, welches diese beiden Spectren zeigt, durch Wasser streichen, so bleibt nur das Ozonspectrum und das Wasser wird sauer. Ebenso verschwindet das zweite Spectrum schnell, wenn man ein feuchtes Gasgemenge ozonisirt. Erhitzt man das die beiden Spectra zeigende Gemenge zur Rothgluth, so erhält man das Spectrum der Untersalpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man die eigenthümliche Erscheinung, dass innerhalb 24—48 Stunden jenes zweite Spectrum völlig verschwindet, und dass dann erst das Spectrum der Untersalpetersäure allmählich zum Vorschein kommt, bis es nach einigen Tagen sein Maximum erreicht hat. Es muss demnach der das zweite Spectrum liefernde Körper sich so zersetzen, dass schliesslich Untersalpetersäure entsteht.

Nun hat Berthelot vor längerer Zeit bereits die Beobachtung gemacht, dass ein Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff unter dem Einfluss des elektrischen Stromes farblos wird, und Verfasser haben bei Wiederholung des Versuchs gefunden, dass hierbei der neue Körper, welcher die feinen Absorptionslinien liefert, entsteht. Sie nehmen daher an, dass die neue Verbindung analog der von Berthelot entdeckten Ueberschwefelsäure S_2O_7, eine Uebersalpetersäure oder vielmehr deren Anhydrid ist.

Zu dieser Abhandlung macht Berthelot (*Compt. rend.* 92, 82) die Bemerkung, dass er seine Beobachtung, dass die Untersalpetersäure, wenn sie gemengt mit Sauerstoff dem elektrischen Strom ausgesetzt wird, farblos wird, aber allmählich wieder die ursprüngliche Farbe annimmt, nicht veröffentlicht habe, weil er zu wenig Anhaltspunkte für die Charakterisirung der neuen Verbindung gehabt habe. Jedoch müsse letztere, die jedenfalls eine sauerstoffreichere Verbindung als die Untersalpetersäure sei, von dem in der Kälte so leicht krystallisirenden Salpetersäureanhydrid verschieden sein. Planer.

Anorganische Chemie.

Ueber Fluortellursalze von A. Högbom (*Bull. soc. chim.* 35, 60—62). Zur Darstellung von Fluortellursalzen wurde die Lösung von telluriger Säure und dem Hydrat resp. Carbonat eines Metalls in Fluorwasserstoffsäure über Schwefelsäure verdunstet: Die Salze des Gluciniums, Silbers, Zinks, Kupfers und Nickels gaben keine Fluortellursalze, die beiden letzteren einfache Fluoride. Bei Ueberschuss von Fluortellur erhielt man wasserhaltiges Fluortellur: $TeFl_4 + 4H_2O$. Das Amoniaksalz $(NH_4)Fl_5Te + H_2O$ bildet farblose Prismen, das Kaliumsalz KFl_5Te farblose lange Nadeln, das Baryumsalz $BaFl_{10}Te_2 + H_2O$ unregelmässige Blättchen; alle drei werden an der Luft trübe. Gabriel.

Ueber Wismuth und Wismuthverbindungen von M. Pattison Muir, G. Bernhard Hoffmeister und C. E. Robbs (*Chem. soc.* 1881, 21—32). Nachdem durch die Arbeiten von Arppe (*Pogg. Ann.* 64, 237) und Heintz (*ebenda* 63, 55 und 559) die Entstehung der höheren Oxyde des Wismuths noch nicht genügend aufgeklärt war und C. Schrader (*Liebigs Ann.* 121, 204) zwar die Darstellung des Oxydes Bi_2O_4 gelehrt, dagegen ebensowenig wie Heintz vermocht hatte, die sogenannte Wismuthsäure in reinem Zustande zu erhalten, nahm M. P. Muir das Studium dieser Körper wieder auf (*Jahresb.* 1876, 265; 1877, 281), indem er die Reindarstellung des Wismuthpentoxydes lehrte, die Formel Bi_2O_5 und einige Eigenschaften der Verbindung feststellte. Die vorliegende Arbeit schliesst sich ergänzend an die letzterwähnte an. Die von Arppe angegebene Methode zur Darstellung von Wismuthtetroxyd, — Kochen von Wismuthoxyd mit Kali und einem alkalischen Hypochlorit — liefert niemals eine reine Verbindung; dieselbe wird jedoch erhalten, wenn man Wismuthtrioxyd in einem grossen Ueberschusse von Kalilauge vom spec. Gewicht 1.35 suspendirt, die Lauge nahe dem Sieden erhält und Chlor durchleitet bis

der Niederschlag homogen und von dunkel chocoladerother Farbe erscheint. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser von Kali frei gewaschen, 12—16 Stunden mit verdünnter Salpetersäure (1 : 20) in Berührung gelassen, bis die Farbe in braungelb übergegangen ist, von Salpetersäure frei gewaschen und mit einer starken Lösung von Natrium- oder Calciumhypochlorit gekocht, bis er ein durchaus homogenes, schweres gelbbraunes Pulver darstellt. Dasselbe wird mit heissem Wasser von Chlor und Alkali befreit und 2—3 Stunden bei 180—200° C. getrocknet. Die Verbindung hat die Zusammensetzung Bi_2O_4. Zur Darstellung des reinen Pentoxydes wird das Trioxyd in grossem Ueberschusse einer Kalilauge von 1.37—1.38 spec. Gewicht suspendirt, die Lauge nahe zum Sieden gebracht und ein Chlorstrom durchgeleitet, bis der dunkelrothe Niederschlag homogen erscheint. Mit heissem Wasser wird das Kali entfernt und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction nachgewaschen, hiernach mit concentrirter Salpetersäure nur wenige Minuten gekocht — längere Einwirkung verursacht Zersetzung unter Sauerstoffentbindung — bis die Farbe deutlich scharlachroth geworden, rasch und wiederholt mit kochender verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit kaltem Wasser gewaschen. Der scharlachrothe Niederschlag wird bei 125° 3—4 Stunden getrocknet und hat sodann die Zusammensetzung Bi_2O_5. — Das Tetroxyd bildet ein Hydrat, $Bi_2O_4 . H_2O$ (Schraders orangegelber Körper), welches über Schwefelsäure und bei 100° beständig ist und bei 160° das Wasser abgiebt; es entsteht immer bei längerer Einwirkung von Salpetersäure auf das Pentoxyd. Das Hydrat $Bi_2O_4 . H_2O$ ist von M. P. Muir bereits früher beschrieben (*Jahresb.* 1877, 282). Das wasserfreie Tetroxyd nimmt bei mehrtägigem Stehen in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre bis 10.23 pCt. Wasser auf, ($Bi_2O_4 . 3H_2O$ erfordert 11.16 pCt.) erleidet aber dann Zersetzung unter Bildung von Trioxydhydrat. Das Pentoxyd wird bei der oben beschriebenen Darstellung als Monohydrat $Bi_2O_5 . H_2O$ erhalten; es verliert dieses Wasser bei 125° und nimmt es in feuchter Atmosphäre wieder auf; mit Ueberschuss von Wasser erleidet es Zersetzung zu $Bi_2O_3 . 2H_2O$; directes Sonnenlicht beschleunigt diesen Vorgang. Salpetersäure, nicht zu verdünnt, führt beim Kochen oder längerem Stehen $Bi_2O_5 . H_2O$ in $Bi_2O_4 . 2H_2O$ über; concentrirte Säure löst dieses Oxyd unter Sauerstoffentwicklung. Wismuthoxydul wird durch Erwärmen mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat unter Bildung von Manganat in ein Gemenge von Tetroxyd und Pentoxyd übergeführt; Wismuthtrioxyd wird unter gleichen Umständen fast gar nicht verändert. Die Verfasser studirten auch die Einwirkung von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sauerstoff und gewöhnlicher Luft auf die Wismuthoxyde bei Temperaturen bis zu 300°. Wesentlich neue Resultate wurden nicht gefunden und muss wegen der ausführlichst

verzeichneten Beobachtungen auf das Original verwiesen werden. In einer früher publicirten Untersuchung (*Jahresb.* 1877, 280) hatte M. P. Muir gezeigt, dass durch Einwirkung von Chlor auf Bi_2O_3: $BiCl_3$, durch Brom: das Oxybromid $(BiO)_{11}O_2Br_7$ gebildet werde. Die Verfasser fanden, dass bei Einwirkung des Chlors auf das Trioxyd $BiCl_3$ und eine sehr geringe Menge $Bi_3O_2Cl_3$ entstehen, auf das Pentoxyd ebenfalls $BiCl_3$ und etwas grössere Menge des Oxychlorides; Brom reagirte auf beide Oxyde unter Bildung von $BiBr_3$ und relativ grösseren Mengen des oben bezeichneten Oxybromides. Bei 20° C. sind die spec. Gewichte von Bi_2O_4 = 5.60; Bi_2O_5 = 5.10; $Bi_2O_4 . 2H_2O$ = 5.80; $Bi_2O_5 . H_2O$ = 5.75. Schertel.

Ueber die Halogenverbindungen des Wismuth von denselben (*Chem. societ.* 1881, 33—37). Eine Reihe Fluorverbindungen des Wismuth wurde dargestellt. Bei Einwirkung von wässriger Fluorwasserstoffsäure auf Wismuthoxyd und Eindampfen der Lösung erhält man eine krystallinische, zerfliessliche, grauweisse Salzmasse, welche in gelinder Wärme getrocknet einen der Formel $BiF_3 . 3HF$ entsprechenden Wismuthgehalt zeigt. Erhitzt man dieses Salz bis Fluorwasserstoffdämpfe sich nicht mehr entwickeln, so bleibt ein deutlich krystallinisches, graues, schweres Pulver BiF_3. Wird das zerfliessliche Salz mehrere Male mit Wasser ausgekocht, so entsteht ein schweres weisses Pulver BiOF. Bei Einwirkung von Flussäure auf Wismuthtrioxyd bleibt die grössere Menge ungelöst und zeigt nach völligem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $BiOF . 2HF$; wäscht man mit heissem Wasser, so bleibt BiOF; erstere Verbindung, im Platintiegel sehr stark erhitzt, soll krystallinisches Fluorwismuth geben. Wismuthfluorid BiF_3 soll in Wasser unlöslich sein und von demselben auch nicht verändert werden; $BiF_3 . 3HF$ wird von Wasser in $BiOF . 2HF$ umgewandelt. Die Verfasser versuchten ferner aus $BiBr_3$ und BiJ_3 eine Anzahl Verbindungen darzustellen, welche den von M. P. Muir aus Chlorwismuth erhaltenen Verbindungen (*Jahresb.* 1876, 264; 1877, 281 ff) entsprechen. Bezüglich dieser durchaus resultatlosen Versuche genügt es auf die Originalabhandlung zu verweisen. — Von folgenden Verbindungen wurden die specifischen Gewichte durch Wägen in Benzin bei 20° bestimmt: $BiBr_3$ = 5.4; BiOBr = 6.7; BiOCl = 7.2. Schertel.

Ueber borowolframsaures Natrium von D. Klein (*Bull. soc. chim.* 35, 12—16). Die Arbeit ist grösstentheils bereits in den *Comptes rendus* (vergl. *diese Berichte* XIV, 254) enthalten. Die Mutterlaugen des biboroduodeciwolframsauren Natriums geben mit Salzsäure eingedampft eine Abscheidung von Wolframsäure; das Filtrat davon liefert sehr lösliche derbe Octaëder; diese scheinen identisch mit einem Nebenprodukt der Darstellung von borodeciwolframsaurem Natrium (*diese Berichte* XIII, 1861), welches letztere in klino-

rhombischen Formen (nicht, wie angegeben war, in Octaëdern) krystallisirt.

Das früher (*diese Berichte* XIII, 1239) beschriebene borodeciwolframsaure Baryum erwies sich kaliumhaltig und scheint daher ein Doppelsalz zu sein.

Kalium- oder Natriumwolframatlösungen nehmen Molybdänsäure auf; beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich pulverige, seidenglänzende, leicht lösliche Massen ab, welche beide Säuren enthalten und über deren Natur später berichtet werden soll. Gabriel.

Beiträge zur Geschichte des Chlorkalks von G. Lunge (*Chem. News* 48, 1). Die Untersuchung erstreckte sich auf den Einfluss, welchen der Wassergehalt auf die Bildung des Chlorkalks hat, auf den Einfluss der Luft und der Kohlensäure auf denselben bei höherer Temperatur und auf das Verhalten des im Chlorkalk vorhandenen Wassers. Hierbei wurde nur der feste Chlorkalk berücksichtigt, über dessen Constitution die Ansichten weiter auseinander gehen, als über die des flüssigen. Die Angabe von Graham, dass trocknes Kalkhydrat kein Chlor absorbire, erwies sich als falsch. Selbst bei einem Ueberschuss von Aetzkalk, in welchem Falle das Kalkhydrat völlig trocken sein muss, wurde eine grosse Menge von Chlor absorbirt.

Den stärksten Chlorgehalt, nämlich 43.42 pCt., kann man mit völlig trocknem Chlor erhalten, unvollständig getrocknetes Gas wirkt weniger gut. Der Grad der Trockenheit aber, wie man ihn in Fabriken durch lange Röhrenleitungen erreicht, genügt immer noch zur Erzeugung eines Chlorkalks von 42 pCt.

Zur Darstellung des stärksten Chlorkalks soll die Gesammtfeuchtigkeit etwa 4 pCt. über das zur Hydratbildung des Kalkes nöthige Wasser betragen. Dieses muss bei Anwendung von trocknem Chlor im Kalk enthalten sein. Es ist nicht vortheilhaft, das Chlor durch warmes Wasser streichen zu lassen.

Feuchte Luft wirkt bei ungefähr 80° so auf den Chlorkalk, dass sich viel Sauerstoff entwickelt, alles Chlor bleibt als Chlorid und chlorsaures Salz zurück. In trockner Luft von etwa 100° entstehen dieselben Produkte, doch erfolgt zugleich eine direkte Spaltung der bleichenden Verbindung in Kalk und Chlor.

Trockne Kohlensäure hat auf trocknen Chlorkalk selbst bei höherer Temperatur nur eine geringe Einwirkung, aber über nicht getrockneten Chlorkalk geleitet oder bei Anwendung feuchter Kohlensäure treibt dieselbe bei 70° fast alles Chlor aus.

Hiernach kann keine Chlorkalkformel richtig sein, in welcher Chlorcalcium vorkommt, denn dieses giebt bei 70° im Kohlensäurestrom kein Chlor ab. Die Formeln von Gay Lussac, Kolb, Stahlschmidt u. s. w. (*diese Berichte* V, 983; VI, 1509; VII, 270;

VIII, 869) sind also unmöglich, während diejenige von Odling Cl---Ca---OCl an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Um das Verhalten des Wassers im Chlorkalk zu prüfen, wurde derselbe auf einem Schiffchen im Glasrohr in einem trocknen Luftstrom erhitzt. Man erhielt in starker Rothgluth auch ohne Schmelzen mit Soda (s. Stahlschmidt, *diese Berichte* VIII, 869) 20.97 pCt., bei einem im Laboratorium dargestellten 43.09procentigen Chlorkalk nur 17.03 pCt. Wasser. Die Austreibung desselben geht, ohne dass eine deutliche Unterbrechung bemerkt werden kann, vor sich, was Stahlschmidt's Ansicht, dass zwei Drittel als Hydratwasser, ein Drittel als Hydroxyl vorhanden sei, widerspricht.

Aus der Analyse eines Laboratoriumkalkes ist folgende Zusammensetzung berechnet:

$CaOCl_2$	88.08
$CaCO_3$	0.96
$CaCl_2$	0.45
$Ca(OH)_2$	6.74
H_2O durch die Differenz	3.77

Die geringe Menge Kalkhydrat dürfte keine Veranlassung geben, die Odling'sche Formel zu ändern. Der Umstand, dass Chlorkalk mit wenig Wasser unter Wärmeentwicklung anschwillt, wird durch den Uebergang von 2Cl---Ca---OCl in ClOCaOCl + $CaCl_2$ erklärlich. Das Aussehen des Kalkhydrates aber, welches beim Anrühren eines guten Chlorkalkes mit Wasser zurückbleibt, ist das eines frisch gefällten Niederschlages, wofür der Verfasser noch keine genügende Erklärung gefunden hat.

Will.

Organische Chemie.

Ueber die direkte Darstellung gechlorter und gebromter Produkte der Methylreihe, besonders des Chloroforms und Bromoforms von Alb. Dumoiseau (*Compt. rend.* 92, 42). Leitet man ein Gemenge von Chlor und Chlormethyl über auf 250—300° erhitzte Thierkohle, so findet eine leichte Chlorirung des Chlormethyls statt und man erhält, je nach den angewandten Mengenverhältnissen der beiden Gase, Methylenchlorid, Chloroform und Chlorkohlenstoff. Verfasser glaubt, dass man bei leichter Beschaffung von Chlormethyl diese Methode zur Darstellung von Chloroform im Grossen werde benutzen können. Genau in derselben Weise verläuft die Reaktion bei Anwendung eines Gemenges von Brom und Brommethyl. Ueberhaupt kann man nach den Beobachtungen des Verfassers auf diese Weise

eine grosse Anzahl von Substitutionsprodukten darstellen, wenn die entstandenen Verbindungen bei der Versuchstemperatur und unter den obwaltenden Bedingungen beständig sind. So liefert z. B. die Essigsäure mit Chlor und Brom bei Gegenwart von Kohle schon bei 300° nicht einfache Substitutionsprodukte, sondern Kohlensäure und substituirte Methylverbindungen, und gerade diese Reaktion giebt ein bequemes Mittel zur Darstellung von Bromoform an die Hand. Man lässt nämlich eine Mischung von 1 Theil Eisessig und 8 Theilen Brom in eine mit Kohle gefüllte und auf 280—300° erhitzte Röhre langsam eintropfen und sammelt die entstandenen Produkte, wodurch man in einigen Stunden 500 g einer Flüssigkeit erhält, die zu $\frac{4}{5}$ aus Bromoform besteht. Pleuer.

Einwirkung des Aethylendibromürs auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid von C. Friedel und M. Balsohn (*Bull. soc. chim.* 35, 52—54). Ein Gemisch von 3 Theilen Aethylendibromür, 15 Theilen Toluol und ca. 1 Theil Aluminiumchlorid wird so lange Bromwasserstoff entweicht, gelinde erwärmt, darnach mit Wasser versetzt und das aufschwimmende Oel abgehoben und fractionirt; nach Abscheidung des Toluols geht eine Portion bei 295—310°, noch höher gehen andere, zum Theil krystallisirende Substanzen über. Die Hauptmenge (35 g aus 50 g Aethylendibromür) siedet bei 294 bis 300°, ist ein bräunliches Oel und der Analyse zu Folge als Ditolyläthylen $C_2H_4.(C_6H_4.CH_3)_2$ aufzufassen; um seine Constitution zu erkennen, wurde es oxydirt wie folgt: 5 g des Kohlenwasserstoffs, 47 g Kaliumbichromat, 63 g Schwefelsäure und 190 g Wasser wurden 70 Stunden am Rückflusskühler erhizt; an Stelle des Oels schwamm nunmehr auf der Oberfläche eine weisse, feste Substanz, welche abfiltrirt, ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure als amorphes Pulver wieder abgeschieden, sich aus viel heissem Wasser umkrystallisiren liess (wobei ein Theil ungelöst blieb). Die Substanz stellt kleine Prismen dar, schmilzt über 300°, sublimirt, ohne Wasser abzugeben, in krystallinischen Massen, unter Hinterlassung geringer Mengen Kohle. (Der wasserunlösliche Rückstand sublimirt ohne vorangehende Schmelzung.) — Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Chlorbaryum eine geringe Fällung; die Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure wird durch Wasserzusatz gefällt. — Für beide Säuren ergab die Analyse die Formel $C_6H_4.(COOH)_2$, so dass offenbar ein Gemisch von Iso- und Terephtalsäure bei der Oxydation entstanden war, erstere vorherrschend. Nimmt man an, dass bei der Oxydation die beide Phenylkerne bindende Aethylengruppe mitten auseinander gespalten wird, so kann das vorliegende Ditolyläthylen entweder als einheitliches Produkt, der Formel (I) entsprechend, oder als ein Gemisch von Verbindungen der Constitution (I), (II) und (III) angesehen werden:

(I) $C_2H_4 . \begin{cases} C_6H_4 . CH_3(p) \\ C_6H_4 . CH_3(m) \end{cases}$

(II) $C_2H_4 . \begin{cases} C_6H_4 . CH_3(m) \\ C_6H_4 . CH_3(m) \end{cases}$

(III) $C_2H_4 . \begin{cases} C_6H_4 . CH_3(p) \\ C_6H_4 . CH_3(p) \end{cases}$

Gabriel.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylacetylen von C. Friedel und M. Balsohn (*Bull. soc. chim.* 35, 54—56). Für die Herstellung des Styroldibromürs empfiehlt sich Anwendung eines reinen, nicht blos durch den Siedepunkt controllirten Aethylbenzols, da man sonst kein reines, weisses Produkt erhält; das Verfahren ist folgendes: Man lässt zu siedend heissem Aethylbenzol, welches sich in einem langhalsigen, mit Abzugsrohr für die Gase versehenen Kolben befindet, Brom aus einem fein ausgezogenen Tropftrichter einfliessen mit der Vorsicht, dass man jedesmal das Verschwinden der Bromfärbung abwartet, ehe man eine neue, kleine Portion hinzufügt; die Reaktionswärme allein genügt für den weiteren Verlauf der Operation; darnach schüttelt man das Reaktionsprodukt zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit warmem Wasser und lässt erkalten, wobei eine fast weisse, harte Masse mit krystallinischem Bruch entsteht, welche für die folgenden Zwecke rein genug ist; aus 20 g Aethylbenzol und 60 g Brom wurden 48 g (statt 49 g) Styrodibromür erhalten; dies gab, mit alkoholischem Kali gekocht, 29 g (statt 33 g) Monochlorstyrol, welches mit demselben Reagens 7 Stunden in geschlossenen Röhren auf 130° erhitzt, darnach mit Wasser behandelt und destillirt 5 g (statt 14.5 g) Phenylacetylen (Siedepunkt 140—145°) neben einem brombaltigen Rückstand und Condensationsprodukten lieferte.

Phenylacetylen wird von concentrirter Schwefelsäure unter Erhitzung, Verkohlung und Bildung von schwefliger Säure zersetzt; wendet man dagegen eine mit dem halben oder drittel Volumen Wassers vermischte Schwefelsäure an, so löst sich der Kohlenwasserstoff nach einiger Zeit unter Erwärmung und Braunfärbung; nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, scheidet die Lösung eine Oelschicht ab, welche sich als Acetophenon (Benzoylmethyl) erwies (Siedepunkt 200°, Schmelzpunkt 16—17°), mithin durch Aufnahme von Wasser nach folgender Gleichung gebildet worden war:

$$C_6H_5 . C{\equiv}CH + H_2O = C_6H_5 . CO . CH_3.$$

Die etwa intermediär auftretenden Verbindungen, wie $C_6H_5 . C(OH) : CH_2$ oder $C_6H_5 . CH . CH . OH$ scheinen somit leichter Umwandlung in das isomere Keton fähig, wenn sie überhaupt existenzfähig sind; denn zur Zeit sind Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe an einem ungesättigten Kohlenstoffatom enthalten, nicht bekannt.

Gabriel.

Synthese einer neuen organischen Säure, der Benzoylpropionsäure von E. Bœcker (*Bull. soc. chim.* 35, 17). Bernsteinsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid wirken unter Salzsäureentwicklung langsam in der Kälte, heftig beim Erhitzen auf einander ein. Aus dem Reaktionsprodukt wird nach Zusatz von Wasser und Verjagen des überschüssigen Benzols die entstandene Säure entweder durch heisses Wasser als Aluminiumsalz oder aus der wässrigen Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure durch Ausziehen mit Aether die freie Säure gewonnen. Sie bildet perlmutterglänzende, in warmem Wasser, Alkohol, Benzol und Aether lösliche Krystalle, welche bei 116° C. schmelzen und darüber hinaus erhitzt in ein röthliches Produkt verwandelt werden. Sie entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + C_2H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_2H_4.COOH.$$

Das Baryumsalz $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$ bildet weisse, zu Warzen vereinte Nadeln, das Eisensalz stellt einen fleischfarbenen, voluminösen Niederschlag dar. Gabriel.

Einige Versuche mit Maltose von H. Yoshida (*Chem. News* 43, 29—31). Aus Amé, einem japanischen Extract aus Reiss, entsprechend unserm Malzextract, in welchem 45—75 pCt. Maltose vorhanden sind, wurde letztere auf bekannte Weise dargestellt. Das gewonnene Präparat besass ein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_j = 150.25$. Bei der Oxydation mit Fehling's Lösung wurden 5.81 Moleküle Kupferoxyd auf 1 Molekül Maltose verbraucht. (Hierzu vergleiche das Referat über die Arbeit von Soxhlet, *diese Berichte* XIII, 828). Nach der Methode von Pavy verbrauchte 1 Molekül Maltose, je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks, 5.38 bis 6.5 Moleküle Kupferoxyd, unter Anwendung von Ammoniaklösung mit Kalihydratzusatz 6.8. Gleichzeitig wurde constatirt, dass die Methode von Pavy (*diese Berichte* XIII, 1884) von einander sehr (um 20 pCt.) abweichende Resultate auch für Traubenzucker giebt, wenn nicht stets gleiche Mengen von Ammoniak zugegen sind. Noch grösser sind die Differenzen zwischen rein ammoniakalischer und kalihaltiger Kupferlösung.

Durch Einwirkung von Salpetersäure konnte aus Maltose Zuckersäure, mittelst Chlor in wässriger Lösung Gluconsäure gewonnen werden. — Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid, Eisessig und Maltose auf 110° C. und Fällen der alkoholischen Lösung durch Aether wurde ein Körper erhalten, dessen Analyse einigermassen auf Monacetylmaltose zu deuten schien. Mylius.

Zur Kenntniss der Maltose von E. Külz (*Pflügers Arch.* 24, 81—85). Zwei Analysen von Maltose, welche aus Glycogen durch Fermentwirkung gewonnen war (vergl. *diese Berichte* XII, 700, Musculus und v. Mering, über die Umwandlung von Stärke und Glycogen durch Diastas u. s. w.) führen für die Maltose zu der For-

mel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Das specifische Drehungsvermögen wurde zu + 148.4° gefunden, also übereinstimmend mit den für Maltose aus der Stärke durch Sullivan (+ 150°), E. Schulze (+ 149,5°) und Musculus und v. Mering (+ 149°) gefundenen Zahlen. Verfasser bestätigt die Beobachtung von Musculus und v. Mering, dass bei der Digestion grösserer Mengen von Stärke oder Glycogen mit gemischtem Speichel neben Achroodextrin und Maltose etwas Traubenzucker gebildet wird.

Preusse.

Physiologische Chemie.

Die Frauenmilch von P. Radenhausen (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 13—30). Bei 150 Frauenmilchproben schwankte das specifische Gewicht zwischen 1.026 bis 1.035; 70 pCt. der beobachteten Proben lagen zwischen 1.028 und 1.034. Das specifische Gewicht sinkt mit der zunehmenden Entleerung der Drüse, so dass man aus ein und derselben Drüse leicht Milchproben von 1.034 bis 1.028 ziehen kann; diese Unterschiede in der Dichte der Frauenmilch haben hauptsächlich ihren Grund in dem Fettgehalte, der zunimmt mit der fortschreitenden Entleerung der Drüse. Beim Schütteln mit Aether werden die Milchkügelchen aus der Frauenmilch zum grössten Theil aufgelöst, so dass die untere Flüssigkeit durchsichtig wird, während aus Kuhmilch die Fettkügelchen durch Aether bekanntlich erst nach Zusatz von Alkalien aufgelöst werden. Da die Grösse der Milchkügelchen sehr ungleich ist, kann durch Zählung derselben der Buttergehalt der Milch nicht ermittelt werden. Die Frauenmilch enthält nach Verfasser kein Caseïn, sondern nur ein Albumin mit geringen Beimengungen von Protalbstoffen (nach Danilewsky Zwischenprodukte bei der Peptonisation der Eiweisskörper) und Pepton, wie sich solche schon im Blute finden.

Baumann.

Ueber die Ausscheidung von unvollkommen oxydirtem Schwefel bei verschiedenen pathologischen Zuständen der Leber von Lepine und Flavard (*Compt. rend.* 91, 1074—1075). Ronalds, Voit, Schmiedeberg u. A. haben nachgewiesen, dass im Harn vom Menschen und mehreren Thieren verschiedene schwefelhaltige Körper vorkommen, welche den Schwefel nicht in Form von Schwefelsäure enthalten. Die durch Oxydation aus den letzteren gebildete Schwefelsäure beträgt bei normalem Harn weniger als 20 pCt. von der Gesammtmenge von Schwefelsäure, welche man erhält, wenn man den Harn mit Soda und Salpeter verascht. In vielen Fällen von Icterus beträgt die aus den genannten Verbindungen des Harns erzeugte

Schwefelsäure mehr als 25 pCt. und zuweilen mehr als 40 pCt. von der Gesammtmenge der Schwefelsäure; eine gewöhnlich geringere Zunahme des nicht vollständig oxydirten Schwefels im Harn wurde auch bei einigen Fällen von Lebercirrhose beobachtet. In Fällen, wo die Gallensecretion auf ein Minimum reducirt, der Abfluss aber ungehindert ist, scheint der nicht oxydirte Schwefel im Harn vermindert zu sein, während das Verhältniss der Schwefelsäure (aus Sulfaten und Aetherschwefelsäuren) zum Stickstoffgehalt des Harns zunimmt. Baumann.

Beiträge zur Lehre von künstlichem Diabetes von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 97, 114). Bernard, Eckard, Schiff u. A. haben gezeigt, dass nach Durchschneidung gewisser Nerven Zucker im Harn auftritt. Verfasser bestätigt diese Angaben und ausserdem die Beobachtungen von Pavy, Goltz und Nanege, dass nach Eingabe grösserer Mengen stärkerer Säuren (nach Verdünnung mit Wasser) ebenfalls Zucker im Harn erscheint. Das Auftreten desselben wurde nach Eingabe von Phosphorsäure etwas früher beobachtet, als von Goltz (*Centralblatt med. Wissensch.* 1867, No. 5). Frühere Versuche von Bock und Hofmann und vom Verfasser hatten ergeben, dass nach Injection von Kochsalzlösungen in das Blut Meliturie entsteht. Durch neue Versuche zeigt Verfasser, dass diese Wirkung nicht eintritt, wenn das Kochsalz in den Magen gebracht wird. Preusse.

Ueber die Natur des Zuckers in der todtenstarren Leber von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 24, 52—57). Verfasser bestätigt die Beobachtung von Musculus und v. Mering (*diese Berichte* XII, 700), dass die todtenstarre Hundeleber Traubenzucker enthält. Preusse.

Zum Verhalten des Glycogens in der Leber und den Muskeln nach dem Tode von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 24, 57—61). Glycogen lässt sich in Lebern noch Tage lang nach erfolgtem Tode in wägbaren Mengen nachweisen, mögen die Organe Thieren oder Menschen, Erwachsenen oder Neugeborenen angehören. Selbst bei einem Diabetiker wurde noch 34 Stunden nach dem Tode Glycogen in der Leber aufgefunden. Takács (*diese Berichte* XII, 699) hatte bei Kaninchen schon 30 Minuten nach dem Tode in der Leber kein Glycogen mehr auffinden können, vom Verfasser wurde dasselbe bei Fröschen noch 24 Stunden nach dem Tode, bei Hunden 30—75 Minuten, bei Kaninchen 1½ Stunden, bei Hühnern ¾ Stunden, beim Rind 1 Stunde und beim Schwein 2½ Stunden nach dem Tode aus der Leber dargestellt. Hiermit stimmt auch Nasse's Angabe (*Pflüger's Arch.* 15, 471), welcher in Kaninchenmuskeln noch nach 7 Stunden Glycogen fand. Verfasser führt den wechselnden Gehalt an Glycogen auf wechselnde Ernährungszustände des Muskels zurück. Preusse.

Kommt Glycogen in der ersten Anlage des Hühnchens vor? von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 24, 61—64). Durch die Beobachtungen von Bock und Hofmann (*Virchow's Arch.* 56, 201) ist es zweifelhaft geworden, ob das Glycogen bei der mikroskopischen Untersuchung sicher erkannt werden kann. Da die Angabe Claude Bernard's, dass das bebrütete Hühnerei Glycogen enthalte (*Compt. rend.* 75, 55) sich nur auf mikrochemischen Nachweis stützt, hat Verfasser die Embryonen aus 116 Eiern, die circa 60 Stunden lang bebrütet waren, untersucht; aus denselben wurden im Ganzen 0.01 g eines weissen Pulvers erhalten, das alle Reactionen des Glycogens zeigte. Dagegen konnte, entgegen der Angabe von A. Bernard, in der Cicatricula des frischen Hühnereis, bei Verarbeitung von 5000 Eiern, keine Spur von Glycogen nachgewiesen werden. Preusse.

Bildet der Muskel selbständig Glycogen? von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 24, 64—70). Es ist von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass der Muskel selbständig Glycogen bildet: 1) wegen des verschiedenen Verhaltens von Leber- und Muskel-Glycogen gegen Jod; 2) wegen des sicher constatirten Vorkommens von Glycogen bei Hühnerembryonen (s. oben); 3) wegen des Vorkommens von Glycogen in dem contractilen Protoplasma der Myxomyceten (Aethalium septicum. *Kühne, Lehrbuch der phys. Chemie, Leipzig* 1866, 344). Zu Versuchsobjecten dienten Winterfrösche, die in 3 Gruppen getheilt wurden. I. Gruppe normale, hungernde Frösche, II. Gruppe entleberte, hungernde Frösche, III. Gruppe entleberte Frösche, denen 0.5—1.0 g Traubenzucker *pro die* unter die Haut gespritzt wurde. Das Glycogen wurde aus der Muskulatur der Hinterextremitäten durch Auskochen mit Kalilauge dargestellt. Nach 7 Tagen enthielten die Muskeln folgende Mengen von Glycogen in Procenten:

	I.	II.	III.
a.	0.6684	0.6299	0.7977
b.	0.6223	0.6350	— .

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde der Glycogengehalt der Muskeln nach 4 Tagen untersucht; je 50 g Muskel enthielten:

I.	II.	III.
0.4606 g	0.5441 g	0.5571 g Glycogen.

Hieraus ergiebt sich, dass im Muskel unabhängig von der Leber Glycogen gebildet wird. Preusse.

Ueber eine Versuchsform Bernards, welche die Entstehung des Glycogens aus Eiweiss beweisen soll, von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 24, 70—81). Bernard hatte angegeben, dass Fliegenmaden, auf gekochtem Eiweiss gezüchtet, „ungeheure" Mengen von Glycogen enthalten *(Vorlesungen über den Diabetes und die thierische Zuckerbildung. Deutsch von Posner).* Verfasser erhielt aus 36 g Eiern

der Muscida vomitoria kein Glycogen. Die Maden aus 36 g Eiern, auf gekochtem Hühnereiweiss gezogen, gaben nur geringe Mengen unreinen Glycogens. Aus 239 g Maden, die sich auf Fleisch entwickelt hatten, wurde 0.42 g Glycogen gewonnen. Preusse.

Beiträge zur Lehre von der Glycogenbildung in der Leber, von E. Külz *(Pflüger's Arch.* **24,** 1—19). Wenn bei Diabetikern es gelingt, durch reine Fleischnahrung den Zucker aus dem Harn verschwinden zu machen, so findet man nach Darreichung von Kohlehydraten schon ½—1 Stunde später wieder Zucker im Harn; oder ist in der sogenannten schweren Form des Diabetes bei Fleischnahrung der Zucker im Harn auf die erreichbar geringste Menge zurückgeführt, so tritt nach v. Mering *(Deutsche Zeitschrift für praktische Medicin,* 1877 No. 18) schon 1 Stunde nach Eingabe von Kohlehydraten Vermehrung des Harnzuckers auf. Uebereinstimmend mit diesen Beobachtungen wird Steigerung des Leberglycogens nach Nahrungsaufnahme bei Thieren gefunden *(Wundt, Lehrbuch der Physiol. des Menschen,* 3. Aufl. S. 347; *Kühne, phys. Chem.* S. 95 u. 96.) Die Zeit des Auftretens des Glycogens ist nirgends bestimmt angegeben. Brücke sah Vermehrung innerhalb der ersten 12 Stunden nach der Fütterung *(Vorlesungen über die Physiol. des Menschen,* 1874, 1, 315); Dock (*Pflüger's Arch.* 5, 576) schon nach wenigen Stunden; Tscherinow *(Virchow's Arch.* 47, 117) nach 4 Stunden. Verfasser hat nun an Kaninchen, deren Lebern durch sechstägiges Hungern glycogenfrei gemacht waren, die Glycogenbildung nach Einführung von Kohlehydraten verfolgt und das Glycogen nach Brücke's Methode bestimmt. Eine lange Reihe von Versuchen zeigt, dass bei Eingabe von 25 bis 40 g syrupus simplex der Pharmacopoe in den Magen nach 4 Stunden die erste nachweisbare Glycogenmenge in der Leber auftritt, dass die grösste Masse nach 16—20 Stunden sich findet, und dass nach 24 Stunden die Menge des Glycogens wieder abnimmt. Bei Einführung geringerer Mengen des Syrups wird die Höhe der Glycogenbildung schon früher erreicht. Die Abnahme des Glycogens in der Leber geht parallel mit dem Verschwinden des Zuckers aus dem Darm. Nach Eingabe von Traubenzucker, Stärke, Milch tritt in der beschriebenen Regelmässigkeit keine Aenderung ein. Wird eine Rohrzuckerlösung direkt in's Blut eingeführt, so wird in der Leber ebenfalls Glycogen gefunden, die Bildung tritt aber schon früher ein als bei Eingabe in den Magen, und die höchste Steigerung der Glycogenbildung fällt ebenfalls früher. Letztere Versuche wurden nicht über 4 Stunden ausgedehnt. Preusse.

Ueber den Einfluss angestrengter Körperbewegung auf den Glycogengehalt der Leber von E. Külz (*Pflüger's Arch.* **24,** 41—46). Dass sich in der Muskulatur erwachsener Thiere Glycogen findet und dass es während der Ruhe sich in derselben anhäuft, ist

schon von Bernard (*Compt. rend.* XLVIII, 683) nachgewiesen und später von Mac Donnel (*Americ. journ. of the med. sc.* XLVI, 523) und (*Journ. of anat. and physiol.* II, 257), von Ogle (*St. George hospital reports* III, 149), O. Nasse (*Pflüger's Arch.* II, 97), S. Weiss (*Sitzungsber. d. Wien. Akad.* LXIV, Juliheft 1871) bestätigt worden. Chandelon (*Pflüger's Arch.* XIII, 626) sah Verminderung des Glycogen in der Muskulatur eines Gliedes, dessen Arterie unterbunden war. Um der Frage ob der Muskel selbständig Glycogen bildet, näher zu treten, untersuchte Verf. zunächst die Einwirkung grosser Körperanstrengungen auf den Glycogengehalt der Leber. Fünf Hunde wurden täglich 5—7 Stunden an einen belasteten Wagen gespannt gefahren; sie wurden mit gemischter Kost gefüttert, nur am letzten Versuchstage erhielten sie keine Nahrung. Unmittelbar nach der Fahrt wurden die Thiere getödtet und der Glycogengehalt der Leber, nach Brücke's Methode bestimmt, in vier Fällen spurweise, in einem Falle zu 0.8 g (Lebergewicht 240 g) gefunden. Preusse.

Ueber den Einfluss der Abkühlung auf den Glycogengehalt der Leber von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 24, 46—48). Werden regelmässig gefütterte Kaninchen durch minutenlanges Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt, und hernach stundenlang im kalten Raume aufbewahrt, so schwindet der Glycogengehalt der Leber ganz oder es tritt wenigstens eine erhebliche Verminderung desselben ein. Preusse.

Bewirkt Injection von kohlensaurem Natron in die Pfortader Schwund des Leberglycogens? von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 24, 48—52). In seinen Untersuchungen über den Diabetes mellitus (übersetzt von Langenbeck S. 63) sagt Pavy, dass das Leberglycogen nach Einspritzung von kohlensaurem Natron in die Pfortader völlig verschwinde. Külz konnte bei seinen Controllversuchen an Kaninchen, welchen er 12 bis 25 ccm einer 40 procentigen Lösung von kohlensaurem Natron in eine Mesenterialvene spritzte, in jedem Falle Glycogen in der Leber nachweisen (von 0.36 — 1.36 g). Bei einem mittelgrossen Hunde, dem 40 ccm derselben Lösung eingespritzt waren, fand er sogar 12 g Glycogen in der Leber. Auch nach Einführung des Salzes in den Magen in Mengen von 8—16 g für Kaninchen, und 16—20 g für Lapins, verschwand das Glycogen der Leber nicht. Es liess sich ferner ein Einfluss auf die Bildung des Glycogens nicht feststellen, wenn grössere Mengen einer 1—2 procentigen Lösung von kohlensaurem Natron in die Halsvene gespritzt wurden, oder nachdem Kaninchen, die 6 Tage gehungert hatten, neben 10—12 g Traubenzucker 10 g kohlensaures Natron in den Magen gebracht waren. Die Lebern enthielten in diesen Fällen bis zu 1.24 g Glycogen. Preusse.

Ueber den Glycogengehalt der Leber winterschlafender Murmelthiere und seine Bedeutung für die Abstammung des Glycogens von E. Külz (*Pflüger's Arch.* 24, 74—80).

Zu den Versuchen, die die folgende Tabelle wiedergiebt, dienten 4 Murmelthiere:

No.	Zeit der Tödtung	Körpergewicht zur Zeit der Tödtung	Glycogengehalt der Leber
I	19. Dec. 1877	1100 g	0.3796 g
II	19. Febr. 1878	1071 -	0.3333 -
III	4. Jan. -	3020 -	0.9909 -
IV	19. März -	2180 -	0.7545 -

Das in der Leber aufgefundene Glycogen betrachtet Verfasser als Rest von dem Glycogen, welches sich zu Beginn des Winterschlafes in der Leber der Thiere befand. Preusse.

Bemerkungen zu einer Arbeit Schtscherbakoff's von E. Külz (*Pflüger's Arch.* XXIV, 94 — 97). Bezugnehmend auf die Referate (*diese Berichte* III, 200) über eine Arbeit Schtscherbakoff's weist Verfasser darauf hin, dass Tichanowitsch im Jahre 1866 vier Modificationen des Glycogens angenommen hat, welche sich durch bedeutende Abweichungen im Drehungsvermögen von einander unterscheiden. Spätere Untersuchungen (*diese Berichte* XII, 700) haben diese Annahme als unrichtig erwiesen. Preusse.

Ueber das Drehungsvermögen des Glycogens von E. Külz (*Pflüger's Arch.* XXIV, 85—90). Die weit von einander abweichenden Zahlen, welche in der Literatur über das Drehungsvermögen des Glycogens verzeichnet sind (Meding giebt mehr als 200°, Luchsinger 127.27 — 140°, Finn 160 — 173°, Böhm und Hoffmann durchschnittlich 226,7° an, nach Hoppe-Seyler ist es etwa dreimal so stark als das des Traubenzuckers) veranlassten Verfasser zu einer Nachprüfung. Das Mittel aus 18 Beobachtungen, mit Glycogen von verschiedenster Abstammung, ergab das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = +211°$. Die Concentration der Lösung scheint keinen erheblichen Einfluss auf die Ablenkung zu haben. Stärkere Lösungen als von 0.6 pCt. bei 200 mm Röhrenlänge lassen sich überhaupt zu sicheren Bestimmungen nicht verwenden. Preusse.

Analytische Chemie.

Ueber die Anwendung von organischen Säuren zur Untersuchung von Mineralien von H. Carrington Bolton (*Chem. News* 43, 31—34, siehe *diese Berichte* XIII, 726).

Nachtrag zu einem jodometrischen Verfahren; von J. Pellieux und E. Allary (*Bull. soc. chim.* 35, 10—11). Soll nach der von Allary beschriebenen jodometrischen Methode (vgl. *diese Berichte* XII, 2378 f.[1]) eine Bestimmung des Jodes in der Varechasche, (also bei Gegenwart von Cyaniden, Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten) vorgenommen werden, so empfiehlt es sich, die Aschenprobe zuvor mit dem 3—4 fachen Gewicht Natronkalk eine halbe Stunde auf lichte Rothgluth zu erhitzen, und darauf mit Wasser zu extrahiren u. s. w. Die Calcination war genügend, wenn der wässrige Auszug nach Zusatz von Stärkelösung und Uebersättigung mit Salzsäure sofort Blaufärbung zeigt: letztere muss durch Zusatz einer verdünnten Sulfid- (nicht Sulfit- oder Hyposulfit-) lösung weggenommen werden, ehe man zur Titration mit Brom schreitet, doch bleibt bei Gegenwart von Eisen die Lösung schwach gelb gefärbt.

Von der zur Ausmessung des Jodes nunmehr zuzufügenden Bromatlösung wird die Menge, welche bis zum Eintreten der Blaufärbung verbraucht wird, nicht in Anrechnung gebracht. Gabriel.

Analysen von Meeralgen von E. Allary (*Bull. soc. chim.* 35, 11—12).

Art:		1000 k Asche aus Varech:	Löslicher Theil von 1000 k Asche:	Jod in 1000 k Varech:	Jod auf 1000 k Soda:
Digitatus Stenolobus	Neues Blatt	18752 k	582 k	1.224 k	22.952 k
	Unterer Theil des alten[2]) . .	16988	527	1.089	18.500
	Altes Blatt . .	16166	502	0.578	9.344
	Ganze Pflanze .	20095	765	0.606	12.177
Digitatus stenophyllus . . .		20255	714	0.996	20.174
Saccharinus		18906	711	0.448	8.470
Aloria		21080	700	0.108	2.277
Vesiculosus, Nodosus, Serratus, Siliquosus	goëmons noirs	16456	507	0.121	1.991
Loreus		16401	720	0.087	1.443
Bulbosus		21565	738	0.077	1.660

[1]) Diese Berichte XII, 2879, Zeile 12 und 18 v. o. muss es heissen: „und Eindampfen bis zur Trockniss ohne zu glühen“ statt „und Glühen des zur Trockene verdampften Rückstandes.

[2]) Zur Zeit, wo daselbst das neue Blatt hervorbricht.

Der Gehalt an Jod wechselt übrigens nicht blos mit der Art, sondern auch nach Herkunft der Pflanzen. Vorstehende Zahlen beziehen sich auf bretagnischen, frischen Varech. Man ersieht, dass die frischen Blätter reicher sind an Jod als die alten; letztere scheinen beim Abwelken einen Theil ihres Jodes an das Meerwasser zurückzugeben. Gabriel.

Ueber die Entdeckung und Bestimmung von Arsenik in organischer Substanz von R. H. Chittenden u. H. H. Donaldson. (*Chem. News* 43, 21—24.) Die Verfasser suchen, indem sie die Methode von Gautier (*diese Berichte* VIII, 1349) etwas modificiren, die Operationen möglichst zu vereinfachen, welche auf Zerstörung der organischen Substanz abzielen. Sie wenden gegen die in Deutschland gebräuchlichen Methoden ein, dass sie durch die dazu nothwendige grössere Zahl von Reagentien, von denen einige nicht einmal leicht im arsenfreien Zustand zu beschaffen sind und die Schwefelwasserstoffbehandlung unsicher namentlich in den Fällen werden, wenn es sich um Nachweisung und Bestimmung kleinster Mengen von Arsenik handelt. Sie beschreiben ihre Modification des Verfahrens von Gautier, mittelst welcher sie 0.003—0.005 g Arseniksäure quantitativ wiedergewinnen konnten, in folgender Weise: 100 g zerschnittenes Untersuchungsmaterial werden in einem 600 g fassenden Porcellancasserol mit 23 g concentrirter Salpetersäure angerührt und im Luftbad auf 150—160° erhitzt. Die Masse verdickt sich anfänglich und verflüssigt sich dann wieder. In diesem Zustand wird sie etwa 2 Stunden bei 180° erhitzt, bis sie, wieder dicker geworden, eine orangegelbe Farbe angenommen hat. Darauf werden 3 ccm reine Schwefelsäure durch Rühren mit einem Glasstab innig damit gemischt, wodurch sie schwarz und trocken kohlig, oder mehr pechartig wird. Sie wird nun abermals bei 180° einige Minuten erhalten, mit 8 ccm starker Salpetersäure allmählich innig gemischt und 15 Minuten auf 200° erhitzt. Der nun trockne, kohlige, salpetersäurefreie Rückstand wird, ohne dass man ihn zerreibt, durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser erschöpft, die vereinigten Auszüge zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und in den Apparat von Marsh übergeführt. Für letzteren wenden die Verfasser zum Einfüllen der Säure einen mit Glasbahn versehenen Tropftrichter an, um das Einlaufen der arsenhaltigen Säure langsam bewirken zu können, da sie, wie auch schon andre vor ihnen (vergl. z. B. Reichardt, *diese Berichte* XIII, 1888) gefunden haben, dass nur bei langsamer Wasserstoffentwicklung das Arsen quantitativ als Arsenwasserstoff entweicht und sie frühere Angaben bestätigen können, wonach ein schneller Strom von Arsenwasserstoff nicht vollständig durch Erhitzung des Leitungsrohres zersetzt wird. Den entwickelten Arsen-

wasserstoff leiten sie durch ein Chlorcalciumrohr und hierauf durch das Rohr von schwerschmelzbarem Glas, welches sie mit Drahtnetz umwickelt auf einem Gasöfchen in einer Ausdehnung von 20 cm erhitzen (siehe eine ähnliche Anordung bei Selmi, *diese Berichte* XII, 1699). Hinter der Erhitzungsstelle ist das Rohr ausgezogen, so dass man im Stande ist, einen kleinen Arsenspiegel in die Rohrverjüngung, einen grössern in den weiten Theil zu legen. Die erhaltenen Arsenspiegel schneiden sie aus dem Rohr heraus und wägen sie, wodurch es ihnen möglich wird, kleine Mengen von Arsenik von 0.002—0.005 g quantitativ zu bestimmen. (In Bezug auf Bestimmung noch kleinerer Mengen siehe Selmi, *diese Berichte* XII, 1699. Auch vergl. Gautier, *diese Berichte* VIII, 1351 und Reichardt, *diese Berichte* XIII, 1887.) Als Grenze der Nachweisbarkeit fanden die Verfasser $\frac{1}{1000}$ mg Arsenik. — Endlich wurde noch constatirt, dass Urin zur Arsennachweisung und quantitativen Bestimmung direkt in den Apparat von Marsh gebracht werden kann. (Vergl. *diese Berichte* XIII, 2094.)

Myllus.

Ueber eine neue Methode das Glycogen quantitativ zu bestimmen von E. Külz (*Pflüger's Archiv* 24, 90—94). Obwohl die quantitative Bestimmung des Glycogens nach Brücke's Methode die zuverlässigste ist, so hat sie doch wegen ihrer Langwierigkeit und Kostspieligkeit einige Uebelstände. Die indirekte Bestimmung nach Ueberführung des Glycogens durch Säuren in Traubenzucker giebt keine sicheren Resultate. Die colorimetrische Methode, Färbung durch Jodjodkaliumlösung, ist völlig unzuverlässig. Unter Zugrundelegung des specifischen Drehungsvermögens des Glycogens zu $+211^0$ und des Drehungsvermögens des Traubenzuckers zu $+56.4^0$ werden mit dem Circumpolarisationsapparat vergleichende Versuche angestellt, die abgelesenen Procente, auf Traubenzucker bezogen, durch 3.74 dividirt und so der Gehalt an Glycogen gefunden. Die auf diesem Wege ermittelten Glykogenmengen stimmen annähernd mit den durch direkte Bestimmung gefundenen Werthen und sind stets etwas kleiner als die letzteren.

Preusse.

Ueber den Sauerstoffgehalt natürlicher Wässer, verglichen mit ihrem Gehalte an organischer Substanz von Th. Weyl und X. Zeitler (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 10—12). Der Sauerstoff wurde nach Schützenberger (*diese Berichte* 5, 881) und Tiemann und Preusse (*diese Berichte* XII, 1768), die organischen Substanzen wurden nach Kubel's Verfahren bestimmt; die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Sauerstoff in ccm. pro Liter Wasser (Reducirter Werth)	4.42	3.49	3.34	3.28	3.18	2.49	2.14
Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100000 Theilen Wasser waren erforderlich	0	2.29	0.39	0.26	1.18	0.92	3.42

Es ergiebt sich somit kein constantes Verhältniss zwischen dem Gehalte an Sauerstoff und organischen Bestandtheilen im Wasser. Auch in einem und demselben Wasser wurde im Sommer der Sauerstoffgehalt sehr ungleich (von 1.97 bis 3.91 ccm Sauerstoff im Liter Wasser) gefunden. Bamann.

Aräometrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch von F. Soxhlet (*Repert. anal. Chem.* 1881, 22—26). Von den vielen bisher in Vorschlag gebrachten Methoden für die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch hat sich bis jetzt nur die Gewichtsanalyse als brauchbar erwiesen, da selbst die von Tollens und Schmidt verbesserte Lactobutyrometerprobe über 0.3—0.56 pCt. Fettgehalt in Zweifel lässt. Die Gewichtsanalyse aber ist zu umständlich, um von anderen als den geschulten Händen der Chemiker gehandhabt zu werden. Deshalb hofft der Verfasser durch nachstehende Methode, welche nicht umständlicher als die Lactobutyrometerprobe und ebenso genau ist wie die Gewichtsanalyse, eine Lücke auszufüllen.

200cc 17.5° warmer Milch werden mit 10cc Kalilauge von 1.26 specifischem Gewicht und 60cc alkoholfreien, wassergesättigten Aethers von 17.5° C. in einer Flasche von 300cc Inhalt ½ Minute heftig und während die Flasche in Wasser von 17—18° Temperatur ½ Stunde lang erhalten wird, von ½ zu ½ Minute sanft geschüttelt. Nach stattgehabter Ruhe von ½ Stunde (in Ausnahmefällen bis 2 Stunden), während welcher die Flasche zweckmässig horizontal gelegt und sanft gedreht wird, hat sich so viel ätherische Fettlösung auf der Oberfläche gesammelt, dass man deren Volumgewicht bestimmen kann, um aus diesem auf den Fettgehalt der Milch zu schliessen. Um dies bei genau bestimmter Temperatur und ohne Verlust von Aether ausführen zu können, wird auf die Schüttelflasche ein Kork mit spritzflaschenartig angeordneten Röhren so gesetzt, dass durch Luftdruck die klar gewordene Aetherschicht abgehoben werden kann. Zu ihrer Aufnahme ist ein unten ausgezogenes, durch Gummischlauch mit dem Steigrohr der genannten Spritzflascheneinrichtung verbundenes Glasrohr bereit, in dem sich durch drei am Boden befindliche Spitzen vor dem Festkeilen im ausgezogenen Theil bewahrt, ein mit Thermometer versehenes Aräometer befindet. Dieses Glasrohr ist von einem gläsernen Kühler in der Form eines Liebig'schen Kühlers umgeben, welcher

mit Wasser von 17.5° (16—18°) gefüllt und so befestigt ist, dass er sammt seinem Inhalt (behufs späterer Entleerung) in horizontale Lage gebracht werden kann. Durch Luftcompression wird nun aus der Schüttelflasche von der klaren Aetherlösung zu dem Rohr, in welchem sich das Aräometer befindet, so viel hinauf gepresst, dass letzteres zum Schwimmen kommt, durch Schliessen des Quetschhahns an dem verbindenden Gummischlauch das Zurücksinken verhindert, am Thermometer der schwimmenden Spindel die Temperatur auf $\frac{1}{10}^0$ und an der von 66 bis 43 in ganze und halbe Grade (entsprechend dem Volumgewicht 0.766—0.743) getheilten Spindelscala das Volumgewicht abgelesen, während zur Vermeidung der Verdunstung das die Spindel enthaltende Glasrohr durch einen Kork geschlossen ist. Die dem abgelesenen Volumgewicht entsprechenden Gehalte sind unmittelbar der nebenstehenden Tabelle zu entnehmen, wenn die Temperatur der Fettlösung genau 17.5° war, andernfalls hat man in der Weise eine Reduktion vorzunehmen, dass man für jeden $\frac{1}{10}$ Grad über oder unter 17.5° von dem abgelesenen Volumgewicht 0.0001 ($\frac{1}{10}$ Grad der Scala) abzieht oder zu demselben addirt.

Ueber die neue Methode von F. Soxhlet zur Fettbestimmung in der Milch, und das Lactobutyrometer von Marchand-Salleron von O. Dietzsch (*Repert. anal. Chem.* 1881, 33). Der Verfasser hält den Apparat von Soxhlet (siehe das vorstehende Referat) für zu theuer und für den Nichtchemiker für zu schwierig zu handhaben. Die von Soxhlet gerügten Differenzen bei der Benutzung des Lactobutyrometers nach der von Tollens und Schmidt verbesserten Methode rühren nach Dietzsch von der Schwierigkeit her, in dem kleinen Blechcylinder des Lactobutyrometers die erforderliche Temperatur von 38° constant zu erhalten. Sorgt man durch Anwendung grösserer geeignet construirter Wasserbäder für Erhaltung der vorgeschriebenen Temperatur, so sind die Angaben der Lactobutyrometerprobe von denjenigen des Soxhlet'schen Heberapparats nur um höchstens 0.1 pCt. verschieden. Mylius.

Das Alkoholacetometer, ein Instrument zur Bestimmung des Alkohols im Essig, und über die Controle in den Essigstuben von F. Salomon (*Repert. anal. Chem.* 1881, 18—22). Das Alkoholacetometer ist ein empfindliches Aräometer, mit welchem das Volumgewicht einer Flüssigkeit von 0.9800—1.020 bestimmt werden kann. Es dient zur Ermittlung des Volumgewichtes des alkoholhaltigen Essigs, um im Laufe der Essigfabrikation dessen Alkoholgehalt bestimmen zu können. Zu dem Zwecke genügt es, durch Titration den Essiggehalt zu bestimmen, das diesem Gehalt entsprechende Volumgewicht einer reinen Essigflüssigkeit aus einer Tabelle abzulesen, und von der Summe des gefundenen Volumgewichts der Alkoholessigmischung + 1 abzuziehen. Der Rest ist das Volumgewicht, welches der Alkohol

Tabelle

angebend den Fettgehalt der Milch in Gewichtsprocenten nach dem spec. Gewichte der Aetherfettlösung bei 17.5° C. [1]).

Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.
43	2.07	**47**	2.52	**51**	3.00	**55**	3.49	**59**	4.03	**63**	4.63
43.1	2.08	47.1	2.54	51.1	3.01	55.1	3.51	59.1	4.04	63.1	4.64
43.2	2.09	47.2	2.55	51.2	3.03	55.2	3.52	59.2	4.06	63.2	4.66
43.3	2.10	47.3	2.56	51.3	3.04	55.3	3.53	59.3	4.07	63.3	4.67
43.4	2.11	47.4	2.57	51.4	3.05	55.4	3.55	59.4	4.09	63.4	4.69
43.5	2.12	47.5	2.58	51.5	3.06	55.5	3.56	59.5	4.11	63.5	4.70
43.6	2.13	47.6	2.60	51.6	3.08	55.6	3.57	59.6	4.12	63.6	4.71
43.7	2.14	47.7	2.61	51.7	3.09	55.7	3.59	59.7	4.14	63.7	4.73
43.8	2.16	47.8	2.62	51.8	3.10	55.8	3.60	59.8	4.15	63.8	4.75
43.9	2.17	47.9	2.63	51.9	3.11	55.9	3.61	59.9	4.16	63.9	4.77
44	2.18	**48**	2.64	**52**	3.12	**56**	3.63	**60**	4.18	**64**	4.79
44.1	2.19	48.1	2.66	52.1	3.14	56.1	3.64	60.1	4.19	64.1	4.80
44.2	2.20	48.2	2.67	52.2	3.15	56.2	3.65	60.2	4.20	64.2	4.82
44.3	2.22	48.3	2.68	52.3	3.16	56.3	3.67	60.3	4.21	64.3	4.84
44.4	2.23	48.4	2.70	52.4	3.17	56.4	3.68	60.4	4.23	64.4	4.85
44.5	2.24	48.5	2.71	52.5	3.18	56.5	3.69	60.5	4.24	64.5	4.87
44.6	2.25	48.6	2.72	52.6	3.20	56.6	3.71	60.6	4.26	64.6	4.88
44.7	2.26	48.7	2.73	52.7	3.21	56.7	3.72	60.7	4.27	64.7	4.90
44.8	2.27	48.8	2.74	52.8	3.22	56.8	3.73	60.8	4.29	64.8	4.92
44.9	2.28	48.9	2.75	52.9	3.23	56.9	3.74	60.9	4.30	64.9	4.93
45	2.30	**49**	2.76	**53**	3.25	**57**	3.75	**61**	4.32	**65**	4.95
45.1	2.31	49.1	2.77	53.1	3.26	57.1	3.76	61.1	4.33	65.1	4.97
45.2	2.32	49.2	2.78	53.2	3.27	57.2	3.78	61.2	4.35	65.2	4.98
45.3	2.33	49.3	2.79	53.3	3.28	57.3	3.80	61.3	4.36	65.3	5.00
45.4	2.34	49.4	2.80	53.4	3.29	57.4	3.81	61.4	4.37	65.4	5.02
45.5	2.35	49.5	2.81	53.5	3.30	57.5	3.82	61.5	4.39	65.5	5.04
45.6	2.36	49.6	2.83	53.6	3.31	57.6	3.84	61.6	4.40	65.6	5.05
45.7	2.37	49.7	2.84	53.7	3.33	57 7	3.85	61.7	4.42	65.7	5.07
45.8	2.38	49.8	2.86	53.8	3.34	57.8	3.87	61.8	4.44	65.8	5.09
45.9	2.39	49.9	2.87	53.9	3.35	57.9	3.88	61.9	4.46	65.9	5.11
46	2.40	**50**	2.88	**54**	3.37	**58**	3.90	**62**	4.47	**66**	5.12
46.1	2.42	50.1	2.90	54.1	3.38	58.1	3.91	62.1	4.48		
46.2	2.43	50.2	2.91	54.2	3.39	58.2	3.92	62.2	4.50		
46.3	2.44	50.3	2.92	54.3	3.40	58.3	3.93	62.3	4.52		
46.4	2.45	50.4	2.93	54.4	3.41	58.4	3 95	62.4	4.53		
46.5	2.46	50.5	2.94	54.5	3.43	58.5	3.96	62.5	4.55		
46.6	2.47	50.6	2.96	54.6	3.45	58.6	3.98	62.6	4.56		
46.7	2.49	50.7	2.97	54.7	3.46	58 7	3.99	62.7	4.58		
46.8	2.50	50.8	2.98	54.8	3.47	58.8	4.01	62.8	4.59		
49,9	2.51	50.9	2.99	54.9	3.48	58.9	4.02	62.9	4.61		

Mylius.

[1]) Anstatt der vollständigen Zahlen für das spec. Gewicht sind entsprechend den Angaben der Spindel-Scala nur die 2., 3. und 4. Decimalstelle hier angeführt, und entspricht z. B. die Zahl 48.0 dem spec. Gewicht 0.7480.

bei Abwesenheit der Essigsäure haben würde. Der ihm entsprechende Alkoholgehalt in der Tabelle von Fownes ist daher der Procentgehalt des unfertigen Essigs an Alkohol. Die Resultate stimmen bis zu 12 pCt. Alkoholgehalt mit der Wahrheit überein. Myllus.

Analysen der Kaiserquelle und der Schwefelquelle zu Oldesloe von C. Himly (*Repert. anal. Chem.* 1881, 17—18).

	I. Kaiserquelle	II. Schwefelquelle
Temperatur bei 11° Lufttemperatur	10.50 °	9.50 °
Specifisches Gewicht bei 12° . . .	1.018	1.010
Ein Liter Wasser enthält Chlornatrium	22.1854	12.0453
Schwefelsauren Kalk	0.6562	0.3133
Kohlensauren Kalk	0.1801	0.2150
Kohlensaure Magnesia	0.0154	0.1234
Kohlensaures Eisenoxydul	0.0022	0.0032
Chlormagnesium	0.2482	0.2737
Organische Bestandtheile	0.0333	0.0334
Summa	23.3208	13.0073.
Freie und halbgebundene Kohlensäure bei 0° und 760mm Druck	51.03cc	105.6cc
Schwefelwasserstoff		16.64cc.

Myllus.

Die Entdeckung von Stärke und Dextrin von S. U. Pickering (*Chem. News* 42, 311). Eine mit Jod blau gefärbte Stärkelösung entfärbt sich beim Erhitzen und erhält ihre Farbe wieder beim Erkalten. Letztere Erscheinung tritt jedoch bei einer niederen Temperatur ein als das Verschwinden der Farbe beim Erhitzen. Setzt man eine durch Jod gebläute Stärkelösung in einem offenen Becherglas gleichzeitig mit einer gleich starken stärkefreien Jodlösung der Luft aus, so verschwindet das Jod weit früher aus der reinen Jodlösung als aus der mit Stärke versetzten. Gleichzeitig kann man beobachten, dass nicht nur das Jod durch die Stärke zurückgehalten, sondern die letztere auch durch das Jod conservirt wird, da Stärkelösung ohne Jodzusatz sich bald genug zersetzt. Dextrin verhält sich insofern der Stärke ähnlich, als auch bei ihm die Braunfärbung durch Jod beim Erhitzen verschwindet, um beim Erkalten wiederzukehren. Allein während die Farbe der Jodstärke sogleich nach dem ersten Jodzusatz zur Stärkelösung erscheint, verschwinden in der Dextrinlösung die ersten Tropfen der Jodlösung ohne eine Färbung zu bewirken. Auch ist die Färbung des Dextrins weniger beständig als die der Stärke. Auf diese Eigenschaften der Stärke und des Dextrins gestützt, kann man sehr kleine Mengen Stärke noch in Dextrin nachweisen. Zu dem Zweck setzt man der Lösung des Dextrins das Jod

in kleinsten Mengen portionsweise zu. Im Falle der Anwesenheit von Stärke tritt dann zuerst das Blau der Jodstärke, bei vermehrtem Jodzusatz allgemach in violett, purpur, rothbraun und braun übergehend auf. Lässt man die braun gefärbte Lösung stehen, so verschwindet zuerst das Braun des Dextrins, um allgemach dem zurückbleibenden Blau der Stärke zu weichen. Aehnlich verhält sich die mit Jod gefärbte Dextrinstärkelösung beim Erhitzen. Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass die Beobachtung von Knab (*Chem. Centralbl.* 1872, 492) an gemischten Lösungen von Stärke und Dextrin, in welchen nach ihm die Stärke unter dem Einfluss von Dextrin in letzteres übergehen soll, sich einfacher erklären lässt durch die Annahme, dass die Stärke neben dem Dextrin ihrer schon bekannten freiwilligen Zersetzung unterlegen ist, während das Dextrin unverändert zurückblieb. — Die Existenz verschiedener Dextrinarten bezweifelt der Verfasser, indem er annimmt, dass die abweichenden Färbungen, durch welche die aufgestellten Dextrinvarietäten charakterisirt sind durch Verunreinigung des Dextrins mit Stärke hervorgerufen werden. (Hierzu vergleiche F. Musculus und A. Meyer, *diese Ber.* XIII, 2239.)

Mylius.

Die Bestimmung des Nitroglyceringehalts im Dynamit von W. Hempel (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 82). Wie Ador und Sauer (*Zeitschr. anal. Chem.* 17, 153) gezeigt haben, liefert von den bis jetzt für die Bestimmung des Stickstoffs im Nitroglycerin vorgeschlagenen Methoden nur die Elementaranalyse gute Resultate. Sehr gut lässt sich nun die von Watt und Lunge (*diese Ber.* XI, 436) für Stickstoffbestimmung in der Nitrose angegebene Methode mittelst Schwefelsäure und Quecksilber, wobei der Stickstoff aus dem Volum des resultirenden Stickoxyds berechnet wird für die Analyse des Nitroglycerins verwenden. Die Schwierigkeiten, welche sich beim Einbringen des Dynamits in Lunge's Nitrometer bieten, und der Umstand, dass es zweckmässig ist nur möglichst wenig Schwefelsäure in Anwendung zu bringen, haben den Verfasser veranlasst, einen besonderen Apparat zu construiren (der bei O. Leuner, Mechanikus am Polytechnikum in Dresden, käuflich ist) mittelst dessen in einer halben Stunde eine Bestimmung vollständig durchgeführt werden kann. Man nimmt auf 0.35 g Substanz etwa 5 ccm Schwefelsäure. Die Methode ist für alle Salpetersäureester (Schiessbaumwolle, Celluloid u. s. w.) zu verwenden.

Will.

Zymometer, von Zincholle (*Bull. soc. chim.* 35, 35—60). Der durch eine Zeichnung erläuterte Apparat soll den Verlauf einer Gährung zur Anschauung bringen und die Kraft resp. den Werth einer Hefe bestimmen: dies wird durch Messung der in der Zeiteinheit während der Gährung entwickelten Kohlensäure erreicht. Von dem mit Hefe versetzten Inhalt des Gährbottichs werden 3 L in einen mit Ab-

leitungsrohr versehenen Kolben gethan und dieser unter den Spiegel der Flüssigkeit im Gährbottich untergetaucht, damit Probe und Hauptmenge stets unter gleichen Bedingungen sich befinden. (Soll eine Hefe geprüft werden, so bringt man die abgewogene Menge derselben mit 80 g Zucker und 1000 g Wasser in den Kolben und senkt ihn unter Wasser von 15°: nach höchstens 6 Stunden ist der Versuch beendet.) — Das Ableitungsrohr des Kolbens ragt aus dem Bottich empor und steht in Verbindung mit dem oberen Ende des einen Schenkels eines aufrecht stehenden U-Rohrs, welches zum Theil mit Oel gefüllt ist: auf dem Niveau des Oels im anderen Schenkel schwimmt eine hohle Glaskugel an einem Faden, welcher um eine Rolle geschlungen, die Niveauveränderung auf einen Zeiger überträgt; das Ende des Fadens führt einen Schreibstift, welcher eine vertikale, mit Papier überzogene, durch ein Uhrwerk gleichmässig sich drehende Walze berührt, so dass die Geschwindigkeit der Niveauänderung aus dem Verlauf der entstehenden offenen Curve ersichtlich wird. Versieht man den Apparat mit einer feinen Oeffnung, durch welche gewisse, durch den Versuch zu ermittelnde Mengen Kohlensäure in der Zeiteinheit entweichen können, so erhält man eine geschlossene Curve, die sich durch mathematisches Calcül in die entsprechende offene verwandeln lässt. — Die Curven repräsentiren die Menge der Kohlensäure und die Geschwindigkeit ihrer Entwickelung, somit den Verlauf der Gährung (resp. Stärke der Hefe). Die Geschwindigkeit der Gährung ändert sich im umgekehrten Verhältniss zum Quadrat des Hefengewichts: das Maximum ist dem Gewicht proportional. Die vom Ansetzen der Hefenmischung bis zum Beginn der Gährung verstreichende Zeit ist umgekehrt proportional dem Werth $(p^2 + 1)$, wenn p das Gewicht der Hefe bedeutet. Gabriel.

Eine neue Methode für die Untersuchung des Kaffees von F. M. Rimmington (*Pharmac. Journ. trans.* 1881, 529 und *Analyst.* 1881, 2). Wenn man gemahlenen gebrannten Kaffee, welcher mit Cichorienpulver vermischt ist, in Sodalösung auskocht und nach dem Waschen in verdünnter Chlorkalklösung aufschlämmt, so wird das Cichorienpulver im Verlauf von einigen Stunden entfärbt und lagert sich als hellfarbige Schicht über dem schwereren dunkelbleibenden Kaffee. In diesem Zustande ist es der mikroskopischen Untersuchung besonders zugänglich. Mylius.

Prüfung durchsichtiger Seifen auf Alkohol von H. Jay (*Bull. soc. chim.* 35, 51—52). Fabrikate, welche unter Zuhilfenahme von Alkohol hergestellt sind, müssen in Frankreich eine Eingangssteuer bezahlen, die sich nach der Menge des bei der Herstellung verbrauchten Alkohols richtet: in diese Kategorie gehört nach den Erfahrungen französischer Fabrikanten die transparente Seife, während sie aus Deutschland unter der Angabe „ohne Alkohol fabricirt“ im-

portirt wird. Verfasser empfiehlt derartige Producte in folgender Weise auf Alkohol zu prüfen: 50 g der fein zerschnittenen Seife werden in einem verschlossenen, 200 cc fassenden Kolben mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Lösung geschüttelt, darnach wird der Kolben mit Wasser aufgefüllt, wobei die fetten Säuren an die Oberfläche treten und erstarren. Die untere, wässerige Schicht wird abgegossen, annähernd neutralisirt und destillirt. Das erste Destillat (25 ccm) wird filtrirt und dient zur Prüfung auf Alkohol nach Riche und Bardy's Verfahren (*diese Berichte* IX, 638): man versetzt es mit ½ ccm Schwefelsäure von 18° B., ½ ccm. einer Kaliumpermanganatlösung (15 g im Liter) und nach Verlauf einer Minute mit 8 Tropfen Natriumhyposulfitlösung von 33° B., dann mit 1 ccm Fuchsinlösung (0.1 g im Liter); ist Alkohol zugegen, so tritt in den folgenden 5 Minuten eine sehr reine Violettfärbung auf: stellt sie sich erst nach Verlauf einer Viertelstunde ein, so ist kein Alkohol vorhanden. Die in der wässerigen Lösung vorhandenen Essenzen reduciren einen Theil des Permanganats, ohne die Umwandlung des Alkohols in Aldehyd — letzterer bedingt das Auftreten des Violetts — zu beeinflussen. Gabriel.

74. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

E. Carey, H. Gaskell und J. Hurter in Widnes. **Reinigung von Alkalilösungen und Erzeugung von Ammoniak.** (Engl. P. 608 vom 11. Februar 1880.) Die alkalische Lösung wird zunächst mit Kohlensäure behandelt um die Kesselstein bildenden Stoffe Kieselsäure und Thonerde möglichst zu entfernen. Dann wird die Lösung mit einem Oxydationsmittel versetzt, wie Braunstein oder Natriumnitrat, um das Schwefelnatrium in Natriumthiosulfat umzuwandeln. Man kann auch zunächst einen Theil der nöthigen Menge Braunstein zusetzen und dann mit Kohlensäure, gemischt mit Sauerstoff, behandeln, wo denn die Manganverbindung als Sauerstoffträger dient. Die Lösungen werden einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Dabei entwickelt sich, besonders bei Anwendung von Natriumnitrat, Ammoniak:

$$2Na_2S + NaNO_3 + 3H_2O = 3NaHO + Na_2S_2O_3 + NH_3.$$

Natriumthiosulfat muss in hinreichender Menge vorhanden sein, um das in der Lösung befindliche Ferrocyanid zu zersetzen:

$$Na_4FeCy_6 + 6Na_2S_2O_3 + 2NaHO = 6NaCyS + 6Na_2SO_3 + Fe(OH).$$

Die Lösung soll bis auf mindestens 176° (350° F.) erhitzt werden,

damit diese Zersetzung eintrete. Nach dem Filtriren vom Eisen wird die Lösung zur Krystallisation eingedampft.

H. und E. Albert in Biebrich. Gewinnung restirender schwerlöslicher Phosphorsäure aus den mittelst Schwefelsäure aufgeschlossenen Kalkphosphaten durch Nassmahlung nach der Mischung. (D. P. 12501 vom 19. Mai 1880.) Etwa eine Stunde nach der Mischung mit Schwefelsäure läuft die Masse durch eine Nassmühle. Durch Filterpressen mit Auswaschung lässt sich alle Phosphorsäure gewinnen, soweit sie nicht mit Thonerde oder Eisen in unlöslicher Verbindung vorhanden ist.

Julian Denby in Huelva, Spanien. Entphosphorung von Eisen. (Engl. P. 690 vom 15. Februar 1880.) Durch das im Bessemerconverter befindliche geschmolzene Eisen werden abwechselnd mit Luft oder vorher oder nachher reducirende Gase geblasen in einer Menge, welche dem Phosphorgehalt entspricht. Als solche dienen für sich oder gemeinschaftlich Kohlenoxydgas (aus Gichtgasen) und Ammoniak (aus Gaswasser). Diese sollen die Phosphorsäure als Phosphorwasserstoff oder als Phosphor verflüchtigen.

H. Uelsmann in Königshütte. Verwendung von Silicium-Eisen für Mineralsäuren enthaltende Gefässe und Apparate. (D. P. 12464 vom 15. Juni 1880.) Das vom Erfinder hergestellte Eisen mit 12 pCt. Silicium und mehr ist säurebeständig. In einem anderen Patent (D. P. 11284 vom 11. Mai 1880) empfiehlt der Erfinder dies Siliciumeisen zur Anwendung an Stelle des gewöhnlichen Eisens in galvanischen Zinkeisen-Batterien.

C. W. Siemens in London. Verfahren und Vorrichtung zum Zusammenpressen von Metallen und anderen Stoffen in geschmolzenem Zustande. (D. P. 12037 vom 29. Juni 1880.) In die das flüssige Metall (Stahl) enthaltende Form werden mittelst des Deckels flüchtige Stoffe, wie Wasser, Ammoniumcarbonat, Gemisch von Nitraten und Kohle, eingeführt, welche durch die Hitze des Metalls in Dämpfe oder Gase umgewandelt werden. Der Deckel ist auf der unteren Seite wie eine umgekehrte Schale gebildet. Er wird durch Keilverschluss auf die Form gepresst, hat eine verschliessbare Eingussöffnung und ein Sicherheitsventil.

John Benbow und H. W. Shepard in Brooklyn und R. Seaman in New-York. Neuerungen in dem Verfahren zum Ueberziehen des Eisens mit Metallen. (Engl. Pat.) Die gereinigten Eisenbleche werden in eine 1- bis 2-procentige Lösung eines organischen und Metallchlorids gebracht, z. B. von Methyl- oder Aethylammoniumchlorid und Zinkchlorid oder Salmiak. Nach 10 bis 15 Minuten kommen sie in eine andere concentrirtere Lösung von Chloriden organischer oder metallischer Basen, welche bei der

Temperatur des Metallbades schmelzbar sein müssen. Schliesslich werden sie in geschmolzenes Zink oder eine Zinklegirung gebracht.

G. F. L. Graf du Chastenet d'Esterre in Paris. Vergolden von Metallgegenständen. (Engl. P. 709 vom 17. Februar 1880.) Eine salpetersaure Lösung von Thonerdehydrat und Kobalt wird abgedampft und calcinirt. Dann werden 600 g der Masse mit 3200 g Mennige, 800 g Borsäure und 200 g Glaspulver zusammengeschmolzen. Dies Produkt wird feingepulvert und mit Terpentinöl angerieben. Eine saure Lösung von 100 g Gold wird mit 2 g Zinn und 2 g arseniger Säure versetzt und dann mit Terpentinöl, welches Schwefel gelöst enthält, und Lavendelöl gemischt. Etwa vorhandene Säure wird mit Ammoniak neutralisirt. Dann passirt die Flüssigkeit ein mit Terpentinöl benetztes Filter. Die zu vergoldenden Metallartikel werden zunächst mit obigem Email bestrichen und gebrannt; dann werden sie mit der Vergoldungsflüssigkeit bestrichen und wiederum gebrannt.

Samuel Walker in Birmingham. Verwendung von Kryolith und Bleizucker beim Kupferschmelzen zur Erlangung dichter und geschmeidiger Güsse. (D. P. 12576 vom 2. April 1880.) Um die Porösität der Kupfergüsse zu vermeiden, wird dem geschmolzenen Kupfer vor dem Gusse Kryolithpulver für sich oder zugleich mit Borax zugesetzt. Durch einen Zusatz von Bleizucker soll dem Kupferguss die Zähigkeit genommen werden.

W. Haines Hoopes in Baltimore. Fabrikation von künstlichem Stein. (Engl. P. 741 vom 19. Februar 1880; D. P. 11783 vom 26. Februar 1880.) Die Basis des Steines ist Portlandcement, der mit einer Mischung von Potaschelösung, Kieselsäure, Eisenoxyd, Kaolin, Magnesia, wolframsaurem Natron, Weinsäure, Natriumbicarbonat und Weinstein angemacht wird. Die Gewichte sind bis auf Drachmen genau angegeben. Die patentirte Anwendung von Haaren oder Geflecht, das mit Farbstoffen getränkt ist, um durch Durchziehen desselben durch eine Schicht der Masse dieser ein marmorirtes Aeusseres zu geben, ist nicht neu.

Gebrüder von Schenk in Heidelberg. Plastische Masse. (Engl. P. 650 vom 14. Februar 1880.) Diese Masse, von den Erfindern Tripolith genannt, soll Gyps ersetzen. Die Vorzüge derselben vor Gyps sollen in schnellerem Abbinden und Trocknen, schärferem Ausfüllen der Formen, geringerem Gewicht und grösserer Stärke bestehen. Die Masse besteht aus einem innigen Gemisch von 9.55 Th. Calciumsulfat, 1 Th. Kohlenpulver und 0.6 Th. Eisenhammerschlag.

J. Caldwell Bloomfield in Castle Caldwell, Irland. Weisser Cement. (Engl. P. 738 vom 19. Februar 1880.) Weisser gebrannter

Kalk wird mit 5 pCt. Gyps versetzt. Dann wird die Masse mit dem gleichen Gewicht gepulvertem Quarz oder Flint innig gemischt.

G. T. Lewis in Philadelphia. Neuerungen in der Fabrikation von Bleiweiss. (Engl. P. 730 vom 18. Februar 1880.) Bleirauch wird in eine thönerne Retorte oder Muffel geblasen, die von aussen erhitzt wird, so dass sich die Feuergase nicht mehr wie früher mit dem Bleirauch mischen können. Bei Anwendung von Bleiglanzpulver muss dieser mit genügender Menge Luft eingeblasen werden. Die Apparate, in welchen die Produkte aufgefangen werden, haben dem früher patentirten Apparate gegenüber (Engl. Pat. 687 v. 1879) keine wesentliche Aenderung erfahren.

Fr. G. Kromschröder in London. Neuerungen in der Leuchtgasbereitung. (Engl. P. 619 vom 12. Februar 1880.) Das Gas soll gereinigt und carburirt werden. Der dazu verwendete Apparat ist durch horizontale Wände in drei Abtheilungen getheilt. Die oberste steht mit der untersten durch eine centrale Röhre in Verbindung. Jene wird mit flüssigen Kohlenwasserstoffen angefüllt, welche durch die Röhre in den unteren Raum fliessen. Dieser ist mit Schwamm oder einem anderen absorbirenden Mittel angefüllt. Ein Schwimmerventil sorgt dafür, dass nicht zuviel Flüssigkeit hineingelangt. Der untere Raum ist durch Metallplatten derart abgetheilt, dass das hineingelangende Gas Schlangenwindungen zurücklegen muss. Von hier kommt das Gas in die mittlere Abtheilung, in welcher Flanelllappen aufgehängt sind, die mit Essigsäure getränkt und getrocknet sind. Ueberschüssiger Kohlenwasserstoff wird hier zurückgehalten. Von diesem mittleren Raum aus geht das Gas zur Verwendung.

Raymond Combert in Paris. Apparat zur Reinigung von Oelen und Fetten. (D. P. 11460 vom 13. März 1880.) Durch ein in eine Brause endigendes Rohr wird das Oel mittelst Wasserdampf in einen Cylinder injicirt, welcher die zur Reinigung dienende Flüssigkeit enthält. Das Oel sammelt sich oben auf derselben an und kann von da durch ein Ueberlaufrohr abfliessen.

J. Ballantyne Hannay in Glasgow. Fäulnisswidriges Mittel. (Engl. Pat.) Das Mittel, welches besonders Schiffsböden schützen soll, besteht aus 45 Th. Naphta, 32 Th. Colophonium, 12 Th. Terpentin, 10 Th. Leinöl. Der Masse kann noch arsenigsaures oder chromsaures Quecksilber zugesetzt werden.

Joseph Duke in Totnes, Devonshire. Fabrikation von Dünger. (Engl. P. 748 vom 20. Januar 1880.) Gaswasser, Sewage, Urin u. dgl. werden durch ein Gemisch von löslichen Silicaten, Superphosphat und Torfkohle filtrirt, welches die stickstoffhaltigen Bestandtheile zurückhält.

H. W. Vogel in Berlin. Verbesserungen in der Herstellung photographischer Emulsionen. (D. P. 12416 v. 8. Mai 1880.) Es werden vier Verfahren angegeben, um Bromsilber-Gelatine-Emulsion mit Pyroxylin zu vereinigen. Die Emulsionen lassen sich sowohl trocken, als auch in nassem Zustande verwenden.

1) Bromsilber- (Jod- oder Chlorsilber-) Gelatine-Emulsion wird getrocknet und dann in der drei- bis zehnfachen Menge Ameisen- oder Essigsäure gelöst. Diese Säureemulsion kann für sich benutzt werden. Oder sie wird mit einer Lösung von Pyroxylin in Essigsäure versetzt.

2) Die Säure-Emulsion wird zu etwa gleichen Volumtheilen mit einer Pyroxylinlösung in Ameisen- oder Essigsäure und Alkohol gemischt.

3) Man stellt eine Collodium-Emulsion in bekannter Weise her, fällt mit Wasser aus, trocknet und löst in einer der genannten Säuren und setzt Gelatine zu.

4) Man löst Gelatine und Pyroxylin und fügt fein vertheiltes Bromsilber zu, oder man fällt die Silberverbindung in der Lösung.

Sidney W. Riess in Croydon. Haarfärbemittel. (Engl. P. 5049 v. 9. December 1879.) Das Haarmittel besteht aus Manganacetat und Pyrogallussäure mit Zusatz von Glycerin u. dgl.

E. St. Dauzivillé in Paris. Umwandlung von Holzmasse in Glucose und Alkohol und zugehörige Apparate. (D. P. 11836 vom 23. März 1880.) Die Holzmasse wird mit Salzsäure angefeuchtet und in Cylindern aus säurefestem Material der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas ausgesetzt. In den Cylindern, die aussen durch Wasserberieselung gekühlt werden, befindet sich ein Rührwerk. Dann wird die Masse systematisch ausgelaugt. Die Laugen werden in einem Vacuumapparat eingedampft. Der Apparat besteht aus einer Anzahl übereinander liegender Tröge aus säurebeständigem Material, welche von Dampf oder Heisswasserröhren durchzogen sind. Zugleich ergiesst sich ein Regen schwacher Salzsäure in den Apparat, wodurch die Dämpfe condensirt werden. Die Condensationsprodukte und Salzsäure werden durch eine Pumpe abgezogen, während aus dem untersten Trog Glucoselösung abfliesst. Zur Entwickelung von Chlorwasserstoffgas wird Salzsäure in dünnem Strahle in ein geschlossenes, Schwefelsäure enthaltendes Gefäss geleitet, in welchem eine Dampfschlange liegt. In einem andern Apparat wird die verdünnte Schwefelsäure wieder concentrirt.

C. Pieper in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Melassekalk. (D. P. 11342 vom 14. October 1879.) Pulver von gebranntem Kalk wird mit dem Pulver von Melassekalk gemischt. Das Gemenge fällt continuirlich in einen Mischapparat, in den auch Me-

lasse einfliesst, und der ein mit einem Heizmantel umgebener Thonschneideapparat ist. Der austretende steife Brei gelangt auf einem endlosen Bande in einen Behälter, wo er durch einen Luftstrom abgekühlt und getrocknet wird. Dann wird die Masse in einem Desintegrator zerkleinert. Der grössere Theil des Pulvers wird mit Spiritus ausgelaugt, der kleinere geht in den Process zurück.

J. W. Klinghammer in Braunschweig. Darstellung von Zuckerkalk aus Melassekalk unter Anwendung von Paraffinöl, Schieferöl und andern unverseifbaren Oelen von hohem Siedepunkt. (D. P. 11365 vom 28. Februar 1880.) Melassekalk in erbsen- bis linsengrossen Stücken wird in einem Behälter mit Siebboden mit Wasser von 80—90° übergossen, so dass eine 1 cm hohe Schicht Wasser darüber steht. Auf diese kommt eine gleich hohe Schicht Paraffinöl. Nach 5 bis 12 Stunden lässt man die Lauge ab und füllt den ganzen Bottich mit Oel von 100 bis 120°. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Lauge vom Oel verdrängt. Jene wird unten abgelassen. Das Oel löst organische Basen des Melassekalkes. Dann wird das Oel wieder durch Wasser von 80—90° verdrängt. Nachdem dies nochmal wiederholt ist, wird der ölhaltige Melassekalk mit $\frac{1}{6}$ seines Volumens an Wasser versetzt und durch Dampf erwärmt. Der Melassekalk schmilzt, das Oel scheidet sich oben ab und wird abgehebert. Nach Behandlung mit Säure wird es wieder verwerthet. Statt des Wassers kann in diesem Verfahren auch stark wässeriger Alkohol verwendet werden.

O. H. Krause in Jersey-City. Neuerungen an Apparaten zur Trennung von Flüssigkeiten von festen Körpern mittelst Centrifugalkraft. (D. P. 11778 vom 24. Januar 1880.) Die Centrifugentrommel ist in Kammern getheilt, in welche die gefüllten Gefässe eingesetzt werden. Die Einsetzkästen haben eine durchlöcherte Wand, dann eine dichte schräg stehende Wand mit einer Oeffnung oben, durch welche die centrifugirte Flüssigkeit in einen am Rand der Centrifuge liegenden Raum läuft. In dem Kasten kann nach dem Centrum zu noch ein Raum vorgesehen sein, welcher Deckflüssigkeit enthält.

J. C. Primavesi und Sohn in Magdeburg. Glasaräometer und Saccharometer für heisse Flüssigkeiten mit Schutzmantel gegen das Zerspringen. (D. P. 11960 vom 21. April 1880.) Der in die heisse Flüssigkeit tauchende Theil des Instruments hat einen galvanischen Metallüberzug erhalten.

George Barham in London. Lactometer. (Engl. P. 603 vom 11. Februar 1880. Das Aräometer giebt nicht die Zahl des specifischen Gewichts an, sondern ist mit zwei Scalen versehen, deren

eine den Procentgehalt an Milch, deren andere den Procentgehalt an an Wasser angiebt.

J. Bonny in Stolberg. Gasmesser für chemische Analysen. (D. P. 12360 v. 1. Juni 1880.) Der Apparat, welcher grosse Mengen Gas ansaugen und messen soll, besteht aus dem an einer Spiralfeder hängenden Messgefäss, welches oben und unten verengt ist und im Innern einen Heber enthält. Der längere Schenkel desselben geht durch den Boden und mündet unter Wasser in einem Gefäss mit constantem Nieveau. Das Gefäss wird von der Wasserleitung aus mit Wasser gefüllt und das in jenem befindliche Gas wird ausgetrieben. Wenn das Gefäss mit Wasser gefüllt ist, so kommt der Heber zur Wirkung und entleert das Wasser schneller als es zufliesst; es wird also Gas eingesogen. Wenn das Gefäss mit Gas gefüllt ist und die Heberfunction aufhört, so wird jenes durch das zuströmende Wasser wieder ausgetrieben. Der kurze Schenkel des Hebers ist unten trichterförmig erweitert, was zur Erreichung einer genauen Messung wesentlich ist. Das Messgefäss ist an einer Spiralfeder aufgehängt, damit es bei der Füllung mit Wasser sich senke. Die Differenz des Niveaus im Messgefässe und dem Gefässe, in welchen der lange Heberschenkel mündet, bleibt in Folge dessen dieselbe, und das Gas wird gleichmässig angesaugt. Das Messgefäss setzt bei seiner Hebung einen Hubzähler in Bewegung, welcher die Anzahl der Füllungen angiebt. Der Apparat arbeitet also continuirlich. Vor dem Eintritt kann das zu untersuchende Gasgemisch Absorptionsflüssigkeiten passiren.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Februar 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 28. Februar 1881

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Fr. Erhardt, R. Leipen, } Prag;
Julius Hauff, Feuerbach b./Stuttgart;
Ludwig Kiepenheuer, Bonn;
J. W. Mallet, Virginia;
Förster, Schwittersdorf b./Beesenstedt;
E. Wiegand, St. Petersburg;
Dr. Schäfer, Mannheim;
A. du Mesnil, H. Fasolt, H. Weller, Ernst Itzel, Paul Riemann, C. Zimmermann, Max Dehne, Dr. P. Himmelmann, R. Günther, Dr. Th. Meyer, } Freiburg;
W. S. Allen, Leipzig;
Dr. Philipp Hoffmann, Winkel a./Rh.;
Hugo Köhler, Charles Nourisson, Martin Seligmann, Adam Omholt, Olaf Pihl, } Dresden;
Dr. Hugo Vehrigs, Naumburg,
Iwan Kablukoff, Adolf Rafalsky, } Mosco;

Dr. R. Nasini, Rom;
Aug. Fernbach, Mor. Hanriot, } Paris;
H. William S. Kilpatrick, Hans Stockmeier, Jakob Leschhorn, Adolf Römer, Samuel Kleemann, Karl Riedt, Otto Hess, Julius Klingel, Hans Schlegel, Georg Zwanziger, } München;
Dr. Hermann Hunnius, Hildesheim;
George Benz, Zürich.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Konrad Natterer, Wien IX, Univ.-Laborat. (durch Zd. Skraup und A. Lieben);

Hans Schulze, Betriebschemiker in J. Brönner's Fabrik, Frankfurt a./M. (durch A. Knorre und Herm. Schmidt);

Otto Krüger, Chemiker, Barmen Wupperfeld
Dr. Berghuys, Assistent a. d. techn. Hochschule zu Aachen
Albert Fehrmann, Gustav Martin, } Aachen
(durch H. Gerresheim und Stahlschmidt);

Max Wittenberg, Bern (durch M. Nencki und H. Wichelhaus);

D. Stern, Cincinnati, Ohio
Reuben Haines, Wayne St., Germantown Penna
(durch R. B. Warder und J. W. Clarke);

Arwed Eberhard, Dorpat (durch Carl Schmidt und Heinrich Bührig);

H. Hochstetter, Strassburg i./E. (durch G. Schultz und Alb. Müller);

J. J. Dunn, Newcastle-on-Tyne (durch K. Heumann und G. Lunge);

Ludwig Tennenbaum, Wien I, Rothenthurmstrasse 14
Ludwig Bossler, Chemiker der Staatseisenbahnges. Limmering b./Wien
(durch Rud. Benedikt und Th. Weselsky);

Harry F. Keller, Philadelphia U. S. A., No. 257 North 6th Street (durch Edgar J. Smith und J. A. Genth jr.);
Bernhard Fischer, Poppelsdorf b./Bonn (durch O. Wallach und H. Klinger);
Ferdinand Trutschler bei Hrn. Sido, Mannheim (durch O. Olshausen und R. Finkener).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

66. Polytechnisches Notizblatt, 1881, No. 3, 4. (Vom Herausgeber.)
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, (1881) Jahrgang V, Heft 3. (Vom Herausgeber.)
85. Naturen, et illustreret Maanedsskrift etc. 5 Aarg. No. 2. (Vom Herausgeber.)
870. Katalog der Bibliothek der Herzoglichen Technischen Hochschule Corolo-Wilhelmina zu Braunschweig. Erste Abthlg. Braunschweig 1880.
871. Kreusler, U. Lehrbuch der Chemie nebst einem Abriss der Mineralogie. Berlin 1880. (Verf.)
872. Mott, Henry A. Was man created? New York 1880. (Verf.)
873. von Richter, V. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 3. Aufl. Bonn 1881. (Verf.)
874. Häussermann, Carl. Die Industrie der Theerfarbenstoffe. Stuttgart 1881. (Verf.)
1181. Cosiner, Carl. Ueber Derivate des β-Naphtylamins. Inaug.-Diss. Berlin (1881). (Verf.)
1182. Dudley, Chas. B. The wearing power of steel rails in relation to their chemical composition and physical properties.

Der Schriftführer A. Pinner. Der Vorsitzende H. Landolt.

Mittheilungen.

75. J. Landauer: Zur Kenntniss der Absorptionsspectra.

(Eingegangen am 18. Februar.)

II. Das Chrysoïdin und verwandte Azofarbstoffe.

Die Farbstoffe, welche den Gegenstand dieser Untersuchung gebildet haben, sind:

I. 1) Amidoazobenzol, $N_2\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_5\end{cases}$;

2) Dimethylamidoazobenzol, $N_2\begin{cases}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_5\end{cases}$;

3) Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, $N_2\begin{cases}C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\\C_6H_4\,.\,SO_3H\end{cases}$;

4) Diamidoazobenzol (Chrysoïdin), $N_2\begin{cases}C_6H_3\,.\,(NH_2)_2\\C_6H_5\end{cases}$;

5) Diamidoazobenzolsulfosäure, $N_2\begin{cases}C_6H_3\,.\,(NH_2)_2\\C_6H_4\,.\,SO_2H\end{cases}$;

6) Triamidoazobenzol, $N_2\begin{cases}C_6H_3\,.\,(NH_2)_2\\C_6H_4\,.\,NH_2\end{cases}$;

7) Amidoazonaphtalin, $N_2\begin{cases}C_{10}H_6\,.\,NH_2\\C_{10}H_7\end{cases}$.

II. 8) Azobenzol-Diamidotoluol, $N_2\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_3\,.\,CH_3\,.\,(NH_2)_2\end{cases}$;

9) o-Azotoluol-Diamidobenzol, $N_2\begin{cases}C_6H_4\,.\,\overset{o}{C}H_3\\C_6H_3\,.\,(NH_2)_2\end{cases}$;

10) o-Azotoluol-Diamidotoluol, $N_2\begin{cases}C_6H_4\,.\,\overset{o}{C}H_3\\C_6H_2\,.\,CH_3\,.\,(NH_2)_2\end{cases}$;

11) p-Azotoluol-Diamidobenzol, $N_2\begin{cases}C_6H_4\,.\,\overset{p}{C}H_3\\C_6H_3\,.\,(NH_2)_2\end{cases}$;

12) p-Azotoluol-Diamidotoluol, $N_2\begin{cases}C_6H_4\,.\,\overset{p}{C}H_3\\C_6H_2\,.\,CH_3\,.\,(NH_2)_2\end{cases}$.

Diese Farbstoffe sind mir in chemischer Reinheit — nur Triamidoazobenzol war Fabrikprodukt und nur annähernd rein — von Herrn Otto N. Witt zur Verfügung gestellt und ich unterlasse nicht, diesem um die Farbenchemie so verdienten Fachgenossen an diesem Ort meinen verbindlichsten Dank zu wiederholen.

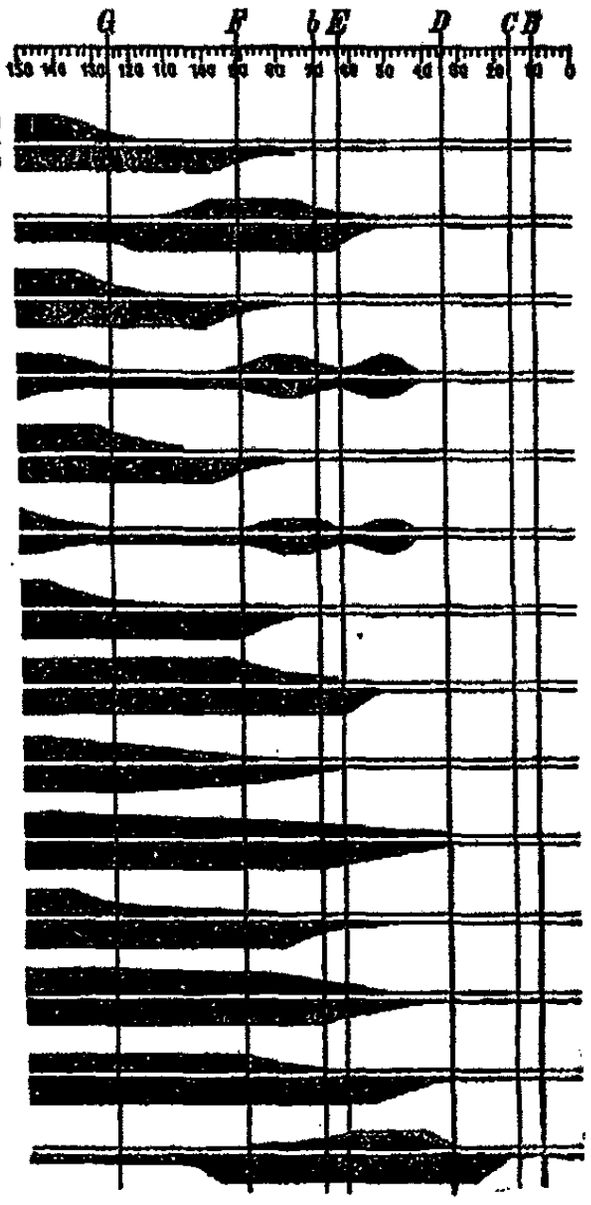
Der spektroskopischen Untersuchung dieser Farbstoffe ist ein besonderes Interesse dadurch verliehen, dass die Klasse der Chrysoïdine [1]) die erste ist, in der es gelungen, Körper irgend welcher Schattirung vom Blassgelb bis zum Roth darzustellen und nicht minder dadurch, dass die genannten zwölf Verbindungen einer Gruppe eine seltene Auswahl von den verschiedensten Abstufungen in der chemischen Constitution darbieten.

Die Chrysoïdine sind, wie bekannt, Verbindungen von ausgeprägtem, basischen Charakter, welche mit einem Molekül Säure beständige Salze bilden, die sich leicht lösen und dann auf Zusatz von überschüssiger Säure in zweifach saure Salze von rother Farbe übergehen. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung einiger von diesen Körpern als Indicatoren.

---

[1]) Witt, diese Berichte X, 655 u. ff.

Die Untersuchung geschah in der Weise, dass die Substanz in Alkohol gelöst (die Sulfosäuren in Wasser) und die Lösung soweit verdünnt wurde, dass bei Benutzung des Bunsen'schen Hohlprismas[1]) die dünnste Schicht eine schwache Absorption erkennen liess. Es wurden dann 4—6 verschieden dicke Schichten beobachtet, darauf wurde Salzsäure zugesetzt und von Neuem untersucht. Von den erhaltenen Zeichnungen wurden für die nachstehende Tabelle jedesmal zwei ausgewählt, zur Veranschaulichung der Absorption einer dünnen und dicken Schicht. — Als Spektroskop diente ein gradsichtiges von Browning mit Skala und Vergleichsprisma; als Lichtquelle eine helle Petroleumflamme.



1) $N_2 \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 & \text{in dünner Schicht} \\ C_6H_5 & \text{in dicker Schicht} \end{cases}$

1a) - + HCl

2) $N_2 \begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{cases}$

2a) - + HCl

3) $N_2 \begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot SO_3H \end{cases}$

3a) - + HCl

4) $N_2 \begin{cases} C_6H_3 \cdot (NH_2)_2 \\ C_6H_5 \end{cases}$

4a) - + HCl

5) $N_2 \begin{cases} C_6H_3 \cdot (NH_2)_2 \\ C_6H_4 \cdot SO_3H \end{cases}$

5a) - + HCl

6) $N_2 \begin{cases} C_6H_3 \cdot (NH_2)_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases}$

6a) - + HCl

7) $N_2 \begin{cases} C_{10}H_6 \cdot NH_2 \\ C_{10}H_7 \end{cases}$

7a) - + HCl.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1778.

8) $N_2 \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_3 . CH_3 (NH_2)_2 \end{cases}$

8a) - + HCl

9) $N_2 \begin{cases} C_6H_4 . \overset{o}{C}H_3 \\ C_6H_3 . (NH_2)_2 \end{cases}$

9a) - + HCl

10) $N_2 \begin{cases} C_6H_4 . \overset{o}{C}H_3 \\ C_6H_3 . CH_3 . (NH_2)_2 \end{cases}$

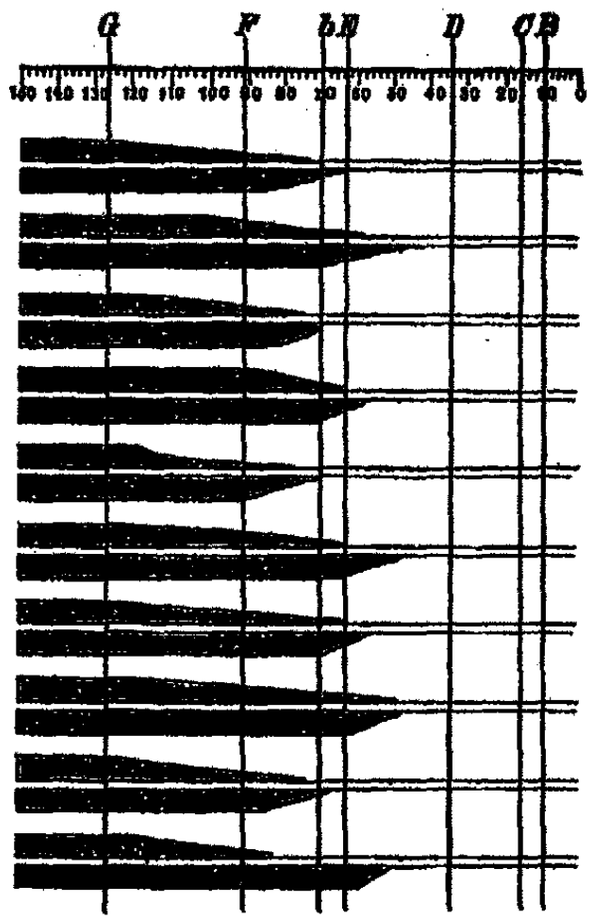
10a) - + HCl

11) $N_2 \begin{cases} C_6H_4 . \overset{p}{C}H_3 \\ C_6H_3 . (NH_2)_2 \end{cases}$

11a) - + HCl

12) $N_2 \begin{cases} C_6H_4 . \overset{p}{C}H_3 \\ C_6H_3 . CH_3 . (NH_2)_2 \end{cases}$

12a) - + HCl



Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Es geht daraus hervor, dass alle Körper ziemlich gleichmässig die blauen Strahlen absorbiren und dass in demselben Maasse wie durch Einwirkung von Säure mehr ins Rothe gehende Lösungen entstehen, die Absorption mehr auf den grünen Theil des Spektrums übergeht. Ein bemerkenswerther Unterschied unter den verschiedenen Chrysoïdinen liess sich durch das Spektroskop nicht nachweisen. Auffallend ist, dass bei den Verbindungen (2a und 3a) in deren Amidogruppe der Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, nach Zusatz von Säure ein Spektrum beobachtet wurde, das sich wesentlich von den übrigen Spektra unterscheidet.

Braunschweig, im Februar 1881.

---

76. James Blake, M. D. F. R. C. S.: Ueber den Zusammenhang der molekularen Eigenschaften anorganischer Verbindungen und ihre Wirkung auf den lebenden thierischen Organismus.

(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während meiner durch viele Jahre fortgesetzten Untersuchungen über die Erscheinungen, welche durch die direkte Einführung anorganischer Verbindungen in die Blutbahn lebender Thiere hervorgerufen

werden, bin ich zu Resultaten gelangt, welche, wie ich glaube, einen neuen Weg anbahnen zur Lösung einiger Räthsel der Molekularchemie. — Die Untersuchungen wurden mit der Absicht begonnen diese einfacheren und bekannteren Substanzen zur Analyse physiologischer Thatsachen zu verwenden, doch wurde es mir im Verfolg meiner Experimente klar, dass die lebende Materie selbst als Mittel gebraucht werden könnte, um Aufschluss über die molekularen Eigenschaften anorganischer Körper zu geben. In einem Vortrage, welchen ich vor der Académie des Sciences zu Paris im Jahre 1839 hielt, zeigte ich, dass, wenn Lösungen verschiedener Salze in das Blut lebender Thiere eingeführt werden, die physiologischen Wirkungen von dem elektropositiven Grundstoffe des Salzes abhängen und nur wenig durch die Säure beeinfluesst werden, mit welcher es verbunden ist. Eine in der Sitzung der „Royal Society of England“ im Juni 1841 von mir verlesene Mittheilung bewies, dass die Wirkung direkt in das Blut lebender Thiere eingeführter anorganischer Substanzen von ihren isomorphen Verhältnissen abhängig ist, und in einem Vortrage vor der „California Academy of Sciences“ im Jahre 1873 zeigte ich, dass unter den Verbindungen der strikter metallischen Körper die physiologische Wirksamkeit von einer und derselben isomorphen Gruppe an gehörenden Substanzen im Verhältniss zu ihrem Atomgewichte steht; je grösser das Atomgewicht, desto intensiver die physiologische Wirkung. Es ist hier nicht der Ort, näher auf die physiologische Aktion der zu den Versuchen verwendeten Körper einzugehen. — Sie umfassen Salze von 41 Elementen und wurde ihre Wirkung an Pferden, Hunden, Katzen, Kaninchen, Gänsen und Hühnern mit bei allen diesen Thierspecies gleichem Erfolge geprüft. — Wässrige Lösungen der verschiedenen Salze wurden direkt in die Venen und Arterien lebender Thiere eingespritzt. Unter denen der einatomigen Metalle befanden sich Salze von Lithium, Natrium, Rubidium, Tallium, Calcium und Silber. Sie stimmen alle genau in ihrer physiologischen Wirksamkeit überein. Es beträgt die zur Tödtung des Thieres erforderliche Quantität von Lithiumsulfat 1.0 g pro Kilo Kaninchen, und 0.06 g für Silbernitrat. Aus der Gruppe der zweiatomigen Metalle wurden Salze von Magnesium, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium angewandt, ebenfalls solche von Calcium, Strontium und Baryum. — In den Salzen der Magnesiareihe ist die Analogie ihrer physiologischen Aktion deutlich ausgesprochen, ihre Wirksamkeit verstärkt sich mit der Zunahme des Atomgewichts, sie beträgt 0.97 g pro Kilo für Magnesiumsulfat und 0.08 für Cadmiumsulfat. — Die Salze von Calcium, Strontium und Baryum bilden ebenfalls eine Gruppe, in welcher die unterscheidende physiologische Wirkung deutlich zu Tage tritt und die Stärke derselben mit dem Atomgewicht zunimmt, nämlich 0.47 g pro Kilo für Chlorcalcium und 0.043 g per

Kilo für Chlorbaryum. Die physiologischen Reaktionen der Bleisalze ähneln genau denen der Barytgruppe, doch stimmen sie in einzelnen Ausnahmereaktionen bei den Silbersalzen mit diesen letzteren überein [1]).

Von den vieratomigen Metallen wurden die Salze von Thorium, Palladium, Platin, Osmium und Gold erprobt. Alle zeigen grosse Intensität der physiologischen Wirkung, von 0.029 g pro Kilo für schwefelsaures Thorium bis 0.003 g per Kilo für Goldchlorid steigend. Der ausgesprochene Effekt, den diese Substanzen auf die Herzthätigkeit ausüben, ein Charakteristikum dieser Gruppe, wird in überraschender Weise durch die Goldverbindungen illustrirt, welche selbst in der geringen Menge von 0.003 g per Kilo die Herzaktion noch mehrere Stunden nach dem Tode aufrecht erhalten, wobei die Temperatur der Leiche bis 13° unter die normale Eigenwärme des Thiers gesunken sein kann. — In der Gruppe der sechsatomigen Metalle stimmen die Salze von Beryllium, Aluminium und Eisen vollkommen in ihren physiologischen Reaktionen überein. Es beträgt die zur Tödtung des Thiers nothwendige Menge von Beryllerde 0.023 g pro Kilo, 0.007 g für Thonerde und 0.004 g für Eisenoxyd, alle in der Form ihrer schwefelsauren Salze. Soweit die physiologische Reaktion als Beweis dienen kann, unterliegt es keinem Zweifel, dass Beryllium zur sechsatomigen Gruppe gehört [2]).

Von den seltneren Erden wurde mit Ytterbium, Cerium, Didyn, Lanthan und Erbium experimentirt. Es existirt derselbe markirte Unterschied zwischen den Oxyd- und Oxydulsalzen des Cerium, wie bei denen des Eisens, doch ist die Differenz in der Wirkungsgrösse bei den Ceriumverbindungen nicht so gross wie beim Eisen, im ersten Falle 3:1, im letzteren 28:1. Von den nichtmetallischen Elementen wurden Verbindungen von Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel und Selen zu den Untersuchungen benutzt. Chlor, Brom und Jod stimmen in ihrer physiologischen Reaktion recht genau überein, doch fällt für diese Gruppe die Intensitätszunahme mit der Höhe des Atomgewichts fort, da Chlorwasserstoffsäure stärker wirkt als Bromwasserstoffsäure und Bromsäure stärker als Jodsäure. Phosphor, Arsen und Antimon verursachen keine sofort wahrnehmbare

---

[1]) Diese Uebergangsreaktionen von Substanzen, welche als Bindeglieder zwischen verschiedenen Gruppen betrachtet werden können, sind höchst interessant. — Sie werden nicht nur in dem oben angeführten Falle beobachtet, sondern auch in gewissen, einige Punkte berührenden Aehnlichkeiten der physiologischen Reaktion der Salze von Magnesium, Calcium, Silber und Gold.

[2]) Der Zusammenhang zwischen molekularer Zusammensetzung und physiologischer Wirkungsart ist in schlagendster Weise an den Wirkungen der Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze zu erkennen, denn nicht nur sind die Erscheinungen, welche sie bei ihrer Einspritzung in die Blutbahn hervorrufen, gänzlich von einander verschieden, es bedarf auch zur Tödtung des Thieres durch Eisenoxydul 0.115 g pro Kilo, während 0.004 g Eisenoxyd pro Kilo (beide in ihren schwefelsauren Verbindungen) den Tod herbeiführt.

physiologische Reaktion, arsenige Säure, in der Quantität von 0.560 g pro Kilo in die Venen eingespritzt, hebt die Blutcirculation in der Lunge auf, wahrscheinlich durch physikalische Veränderungen, die sie im Blute bewirkt. Schwefel und Selen ähneln sich in ihrer physiologischen Reaktion; das letztere wirkt am kräftigsten. Die einzigen Ausnahmen von der Regel der analogen Wirkungsweise isomorpher Substanzen machten Salze des Kalium und Ammonium. Beide differiren entschieden in ihrer physiologischen Aktion von den anderen Gliedern derselben Gruppe, die Salze des Ammoniums rufen Wirkungen hervor, die den durch einige stickstoffhaltige Alkaloïde verursachten ähnlich sind. Das Vorstehehende bildet einen Auszug der von mir beobachteten Thatsachen, betreffend den Zusammenhang der Molekularverhältnisse anorganischer Substanzen und ihrer Wirkungsweise auf den lebenden Thierkörper. Sie wurden der Gesellschaft mitgetheilt, weil ich glaube, dass sie bei Untersuchungen der Molekularkräfte wohl Verwendung finden dürften, und sollte es sich zeigen, dass die Kohlenstoffverbindungen in ihrer Wirkungsweise auf den lebenden Thierkörper analoge Erscheinungen darbieten, so würden die Untersuchungen über ihre Molekularverhältnisse wesentlich erleichtert werden.

Dujardin hat in dieser Richtung schon bewiesen, dass in Alkoholen einer und derselben Reihe die Intensität der physiologischen Wirkung in gradem Verhältniss zu ihrem Atomgewicht steht[1]).

Bei unserer gegenwärtig noch so beschränkten Kenntniss der isomorphen Beziehungen und den unvollkommenen physiologischen Ergebnissen, welche die vorläufige Untersuchung eines so ausgedehnten Feldes liefern muss, würde es verfrüht sein, sich auf Hypothesen über die Weise einzulassen, wie die isomorphe Verwandtschaft und das Atomgewicht einer Substanz ihre physiologische Wirkung beeinflussen können.

Gewisse Anschauungen indessen erlauben wenigstens die Richtung anzudeuten, nach welcher eine solche Erklärung wohl kommen mag.

---

[1]) Ein wichtiger Vortheil, der diese Reaktionen bei chemischen Molekularuntersuchungen empfiehlt, ist die kleine Quantität, welche man von einer Substanz braucht, um ihre isomorphen Beziehungen zu erkennen; gewöhnlich genügen ein paar Centigramme. Die Hülfsmittel irgend eines physiologischen Laboratoriums reichen aus, um diese Versuche leicht auszuführen. Bei meinen mit Rücksicht auf physiologische Ergebnisse vorgenommenen Untersuchungen theile ich die zur Tödtung erforderliche Quantität in zwei oder drei Portionen und injicire sie in Zwischenräumen von einigen Minuten in das Blut. Die oben angegebenen Mengen sind auf diese Weise verbraucht, bei einer einzigen Injektion wäre ungefähr $\frac{1}{3}$ weniger ausreichend gewesen. Die Einspritzung wird durch eine in die Ven. jugularis oder in die Art. carot. oder axillaris eingeführte Canüle gemacht, die Spitze dem Herzen zugewandt. Das Manometer oder Kymographion werden mit der Art. femoralis verbunden und sind die von dem letztgenannten Instrumente gezeichneten Curven ganz charakteristisch für einige der isomorphen Gruppen.

Im lebenden Organismus, wenigstens unter den höheren Thieren, ist die Erzeugung der Kraft von Wechselwirkungen abhängig, welche zwischen dem flüssigen Protoplasma und den Formbestandtheilen der Gewebe stattfinden. Eines der daraus entstehenden Resultate ist der Niederschlag eines neuen Theils formirter Bildungselemente aus dem Protoplasma, welche nach der Meinung vieler Physiologen sofort eine krystallinische Struktur annehmen und deshalb wahrscheinlich in derselben Richtung durch Glieder der nämlichen isomorphen Gruppe modificirt werden können. Es kann kaum ein Zweifel obwalten, dass die in der lebendigen Materie durch diese anorganischen Substanzen hervorgerufenen Veränderungen zur Klasse der Contaktwirkungen gehören, und die wichtige Rolle, welche Fermente bekanntlich beim Zustandekommen physiologischer Erscheinungen spielen, würde darauf hindeuten, dass diese Contaktwirkungen die Veränderung in der lebenden Materie wesentlich beeinflussen. Die allgemeine Ansicht geht dahin, dass die Wirkung der Gährungsstoffe von den molekularen Bewegungen des Fermentkörpers abhängt, und da es wahrscheinlich ist, dass die Verwandtschaft isomorpher Substanzen in der Aehnlichkeit ihrer Molekularbewegungen zu finden ist, so erhalten wir auf diese Art ein anderes Verbindungsglied zwischen physiologischer Wirkungsweise und Isomorphismus. Es ist festgestellt worden, dass selbst mechanische Bewegungen einen deutlichen Einfluss auf die Entwicklung der niederen Organismen haben, und wohl lässt sich behaupten, dass die Physiologie der Anwendung der Molekularphysik geradezu den Weg bahnt, um bei der Erklärung der in der lebenden Materie sich abwickelnden Vorgänge hülfreiche Hand zu bieten.

Sollten die jetzt mitgetheilten Beobachtungen zu noch innigerer Verbindung der Lebensvorgänge der Materie mit der Molekularphysik beitragen, so darf ich mich wohl nicht beklagen, dass vierzig Jahre darüber vergangen sind, bis die hier veröffentlichten Thatsachen keimen durften.[1])

Calistoga, Californien, 12. Januar 1881.

---

[1]) Vom physiologischen Gesichtspunkt aus ist es ein interessantes Faktum, dass diese Wirkungen anorganischer Substanzen auf die lebende Materie nicht ausschliesslich negativer Natur sind, denn obgleich mit Bezug darauf die zur Vernichtung des Lebens erforderliche Quantität angegeben wurde, so war doch in einigen Fällen die physiologische Thätigkeit mancher Gewebe beträchtlich erhöht. So erhalten, wie vorhin erwähnt, die Goldsalze in dem Verhältniss von nur 0.004 g pro Kilo in das Blut eingeführt, die Herzthätigkeit noch mehrere Stunden nach dem Tode, und die Salze der Barytgruppe rufen noch 30 bis 40 Minuten nach dem Aufhören der Herzthätigkeit Contraktionen der willkürlichen Muskeln, sogar mit Associationsbewegungen verbunden, hervor.

BIBLIOTHÈQUE · UNIVERSITÉ DE PARIS

77. Louis Henry: Vermischte Notizen.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Ueber das Dipropargyl.

I. Tetrajodürdipropargyl, $C_6H_6J_4$.

Das Dipropargyl verbindet sich leicht unter schwacher Wärmeentwicklung mit freiem Jod; nach einigen Augenblicken erstarrt die braune Flüssigkeit zu kleinen Nadeln. Es verbindet sich auch mit aufgelöstem Jod in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder in einer wässrigen Auflösung von Jodkalium. Die Anwendung des letzten Lösungsmittels ist die vortheilhafteste; das entstandene Additionsprodukt, welches in der Flüssigkeit unlöslich ist, scheidet sich sogleich aus. Die Reinigung besteht in Auswaschen mit Kalilösung, oder Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff.

Das so dargestellte Dipropargyljodür krystallisirt in quadratischen Prismen, der Hippursäure ziemlich ähnlich. Die Krystalle sind glänzend, hart und zerbrechlich, weiss bis gelblich. An der Luft sind sie unveränderlich, indessen färbt sich die Lösung in Schwefelkohlenstoff allmählich violett bei Gegenwart von Luft durch Ausscheidung von Jod. In capillaren Röhrchen schmelzen sie bei 113° zu einer braunen Flüssigkeit. Beim Erwärmen zersetzten sie sich unter reichlicher Entwickelung von Joddampf.

Das beste Lösungsmittel dieser Verbindung ist Schwefelkohlenstoff, von Alkohol wird sie nur wenig gelöst, ebenso von Aether, aus welchem sie in kleinen Nadeln krystallisirt.

Die Analyse gab folgende Zahlen: 86.5 und 86.66 pCt. Jod, die Formel $C_6H_6J_4$ verlangt 86.68 pCt.

In Rücksicht auf seinen bedeutenden Inhalt von Jod zeigt dieser Körper eine grosse Beständigkeit. Die Formel des Dipropargyls ist:

$$CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH,$$ also ist die des Tetrajodids,

$$CHJ=CJ-CH_2-CH_2-CJ=CHJ.$$

Es gelang mir nicht, das Oktojodid, $C_6H_4J_8$, darzustellen, ebensowenig das Dijodid im Dipropargyl, $C_6H_4J_2$; das Tetrajodid mit alkoholischem Kali behandelt, wird vollständig zerstört.

Hier lässt es sich nochmals zeigen, dass das Jod weniger energisch wirkt als Brom, die Vereinigung von Brom mit Dipropargyl findet äusserst heftig statt; die von Jod geht ruhig von Statten.

Mit Brom erhält man die gesättigte Verbindung, $C_6H_6Br_8$, anstatt dass das Additionsvermögen von Jod schwächer ist, gerade so wie es mit dem Eisen nur das Jodür zu bilden vermag:

Fe_2Br_6	Fe_2J_4
$C_6H_6Br_8$	$C_6H_6J_4$.

Ich will noch schliesslich bemerken, dass die Darstellung des $C_6H_6J_4$ von der Bildung einer braunen Substanz begleitet ist, welche in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Es ist dies wahrscheinlich ein amorphes Polymer des Dipropargyls.

II. Ueber Monobromdiallylen, C_6H_7Br.

Das Dipropargyl entsteht, wie ich früher gezeigt habe, durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Diallyldibromid,

$$\begin{matrix} C_3H_4Br \\ \vdots \\ C_3H_4Br \end{matrix},$$

welches selbst durch Destilliren des Diallyltetrabromids über kaustische Alkalien dargestellt wird. Nun habe ich aber constatirt, dass die Entziehung von 2 Bromwasserstoffmolekülen des Diallyldibromids nicht gleichzeitig, sondern in zwei nach einander folgenden Phasen stattfindet. In Folge dessen besteht in der That das Produkt der Einwirkung von alkoholischem Kali auf

$$\begin{matrix} C_3H_4Br \\ \vdots \\ C_3H_4Br \end{matrix},$$

unter den Bedingungen, unter welchen ich bis jetzt operirt habe, aus zwei verschiedenen Verbindungen.

a) Aus Dipropargyl, C_6H_6, welches durch vollständige Entziehung des Bromwasserstoffs entsteht:

$$\begin{matrix} C_3H_4Br \\ \vdots \\ C_3H_4Br \end{matrix} - 2HBr = \begin{matrix} C_3H_3 \\ \vdots \\ C_3H_3 \end{matrix},$$

b) Aus Diallylenmonobromid,

$$\begin{matrix} C_3H_4Br \\ \vdots \\ C_3H_3 \end{matrix},$$

welches durch die Entziehung eines Moleküls Bromwasserstoff entsteht.

$$\begin{matrix} C_3H_4Br \\ \vdots \\ C_3H_4Br \end{matrix} - HBr = \begin{matrix} C_3H_4Br \\ \vdots \\ C_3H_3 \end{matrix}.$$

Diese Verbindung, ein Zwischenprodukt von

$$\begin{matrix} C_3H_4Br \\ \vdots \\ C_3H_4Br \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} C_3H_3 \\ \vdots \\ C_3H_3 \end{matrix},$$

ist das Monobromid des Diallylens, C_6H_8 oder

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ \vdots \\ C_3H_3 \end{matrix},$$

dem Zwischenprodukt von Diallyl und Dipropargyl, welches ich aus dem Allylaceton dargestellt habe [1]), $C_3H_5 - CH_2 - CO - CH_3$.

[1]) Annales de la société scientifique de Bruxelles III, 1878.

Das Diallylenbromid ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft braun färbt, hat ein starkes Brechungsvermögen, ist dichter als Wasser und in demselben unlöslich; es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der dem des Diallyldibromids ähnlich ist. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei 150°; die Dampfdichte wurde zu 5.40 gefunden, berechnet 5.49 pCt.

Mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung giebt es die bekannte acetylenartige Reaktion. Es verbindet sich energisch mit Brom.

Die Analyse gab folgende Daten: 50.22 und 50.42 pCt. Brom, die Formel C_6H_7Br verlangt 50.31 pCt.

Es war mir nicht möglich, den genauen Siedepunkt dieser Verbindung zu bestimmen, denn die Flüssigkeit besteht wahrscheinlich, wie alle auf ähnliche Weise dargestellten Körper, aus 2 Isomeren, in welchen die Stelle des Bromatomes in dem Theil C_3H_4Br verschieden ist.

$$CH_2 = CBr - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH \text{ und}$$
$$CHBr = CH - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH.$$

Ich will noch bemerken, dass die Reaktion, die ich eben angezeigt habe, nicht die Einzige ist, wobei nur eine Hälfte des Diallyls in Wirkung kommt: H. Wurtz hat die Additionsprodukte von Chlor, Brom und Jodwasserstoff an Diallyl dargestellt und das Monojodhydrat und das Dijodhydrat beschrieben

$$C_6H_{11}J \qquad C_6H_{12}J_2.$$

III. Ueber die Reinigung des Dipropargyls.

Für die Thermochemie der organischen Verbindungen, deren Theorien jetzt begründet werden, was besonders den Bemühungen der HH. Berthelot und J. Thomsen zu verdanken ist, bietet das Dipropargyl ein besonderes Interesse.

Aus seinem diacetylenartigen Verhalten, aus seinem ausgedehnten und intensiven Additionsvermögen im Vergleich mit seinem Isomeren, dem Benzol, konnte ich vermuthen, dass dieser Körper einen bedeutenden Vorbehalt von Energie enthalten muss und in Folge dessen seine Verbrennungswärme bedeutend grösser sein muss als die des Benzols.

Es schien mir also wichtig diesen Kohlenwasserstoff vom thermochemischen Gesichtspunkte zu studiren. Da ich es aber selbst nicht machen konnte, wendete ich mich im Laufe des vorigen Jahres an Hrn. Berthelot und bat ihn darum, welcher auf's Freundlichste meinen Wünschen nachkam.[1])

[1]) Hiernach haben sich meine Voraussetzungen betreffs der thermischen Eigenschaften bestätigt. — Sie sind ausführlich beschrieben worden von HH. Berthelot und Ogier. (Comt. rendus séance du 15. Novembre 1880 und in diesen Berichten, XIII, 2416.

Um nun das Dipropargyl rein und sicher homogen zu erhalten, ausschliesslich diacetylenartig und der Formel:

$$CH \equiv C \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots C \equiv CH$$

entsprechend, schien das einzige Mittel es aus seiner Kupferverbindung darzustellen.

Ich bereitete also grosse Massen dieser Verbindung. Sie wurde sorgfältig gereinigt, getrocknet und dann mit wässeriger Salzsäure destillirt, um das Dipropargyl wieder herzustellen. Verdünnte Salzsäure ist unwirksam, und ist es nöthig eine ziemlich concentrirte zu gebrauchen.

Die Ausbeute an rohem Produkt betrug nach dieser zweifachen Behandlung kaum ein Viertel der theoretischen Menge. Ein bedeutender Theil der Kupferverbindung wird in eine braune, amorphe, noch Kupferchlorür enthaltende Substanz verwandelt.

Durch das Destilliren erhält man gleichzeitig mit dem Dipropargyl einen festen Kohlenwasserstoff, welcher in glänzenden Blättchen krystallisirt und unterhalb 100° schmilzt; sie sind weiss, werden aber an der Luft roth. Er ist ohne Zweifel ein Polymeres des Dipropargyls.

Ich will die Untersuchung auf Weiteres verschieben. Denn in der Zukunft werde ich nicht mehr das Dipropargyl der Reinigung mit Kupferchlorür unterwerfen; sie ist kostspielig und scheint mir überflüssig zu sein.

Ich hatte gehofft, dass das so gereinigte Dipropargyl mehr Beständigkeit im Siedepunkte zeigen würde, und es mir möglich wäre den Siedepunkt genau zu bestimmen. Man weiss wie constant sein Isomeres, das Benzol, siedet. Es war hier aber nicht der Fall.

Die Schwierigkeit, mit welcher der Siedepunkt dieses Körpers sich bestimmen lässt, findet seine Erklärung in der grossen Leichtigkeit, mit welcher er sich polymerisirt, unter Bildung eines weniger flüchtigen Produktes, als er selbst ist.

Sein leichtes Polymerisationsvermögen ist übrigens eine Folge des intensiven Additionsvermögens.

Diese Polymerisation findet leicht beim Erhitzen statt, selbst schon nach gewisser Zeit bei gewöhnlicher Temperatur. Frisch destillirt ist es ganz farblos und sehr beweglich; nach einiger Zeit wird es gelb und sogar braun; zu gleicher Zeit wird es dickflüssig und an den Wänden des Gefässes, in welchem es sich befindet, setzt sich ein festes, braunes und glänzendes Harz ab, welches dem Schellak sehr ähnlich ist und beim Erhitzen verpufft. Zweimal wurde mir das Thermometer gegen Ende der Destillation von älterem Dipropargyl fortgeschleudert. Die Condensationsprodukte des Acetylens verhalten sich auf eine ähnliche Weise. Wenn das Dipropargyl sich polymerisirt, bilden sich Körper, deren Additionsvermögen ohne Zweifel nicht so

intensiv ist als das des Dipropargyls selbst, und so erkläre ich mir die Unmöglichkeit, ein bestimmtes Gewicht von Dipropargyl vollständig in Oktobromid überzuführen.

Ueber die Darstellung von Allyljodür.

Im Laufe des vorigen Jahres wurden grössere Mengen von Allyljodür in meinem Laboratorium nach dem früher angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin dargestellt. Die Bemerkungen von HH. Kanonnikoff, Saytzeff und Wagner wurden berücksichtigt. Es ist bekannt, dass während der Einwirkung stechende Dämpfe entweichen, welche man in erster Linie für Acroleïn halten könnte, welches sich sehr leicht aus Glycerin bildet. Es ist dies aber nicht der Fall. Die Dämpfe entstehen durch die Bildung von Allylalkohol, welcher ein Nebenprodukt der Reaktion bildet. In der That kann man sehr leicht eine gewisse Menge von Allylalkohol der wässrigen Flüssigkeit, welche sich neben dem Allyljodür befindet, entziehen. Diese Menge ist, wenn auch gering, so doch leicht schätzbar und verdient berücksichtigt zu werden. Die Gegenwart von Allylalkohol berechtigt mich der Bildung des Allyljodürs in dieser Reaktion eine andere Erklärung als die im Allgemeinen angenommene zu geben.

Man nimmt die Bildung von Trijodhydrin an,

$$\begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_2J \end{matrix} ,$$

welche sich in Jod und Allyljodür zersetzt

$$\begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + J_2 .$$

Ich nehme im Gegentheil eine unvollständige Aetherifikation des Glycerins an, dass sich nur Dijodhydrin $C_3H_5 \begin{matrix} OH \\ J_2 \end{matrix}$, bildet, welches sich in Allylalkohol und Jod spaltet, dann wird der Allylalkohol durch Jod und Phosphor in Allyljodür verwandelt. Die kleine Menge, welche sich dieser Einwirkung entzieht, ist Zeuge für die Bildung dieses Körpers. Bei dieser Gelegenheit bemerke ich noch, dass die Einwirkung von Phosphortribromid auf Glycerin nicht das Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$, sondern Dibromhydrin, $C_3H_5 \begin{matrix} OH \\ Br_2 \end{matrix}$ liefert, welche im Gegensatz zu dem Jodderivate beständig ist und sich beim Erhitzen nicht zersetzt.

Man weiss übrigens, wie unbeständig das Dijodhydrin ist; es wurde von HH. Hübner und Lillmann durch direkte Verbindung von Jod und Allylalkohol dargestellt. [1])

Ueber den Monobromallylalkohol, $C_3H_4Br---OH$.

Zu wiederholten Malen hat man die Ueberführung von Haloäthern in Alkohole durch Einwirkung von überhitztem Wasser in geschlossenem Gefässe beobachtet.

Das Monobromallylbromür — Epidibrombydrin — verhält sich theilweise ebenso. In zugeschmolzenen Röhren mit seinem dreifachen Volumen Wasser auf 130° erhitzt, wird es in Monobromallylalkohol übergeführt. Die Reinigung des Alkohols ist leicht. Nach dem Neutralisiren mit Soda wird die Flüssigkeit destillirt. Die Reaktion ist genügend glatt und könnte vielleicht als Darstellungsmethode des Monobromallylalkohols benutzt werden. Es wäre dies eine bedeutende Abkürzung in der Reihe von Reaktionen, welche zum Propargylalkohol führen. Die Wahrscheinlichkeit liegt nahe, dass ein Zusatz von Kali die Bildung des Alkohols erleichtern würde. Wie es nun auch sein mag, diese Ueberführung scheint mir noch ein anderes Interesse zu haben und zwar in dem Sinne, dass sie die Verschiedenheit der Funktion desselben Radikales zeigt, je nach dem dieses ein Wasserstoffatom einer Kohlenstoffkette mit einer einzigen oder einer doppelten Bindung erzetzt.

Das Monobromallylbromür, dessen ich mich bediente, stellte ich durch die Einwirkung von Natrium auf Tribrombydrin, $C_3H_5Br_3$, nach dem Verfahren des Hrn. Tollens, dar. Der Siedepunkt dieses Körpers (142°), der niedrigste von den zwei Isomeren, berechtigt mich ihm die Formel $CH_2=CBr---CH_2Br$ zuzuschreiben. Der Monobromallylalkohol, den ich daraus erhielt, siedete constant bei 152° unter einem Drucke von 776 mm.

Die Analyse ergab 58.09 und 58.16 pCt. Brom; die Formel: $C_3H_4Br---OH$ verlangt 58.39.

Dieser Alkohol entspricht also wahrscheinlich der Formel:

$$CH_2.CBr=CH_2OH,$$

mit wässrigem Kali behandelt, liefert er leicht den Propargylalkohol.

Hierbei will ich noch bemerken, dass bei der Darstellung dieses Monobromallybromürs durch Destilliren von Tribrombydrin über gepulvertes Aetznatron sich beträchtliche Mengen von Propargylbromür, C_3H_3Br, bilden, welches sich im ersten Theil der Destillation des Rohproduktes befindet. Es entsteht auch etwas Dipropargyl bei der Destillation der Verbindungen $C_6H_{10}X_4$ des Diallyls mit den Halogenen über trocknes Aetzkali oder Aetznatron. Die Verbin-

[1]) Diese Berichte XIII, 460.

dungen $C_3H_5X_3$ und $C_6H_{10}X_4$ enthalten den secundären Haloäther ···CHX···, welcher unbeständiger ist, als der primäre ···CH_2X. Die Entziehung der Halogene als HX ist bei einer einzigen Einwirkung vollständig sogar mit festen Alkalien. Es ist dies aber nicht mehr der Fall bei den Aethern, welche ausschliesslich primäre sind. Man kann z. B.

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ \vdots \\ CH_2Br \end{matrix}$$

über Aetznatron ohne Veränderung destilliren. Indessen ist zu bemerken, dass der Siedepunkt dieses Körpers im Vergleich mit Tribromhydrin und den Diallylverbindungen bedeutend geringer ist. Dieser Umstand hat einen grossen Einfluss auf die Beständigkeit.

Laurain, 12. Februar 1881.

---

78. A. Michaelis und Cl. Panek: Ueber Benzophosphinsäure, $C_6H_4\langle^{CO.OH}_{PO\,OH}$.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

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

Die früher von uns dargestellte (Para)Tolylphosphinsäure

$$C_6H_4\langle^{CH_3}_{PO\,OH}$$

lässt sich ebenso wie die entsprechende Arsenverbindung [1]) sehr leicht durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiren. Salpetersäure oder Chromsäuremischung sind dazu nicht geeignet. Die Lösung von je 10 g der Phosphinsäure in 1 L Wasser wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kalihydrat versetzt, auf einem Babo'schen Luftbade bis 50° erwärmt und derselben die berechnete Menge (18.4 g) gelösten Kaliumpermanganats nach und nach hinzugefügt. Nach sechs bis acht Tagen ist alles Kaliumpermanganat zu Mangansuperoxyd reducirt, man filtrirt von demselben ab, übersättigt mit Essigsäure und verdampft zur Trockne. Der Salzrückstand besteht aus essigsaurem Kalium und zweifach saurem benzophosphinsaurem Kalium $C_6H_4\langle^{CO.OK}_{PO\,OH}$, welche leicht durch Alkohol von

[1]) Diese Berichte XIII. 2176.

einander getrennt werden können, indem in diesem essigsaures Kalium sich bekanntlich leicht löst, während das benzophosphinsaure Salz darin unlöslich ist. Erwärmt man dagegen das concentrirte Filtrat mit überschüssigem Eisessig, ohne denselben zu verdunsten, so besteht der Rückstand aus essigsaurem Salz und übersaurem benzophosphinsaurem Kalium $C_6H_4\begin{cases}CO.OK\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases}$. Dieses oder das zweifach saure Salz wird zur Darstellung der freien Säure in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung bei etwa 50° langsam concentrirt. Die Benzophosphinsäure scheidet sich dann in glänzenden, durchsichtigen, gestreiften Tafeln aus. Sollte die Säure Spuren von Chlorkalium enthalten, so lässt sie sich von diesem leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser verdünnter Salzsäure befreien.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	41.59	41.77
H	3.47	3.47.

Die Benzophosphinsäure $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases}$ ist eine schön krystallisirende, sehr beständige Verbindung. Sie ist in Wasser leicht, schwerer in Salzsäure und in Alkohol löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in atlasglänzenden, verfilzten Nadeln, aus Salzsäure, wie schon gesagt, in Tafeln. Beim Erhitzen schmilzt sie, jedoch erst über 300° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur zum Theil in Benzoësäure und Metaphosphorsäure unter gleichzeitiger Verkohlung eines anderen Theiles:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases} = C_6H_5CO.OH + HPO_3.$$

Ein (annähernd) quantitativ ausgeführter Versuch ergab, dass 0.3265 Phosphinsäure 0.1064 g Benzoësäure oder 32.3 pCt. lieferten, während obige Gleichung 60.4 pCt. verlangt. Es zerfällt also etwa die Hälfte der Säure in Benzoësäure und Metaphosphorsäure, die andere Hälfte verkohlt. Mit Wasser und Brom kann man die Benzophosphinsäure auf 130° erhitzen, ohne dass der Phosphorsäurerest abgespalten wird, während die Tolylphosphinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases} + Br_2 + H_2O = PO(OH)_3 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} + BrH$$

zerfällt.

Die Benzophosphinsäure ist eine dreibasische Säure. Am leichtesten lässt sich das neutrale Silbersalz erhalten; es entsteht, indem man die Säure mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Silbernitrat versetzt, als weisser, amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	61.9	61.7

In Salpetersäure sowohl als in Ammoniak ist das Salz leicht löslich. Versetzt man freie Benzophosphinsäure mit Silbernitrat, so entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag, der wahrscheinlich ein saures Silbersalz ist.

Ein zweifach saures Kaliumsalz wird, wie oben gesagt, bei der Darstellung der Säure erhalten, indem man die nach der Oxydation erhaltene alkalische Lösung mit Essigsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Nach dem Umkrystallisiren des nach dem Behandeln mit Alkohol erhaltenen Rückstandes aus Wasser hat es die Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}CO.OK\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases} + H_2O$. Es bildet feine Nadeln, verliert bei 100 bis 110° sein Wasser und ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

Erhitzt man dieses Salz mit Eisessig oder versetzt man die wässerige Lösung desselben mit etwas verdünnter Salzsäure, so scheidet sich das in Wasser schwer lösliche, übersaure Salz

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OK\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases}$$

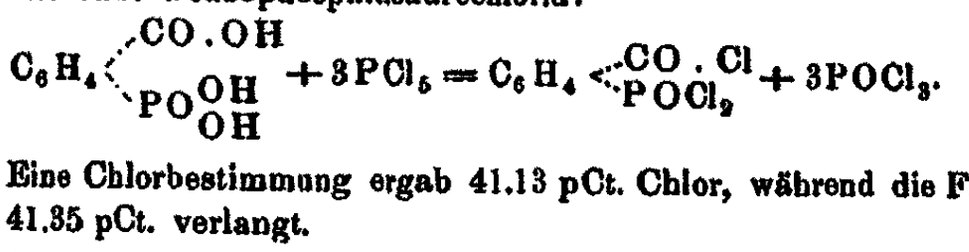
aus, dass beim Verdunsten einer heissen, wässrigen Lösung desselben bei 50° in langen durchsichtigen, zu Büscheln vereinigten Säulchen auskrystallisirt. Das Salz ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass, wenn man eine mässig concentrirte Lösung eines Kaliumsalzes (z. B. KNO_3) mit einer concentrirten Lösung von Benzophosphinsäure versetzt, ähnlich wie durch Weinsäure, sogleich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag dieses Salzes ausgeschieden wird.

Benzophosphinsaures Natrium konnte bis jetzt nicht in Krystallen erhalten werden, weder durch Verdunsten der durch Natronlauge neutralisirten Säure noch durch Fällen einer solchen Lösung durch Alkohol. Ein Baryumsalz entsteht leicht durch Versetzen der freien Säure mit Chlorbaryum als krystallinischer Niederschlag. Ebenso wird die freie Säure durch Eisenchlorid gefällt, indem ein weisser, in verdünnter Salzsäure nur schwer löslicher Niederschlag entsteht.

Erhitzt man 1 Th. Benzophosphinsäure mit 3 Th. Phosphorpentachlorid, so erhält man leicht das Benzophosphinsäurechlorid



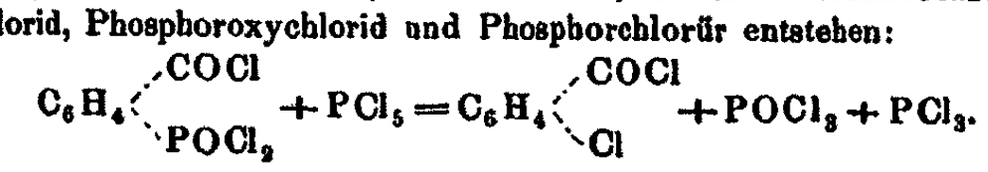
In der Kälte wirken die genannten Substanzen fast nicht auf einander ein. Die nach dem Erhitzen erhaltene Flüssigkeit spaltet sich bei der Destillation leicht in Phosphoroxychlorid und das bei 315° siedende Benzophosphinsäurechlorid:



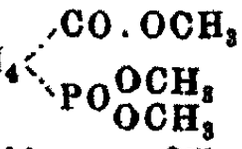
Eine Chlorbestimmung ergab 41.13 pCt. Chlor, während die Formel 41.35 pCt. verlangt.

Diese Verbindung bildet eine farblose, bei 83° schmelzende und bei 315° völlig unzersetzt siedende Krystallmasse, die von kaltem Wasser kaum angegriffen wird, mit heissem Wasser sich leicht zu Benzophosphinsäure und Salzsäure umsetzt. Mit wässrigem Ammoniak entsteht ein als weisses Pulver sich ausscheidendes Amid; mit Alkohol ein Gemisch von neutralem und einfach saurem Aether, das als dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit beim Verdunsten einer Lösung des Chlorids in Alkohol hinterbleibt.

Erhitzt man das Benzophosphinsäurechlorid mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 200°, so zerfällt es, indem Monochlorbenzoylchlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür entstehen:



Das Monochlorbenzoylchlorid liefert beim Zersetzen mit Wasser leicht die bei 252° schmelzende (Para)Monochlorbenzoësäure.

Der Benzoësphosphinsäuremethyläther  entsteht beim Erhitzen von Jodmethyl mit benzophosphinsaurem Silber als dicke, nicht krystallisirende und nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Es wird nicht uninteressant sein, die Benzophosphinsäure auf ihre eventuellen antiseptischen Eigenschaften und ihre physiologische Wirkung zu untersuchen.

Aachen, im Februar 1881.

79. Peter Claësson: Ueber Dithioglycolsäure.

(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren habe ich [1]) die Thioglycolsäure und ihre salzartigen Derivate näher beschrieben. Sie haben ein ganz besonderes Interesse, weil die doppelte Funktion der Säure als Carbonsäure und Sulfhydrat in ihnen so sehr scharf hervortritt.

Es sind nachher von verschiedenen Verfassern mehrere Derivate dieser Säure dargestellt worden, die zwar nicht von Thioglycolsäure erhalten sind, aber von welchen doch durch eine einfache Operation Thioglycolsäure als Spaltungsprodukt zu erhalten ist. Als solche sind zu erwähnen: Cyanthioglycolsäure oder Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure [2]). Beide gehen leicht in Thioglycolsäure über. So ist es auch der Fall bei Senfölessigsäure, Thiohydantoïn, und ihren Substitutionsderivaten. Sämmtliche Verbindungen geben durch geeignete Behandlung als Zersetzungsprodukt Thioglycolsäure, wie ich [3]) für Senfölessigsäure, Andreasch [4]) für Thiohydantoïn und Liebermann und Lange [5]) für Diphenylthiohydantoïn gezeigt haben [6]). Nach den letzten Verfassern muss diesem Verhältniss Rechnung getragen werden bei Aufstellung von Constitutionsformeln für diese Verbindungen, weil sonst eine Umlagerung dabei vor sich gehen sollte. Diese Auffassung scheint vollständig berechtigt.

Ich werde hier ein anderes Derivat der Thioglycolsäure beschreiben, die intermediäre Verbindung zwischen Thioglycolsäure und Sulfoessigsäure, die Dithioglycolsäure, welcher somit die Formel

$$\begin{matrix} HOCOCCl_2S \\ \vdots \\ HOCOCH_2S \end{matrix}$$

zukommt. Diese Säure ist demnach der einfachste

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 118.
[2]) Diese Berichte X, 1846.
[3]) ibid. X, 1852.
[4]) ibid. XII, 1385.
[5]) ibid. XII, 1588.
[6]) Durch Erwärmen von Diphenylthiohydantoïn mit Alkalien haben Liebermann und Lange (l. c.) Thioglycolsäure erhalten, ebenso wie Andreasch (l. c.) vorher in derselben Weise aus Thiohydantoïn dieselbe Säure erhalten hatte. Um die Identität dieser Säure festzustellen, haben Liebermann und Lange die Baryum-, Blei- und Quecksilbersalze dargestellt, die alle nach der Formel $C_2H_2SO_2R$ zusammengesetzt sind. Baryum- und Quecksilbersalze von dieser Zusammensetzung sind zwar vorher gekannt, aber dies findet nicht bei dem Bleisalz statt, welches die freie Bleithioglycolsäure wäre. Vergebens habe ich die Säure darzustellen versucht. Ich habe immer das Bleisalz dieser Säure erhalten, oder wenigstens ein Gemenge von beiden. Andere Verfasser (vergl. Siemens, diese Berichte VI, 659, und Nietzki, Journal pr. Ch. [2] 16, 1) geben auch dem Salz die Zusammensetzung $PbO_2C_2SH_2$. Es möchte daher wünschenswerth erscheinen, dass die Herren Verfasser näher angeben, wie sie ihr Salz dargestellt haben und seine Eigenschaften.

Repräsentant einer neuen Reihe von Säuren, von welchen sie die einzige bis jetzt gekannte Verbindung ist.

Die Thioglycolsäure geht durch gelinde Oxydationsmittel in Dithioglycolsäure über. Als solche können Jod, Kupfersalze ebenso wie Luft benutzt werden. Man hat hier ein völlig analoges Verhältniss wie bei Mercaptan. Auch Eisenoxydsalze oxydiren Thioglycolsäure in derselben Weise.

Die Darstellung von Dithioglycolsäure ist daher sehr einfach:

1) Eine Lösung von thioglycolsaurem Kali wird mit Jod versetzt, so lange dieses sich farblos löst. Aus der Lösung wird die freie Säure nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Der Aether muss völlig alkoholfrei sein, sonst wird die Säure als eine bald fest werdende Masse erhalten.

2) Durch Kupfersalze wird die Thioglycolsäure in eine Kupferverbindung übergeführt. Gleichzeitig bildet sich auch Dithioglycolsäure, welche mit Aether extrahirt werden kann.

3) Von der Luft wird die Thioglycolsäure leicht oxydirt, wie ich in meiner Abhandlung über diese Säure schon erwähnt habe. Hierbei wird auch Dithioglycolsäure gebildet. Man verfährt so, dass durch eine Lösung von thioglycolsaurem Kali, zweckmässig mit etwas Eisenchlorid versetzt, ein Strom von Luft durchgeleitet wird, bis die Reaktion der Thioglycolsäure verschwunden ist. Die Dithioglycolsäure kann nachher durch Aether extrahirt werden.

Dithioglycolsäure, $\begin{matrix} SCH_2COOH \\ | \\ SCH_2COOH \end{matrix}$, ist, wie vorher erwähnt, eine feste, krystallisirbare Säure. Schmelzpunkt 100°. Von Eisensalzen wird sie nicht gefärbt. Nur essigsaures Blei und salpetersaures Silber bringen Niederschläge hervor. Die Bleifällung wird allmählich krystallinisch, die Silberfällung verträgt nicht die geringste Erhitzung, ohne geschwärzt zu werden. Von übermangansaurem Kali wird die Säure quantitativ zu Sulfoessigsäure oxydirt und von reducirenden Mitteln in Thioglycolsäure zurückverwandelt. Die letzte Eigenschaft ist zugleich die beste Reaktion der Säure. Diese wird mit Zink- und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach einiger Zeit wird mit Aether extrahirt. Nach Verjagung des Aethers wird der Rückstand auf Thioglycolsäure mittelst Eisen- oder Kupferchlorid geprüft.

Die Salze sind im Allgemeinen wenig charakteristisch, sehr leicht löslich in Wasser und schwer krystallisirt zu erhalten. Im krystallisirten Zustande habe ich nur folgende zwei erhalten.

Das saure Kalisalz, $\begin{matrix}KOCOCH_2S\\KOCOCH_2S\end{matrix} + H_2O$, krystallisirt aus siedendem Alkokol in Nadeln. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

K	39.1	16.42	16.53	—
S_2	64	26.87	26.54	26.20
H_2O	18	7.57	7.87	—
$C_4H_5O_4$	117	49.14	—	—
$KS_2C_4H_5O_4 + H_2O$	238.1	100.00	—	—

Das neutrale Baryumsalz, $Ba\begin{matrix}OCOCH_2S\\OCOCH_2S\end{matrix} + 4H_2O$, ist dadurch ausgezeichnet, dass es bei Zusatz einer kleinen Quantität Alkohol aus seiner Lösung gefällt wird. Es wird dabei zuerst amorph, nach einiger Zeit aber krystallinisch erhalten. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 2 Moleküle Wasser, das übrige bei 100°.

Ba	137	35.22	34.51
$S_2O_4C_4H_4$	180	46.28	—
$4H_2O$	72	18.50	18.69
$BaS_2O_4C_4H_4 + 4H_2O$	389	100.00	—
Ba	137	38.81	38.89
$S_2O_4C_4H_4$	180	50.99	—
$2H_2O$	36	10.20	—
$BaS_2O_4C_4H_4 + 2H_2O$	353	100.00	—

Der Aethyläther wird aus der Säure und absolutem Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas leicht erhalten. Er ist ein dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, mit einem im höchsten Grade unangenehmen und lange anhängenden Geruch. Er destillirt bei etwa 280° unter theilweiser Zersetzung. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aether setzt sich nach einiger Zeit das Amid in nierenförmigen Krystallaggregaten ab. In siedendem Alkohol ist es leicht, in kaltem schwer löslich. Schmelzpunkt 155°.

80. Peter Claësson: Ueber eine charakteristische Farbenreaktion der Sulfhydrate.

(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Andreasch [1]) hat auf die intensive Farbenreaktion aufmerksam gemacht, welche Eisenchlorid in der Lösung von thioglycolsauren Salzen hervorbringt. Die Lösungen werden nämlich tief roth gefärbt. Er nimmt an, dass sie von der Bildung einer Ferrithioglycolsäure bedingt ist. Ich bin ganz derselben Meinung und diese wird da-

[1]) Diese Berichte XII, 1890.

durch gestützt, dass ein kleiner Zusatz von Eisenchlorid die Oxydation der Thioglycolsäure mittelst Luft bedeutend beschleunigt, was natürlich durch eine wechselnde Oxydation und Reduktion bedingt ist. Andreasch glaubt, dass diese Reaktion mir und anderen Forschern, die sich mit dieser Säure beschäftigt haben, entgangen ist; ist es dies aber meines Theils wenigstens nicht der Fall. Ich habe sie nicht erwähnt, weil ich wusste, dass sie nicht allein der Thioglycolsäure zukommt. Bei meinen vielfältigen Arbeiten mit Sulfhydraten habe ich dieselbe Reaktion bei ihnen oftmals wahrgenommen und sofort erkannt, dass sie von denselben Ursachen abhängt, welche die bekannte rothe Farbe bedingen, welche Rhodankalium und Eisenoxydsalze mit einander geben. In der That scheint nun diese Eisenreaktion alle Sulfhydrate ohne Ausnahme zu charakterisiren. Da diese Thatsache von Bedeutung sein kann bei Feststellung von der Constitution schwefelhaltiger Verbindungen, so will ich hier meine Fachgenossen kurz darauf aufmerksam machen. Sulfide und Bisulfide geben nämlich keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid.

Ich habe folgende Verbindungen geprüft:

Methylsulfhydrat wird dunkel rothbraun gefärbt.
Aethylsulfhydrat - - - -
Amylsulfhydrat - - - -
Benzolsulfhydrat - - - -
Toluolsulfhydrat - - - -
Toluoldisulfhydrat - - - -
Thiacetsäure - - - -
Thioglycolsäure wird dunkel rothviolett gefärbt.
Thiomilchsäure wird in derselben Weise gefärbt.
Rhodanmetalle werden dunkelroth gefärbt.
Unterschwefligsaure Salze werden in derselben Weise gefärbt.
Sulfhydrate der Alkalien und alkalischen Erden werden grün gefärbt.

Alle zeigen somit in der That mit Eisenchlorid scharfe Farbenreaktionen, die entweder blutroth oder dunkelroth, mit einem Spielen in braun oder violett, sind; nur die Metallsulfhydrate geben eine beinahe rein grüne Farbe.

Die Reaktion wurde in derselben Weise, wie Andreasch angiebt, vorgenommen. Ein wenig von der Substanz wurde je nach seiner Natur in Wasser oder Alkohol gelöst. Darnach wurde etwas Ammoniak- und einige Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung zugesetzt. Die Farbe tritt sogleich ein. Die Reaktion ist im Allgemeinen sehr scharf, nach einer Zeit verschwindet aber die Farbe wegen Reduktion. Diese Reduktion geht am schnellsten bei den unterschwefligsauren Salzen vor sich; hier ist auch die Reaktion weniger intensiv.

81. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Cinchonidins.

(Eingegangen am 15. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus meinen vor einiger Zeit in diesen Berichten (XIII, 2184 ff.) veröffentlichten Mittheilungen über das Cinchonidin und verschiedene Derivate desselben hat Hr. Hesse (diese Berichte XIV, 45) Veranlassung genommen, von Neuem auf seine Behauptung von der Existenz des Homocinchonidins als eines eigenen chemischen Individuums zurückzukommen. — Da in diesem Aufsatz des Hrn. Hesse von thatsächlichem Material nichts Neues enthalten ist, und gerade die Verschiedenheiten, welche zur Rechtfertigung der Unterscheidung von Cinchonidin und Homocinchonidin jetzt angeführt sind, eher geeignet sind, die entgegengesetzte Ansicht, wonach das letztere nur unreines Cinchonidin ist, zu stützen — so würde ich mir eine Berichtigung von Hesse's Aufstellungen erspart haben, wenn nicht einige, gegen mich persönlich gerichtete, Bemerkungen, die die Zuverlässigkeit meiner Angaben in Zweifel ziehen sollen, eine Zurechtweisung erheischten. —

Zunächst meint Hr. Hesse, meine Behauptung über die Natur des sogenannten Homocinchonidin könne auf die von ihm untersuchten Alkaloïde keine Anwendung finden, weil er dieselben der Reinigung mittelst Weinsäure unterworfen hätte! Diese Argumentation muss ich als entschieden unrichtig bezeichnen: denn es gelingt, wie man sich leicht überzeugen kann, durchaus nicht in allen Fällen durch einmaliges Ueberführen in das Tartrat aus unreinen Cinchonidinpräparaten gleich reines Cinchonidin zu erhalten, vielmehr ist bei manchen, in den Handel kommenden Präparaten (und das sind eben die von Hesse als Homocinchonidin angesprochenen) eine mehrmalige Wiederholung dieses Processes und zwar mit heissen Lösungen nöthig, um gradatim den Schmelzpunkt der, als Tartrat ausgeschiedenen, Base von 205° bis auf 200° C. herabzudrücken! Ob die Reinigung durch Weinsäure leicht oder schwieriger vor sich geht, dafür ist zunächst die Natur der, das Cinchonidin begleitenden, Verunreinigungen — deren, wie ich schon früher hervorhob, in den verschiedenen Handelspräparaten sehr wesentlich verschiedene vorkommen — maassgebend, daneben ist aber, was ich gleichfalls schon früher betonte, noch in Betracht zu ziehen, dass diese verschiedenen Verunreinigungen, wenn sie neben einander vorkommen, sich in ihrer modificirenden Einwirkung auf Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit der Cinchonidinpräparate unter Umständen gegenseitig beeinflussen. — Gerade mit Rück-

sicht auf diese Verhältnisse, namentlich auf die Feststellung der Natur dieser, in manchen käuflichen Cinchonidinsorten bald mehr bald weniger zahlreich mit einander vermischten, Verunreinigungen hatte ich in meiner Abhandlung gesagt, dass ich noch zu keiner vollständigen Beantwortung der mir gestellten Fragen gelangt sei: Und ich glaube das z. B. auf S. 2186 deutlich genug ausgesprochen zu haben! Dennoch sucht Hr. Hesse meine Worte so zu fassen, als ob ich gesagt hätte, über die Frage nach der Identität der dem sogenannten Homocinchonidin zu Grunde liegenden Base mit Cinchonidin sei ich noch nicht zu einem definitiven Abschluss gelangt! — Obgleich ich dann im Weitern (S. 2186) hervorgehoben hatte, dass die, durch gewisse Verunreinigungen bewirkte, Modificirung in der Form des Cinchonidinsulfats durch Zusatz von Chininsulfat wieder aufgehoben wird — führt dieses Hr. Hesse als ein neues Belehrungsmaterial gegen mich an, meint, ohne Berücksichtigung solcher Eigenthümlichkeiten müsse die exakte Beurtheilung dieses Gegenstandes auf ganz besondere Schwierigkeiten stossen und findet es danach begreiflich, dass ich, eben weil mir die Kenntniss dieser — **doch von mir selbst angegebenen!** — Thatsache fehle, zu keiner vollständigen Erledigung gelangt sei! dass Hr. Hesse als Argument gegen meine Beobachtung auch den Umstand durchblicken lässt, dass ich noch nicht so lange, als er, an den Chinaalkaloïden studire, das ist doch zu naiv, als dass es einer weitern Bemerkung dazu bedürfte! —

Zu den besonders wichtigen Eigenthümlichkeiten, ohne deren Berücksichtigung..., rechnet Hr. Hesse auf das Verhalten eines, gewisse Mengen Cinchonin enthaltenden, Cinchonidinsulfats; ich muss gestehen, mir scheint gerade dieser Fall einer der allereinfachsten zu sein: denn dass ein solches Gemisch durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Tartrate leicht getrennt werden kann, ist längst bekannt, und dass unter Umständen der Schmelzpunkt desselben bei 209° C. liegen kann, ist ebenfalls leicht verständlich: Einen nennenswerthen Einfluss auf die Krystallform des Cinchonidinsulfats üben aber geringe Mengen von Cinchoninsulfat — wie man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann — nicht aus, und wenn grössere Mengen Cinchoninsulfat beigemengt sind, so krystallisiren diese in, mit blossem Auge wahrnehmbaren, Sonderkrystallen für sich! Ebenso wenig vermag ein Cinchoninsulfatzusatz die modificirten Krystallformen eines sonstverunreinigten Cinchonidinsulfats zu beeinflussen, wie das für Chininsulfatzusatz nachgewiesen ist. —

Weiter (S. 47) will Hr. Hesse meine Angabe, dass einem früher (vor 2—2½ Jahren) aus der Zimmer'schen Fabrik bezogenen Cin-

chonidin nach unseren Analysen die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zukommt, durch die Mittheilung widerlegen, dass später Hr. Kerner ein, aus der gleichen Fabrik stammendes, Alkaloïd für Homocinchonidin erklärt hat und dass dasselbe daher nach der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzt sein müsse! An diese Widerlegung wird Hr. Hesse bei ruhiger Ueberlegung selbst nicht glauben können! Denn wo hat er in meiner Abhandlung gelesen, dass allen aus dieser Fabrik stammenden Cinchonidinpräparaten die Base mit der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zu Grunde liege? Oder wer hat ihm gesagt, dass alle seit mehreren Jahren dort hergestellten Cinchonidinpräparate identisch sind? Und wohin endlich soll diese Logik des Hrn. Hesse der Thatsache gegenüber führen, dass in neuerer Zeit dieselbe Fabrik ein Cinchonidinsulfat liefert, dessen Base bei 201° C. schmilzt?!

Das von Hrn. Buchler seit einigen Jahren uns unter der Bezeichnung „Homocinchonidin“ gelieferte Alkaloïd, das in der Braunschweiger Fabrik schon seit lange fast genau so, wie jüngst von Hrn. Hesse (Ann. 205, 205) die Darstellung des Homocinchonidins vorgeschrieben ist, dargestellt wird, muss jetzt, nachdem ich seinen Schmelzpunkt auf 200° C. bringen konnte, Hr. Hesse selbst als ein nicht ganz reines oder, wie er sagt, „im wesentlichen“ Cinchonidin anerkennen. Allein dieses gezwungene Zugeständniss fasst er in eine Form, die der Sache ferner Stehenden den Eindruck machen muss, als ob Hr. Hesse damit eine neue Berichtigung gegen mich vorbrächte und sich nicht lediglich der von mir ausgesprochenen Ansicht fügte! Mit dieser Erklärung des Hrn. Hesse aber muss, ganz abgesehen von der Form derselben, für Jeden, der das Buchler'sche Präparat einmal unter Händen gehabt hat, die ganze Frage erledigt sein; denn vergleicht man dasselbe mit dem, was zu verschiedenen Zeiten von Hrn. Hesse zur Charakterisirung des sogenannten Homocinchonidin angegeben ist, so findet man es in allen Punkten damit vollkommen übereinstimmend bis auf die neuerdings von mir nachgewiesene Inconstanz des Schmelzpunktes von 205° C., und wenn Hr. Hesse so freundlich sein will, sein vermeintliches Homocinchonidin der Reinigung durch Weinsäure mehrmals zu unterwerfen — namentlich in der Art, dass die Seignette- und Cinchonidinsalzlösungen heiss vermischt und die auskrystallisirten Tartrate jedesmal mit wenig Wasser ausgekocht oder aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden —, so wird er das Alkaloïd schliesslich auch mit dem Schmelzpunkt 200° C. erhalten. Ganz ähnlich verhält es sich mit der von mir und Dannenbaum verarbeiteten Base: $C_{20}H_{24}N_2O$. Auch deren Schmelzpunkt bleibt beim Reinigen nicht constant bei 205° C., und wenn Hr. Walter, der den kleinen, von unserer Untersuchung übriggebliebenen Rest in dieser Richtung unter-

sucht hat, bis jetzt den Schmelzpunkt nicht weiter als auf 202° C. bringen konnte, so wird auch diese Thatsache schon genügen, die neueste von Hrn. Hesse gewählte Version, wonach nun dieses Alkaloïd Homocinchonidin sein soll, auf ihren wahren Werth zurückzuführen. —

Was endlich die These 4) des Hrn. Hesse, „dass die durch Erhitzen von Cinchonidinsalzen mit Anilin gebildete Base wahrscheinlich weder Phenylhomocinchonidin noch Phenylcinchonidin sei", anbetrifft, so wird derselbe nach der gleichzeitig mit seinem Aufsatz von mir und Bottler veröffentlichten Mittheilung „Ueber Toluylchinine" (diese Berichte XIV, 82) eingesehen haben, wie überflüssig seine Kritik war. Nur auf Zweierlei möchte ich Hrn. Hesse aufmerksam zu machen nicht unterlassen: Nämlich einmal darauf, dass es doch wohl ein Unterschied ist, ob man ein Cinchonidinsalz für sich allein oder zugleich mit einer reagirenden Substanz, wie in diesem Fall Anilin, erhitzt — und zweitens darauf, dass es für die Nachweisung der Thatsache, dass die Chinaalkaloïde — abweichend von andern tertiären Basen — beim Erhitzen ihrer Salze mit primären Basen der Umsetzung unter Ammoniakentwicklung fähig sind, gleichgültig ist, ob dabei zugleich die Umwandlung in eine unkrystallinische Modification vor sich geht. Dass die erhaltenen neuen Basen die Zusammensetzung von phenylirtem Cinchonidin, resp. von toluylirten Chininen haben, das nachzuweisen war die Hauptsache. Nun und das haben die angeführten Analysen wohl zur Genüge geleistet! — Und wenn diese neuen Basen, was ich gern zugeben will, auch vielleicht richtiger als „Phenylcinchonicin" und „Toluylchinècin" bezeichnet werden, so ist das doch für die wesentliche Bedeutung der nachgewiesenen Thatsache so gut wie irrelevant, zumal von Hrn. Skraup (Ann. 201, 333) durch die Oxydation des Cinchonicins nachgewiesen ist, dass diese unkrystallisirbaren Modificationen den krystallisirten Chinaalkaloïden in Betreff der Funktionen der Sticktoffatome sehr nahe stehen. — Um in letzterer Beziehung — das darf ich wohl hier anführen — weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, lasse ich eben verschiedene Jodalkylverbindungen des Cinchonicins und Chinicins darstellen, deren Umsetzungen mit Kali u. s. w. dann weiter studirt werden sollen.

Freiburg i. B., den 12. Februar 1881.

82. R. H. C. Neville und A. Winther: Ueber die Stellung der Nitrogruppe in bei Nitrirung von Dibromtoluolen sich bildenden Nitrodibromtoluolen, sowie über einige andere Derivate des Toluols und der Toluidine.

(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es erschien uns von Interesse, die Stellung zu ermitteln, welche die Nitrogruppe in den Dibromtoluolen bei Einwirkung von Salpetersäure einnimmt. Nur drei Dibromtoluole liefern bei der Nitrirung Mononitroprodukte allein. Sie mussten zunächst unsere Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Die Tribromtoluole, welche man durch Substitution der Nitrogruppe durch Brom aus ihnen erhalten kann, konnten über diese Frage Aufschluss geben, da alle Tribromtolule bekannt sind [1]).

Die aus den Nitrodibromtoluolen entstehenden Amidoverbindungen, die wir früher beschrieben haben [2]), wurden in Diazoperbromide verwandelt und diese durch Erwärmen mit Eisessig in Tribromtoluole übergeführt.

Die Nitroverbindung aus Dibromtoluol 1. 3. 4 liefert in dieser Weise ein Tribromtoluol, das bei 112—113.6° schmilzt und das Tribromtoluol aus Dibromtoluol 1. 2. 5 hat den Schmelzpunkt 111.8 bis 112.8°. Beide stimmen mit dem Tribromtoluol 1. 2. 4. 5. ($CH_3 = 1$) überein. Schmelzpunkt 111.2—112.8°. Die Nitrogruppe nimmt daher in dem ersteren die Orthostellung zur Methylgruppe und die Parastellung zu dem Bromatom 3, die Metastellung zu dem Bromatom 4 ein. In dem Dibromtoluol 1. 2. 5 vertritt die Nitrogruppe die Parastellung zur Methylgruppe, die Ortho- zu dem einen und die Metastellung zu dem anderen Bromatom. Die schon früher (diese Berichte XIII, 973) ausgesprochene Vermuthung über die Stellung der Nitrogruppe in der Nitroverbindung des Dibromtoluols 1. 2. 5 wird hierdurch bestätigt.

Die Nitroverbindung von Dibromtoluol 1. 2. 3 giebt in obiger Weise eine Substanz, welche bei der Krystallisation aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 38—44° und Schuppen vom Schmelzpunkt 43—58° liefert neben kleinen in Alkohol wenig löslicher Nadeln, die noch nicht bei 240° schmelzen.

Die Trennung war zu schwierig, so dass nicht entschieden werden konnte, ob das Produkt aus mehreren Tribrom- oder aus Tribrom- und Tetrabromtoluolen, sowie Pentabromtuluol, deren Bildung

---

[1]) Diese Berichte XIII, 974. Chem. soc. 1880, 451.
[2]) Diese Berichte XIII, 962. Chem. soc. 1880, 429.

durch Einwirkung des Brom bei der Zersetzung des Diazoperbromids veranlasst sein konnte, bestehe.

Die obigen beiden Beispiele zeigen aber zur Genüge, dass es das Bestreben des Bromatoms sowohl als der Methylgruppe ist, die Nitrogruppe in Parastellung zu sich zu bringen, dass die Nitrogruppe aber auch in die Orthostellung zu ihnen treten kann, wenn die Parastellung schon besetzt ist und dass der vereinigte Einfluss von Methyl und einem Bromatom leicht den Widerstand überwindet, den das andere Bromatom dem Eintritt der Nitrogruppe in die Metastellung zu sich entgegensetzt.

Im Anschluss an unsere Abhandlung über die Dibromtoluole (diese Berichte XIII, 962) möchten wir noch einige Verbindungen beschreiben, die sich unschwer aus den bei jener Untersuchung gewonnenen Körpern darstellen und deren Constitutionen leicht aus den für diese ermittelten sich herleiten liessen. Bromnitrotoluol, $1(CH_3), 2(Br), 4(NO_2)$ wurde aus Bromnitrotoluidin $1.2(B_2), 4(NO_2), 5(NH_2)$ durch Entfernung der Amidogruppe erhalten. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 74—75° schmelzen. Aus diesem entsteht das Orthobromparatoluidin, Schmelzpunkt 25—26°, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Bei Zusatz von Brom zu der salzsauren Lösung dieses Bromtoluidins wird Tribromparatoluidin $1(CH_3)$, $2.3.4(NH_2).5$ als weisser Niederschlag gewonnen, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 82.5—83° krystallisirt.

Verwandelt man Dibromparanitrometatoluidin $1.2.4.5.6$ ($CH_3 = 1$), Schmelzpunkt 125—130°, in Diazoperbromid und zersetzt dieses durch Erwärmen mit Eisessig, so erhält man das in weissen Nadeln krystallisirende Tribromparanitrotoluol $1.2.4(NO_2)$ $.5.6$ vom Schmelzpunkt 105.8—106.8°. Dieses liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure und Fällen mit Wasser Tribromparatoluidin 1. 2. 4. 5. 6. Durch Lösen in Aether, Fällen mit starker Salzsäure und Waschen mit Aether wird es von dem Tribromnitrotoluol befreit. Das salzsaure Salz wird durch warmes Wasser oder kohlensaures Natron zersetzt, mit Wasserdampf destillirt und aus Alkohol krystallisirt. Es bildet Nadeln, die bei 118—118.6° schmelzen.

Die Lösung von Dibromparatoluidin $1.2.4.6$ in Salzsäure liefert beim Zusatz von Brom einen Niederschlag von Tetrabromparatoluidin, feine Nadeln, die bei 226—227° schmelzen.

Wir schliessen hier eine Tabelle des vorhergehenden und einiger in der früheren Abhandlung erwähnter Körper an.

Bromnitrotoluole				Monobromtoluidine				
CH_3	NO_2	Br	Schmelzp.	CH_3	NH_2	Br	Schmelzp.	Schmelzp. der Acetylverbindung
1	2	3	[4]) flüssig **	1	2	3	[4]) flüssig **	—
1	2	4	[2]) 44.4—45.2°	1	2	4	[2]) 30—32°	—
1	2	5? oder 3	[1]) 55°	1	2	5	[2]) 55—56°	156—157°
1	2	6	—	1	2	6	—	—
1	3	2	—	1	3	2	—	—
1	3	4	[2]) 31—32°	1	3	4	[2]) 30—32°	113.7-114.6°
1	3	5	[3]) 81—81.8°	1	3	5	[3])35.5—36°	167—168°
1	3	6	[4]) 76.8°	1	3	6	[3]) 78—79°	—
1	4	5	—	1	4	5	[2]) flüssig	117.5°
1	4	6	[4]) 74—75°	1	4	6	[4]) 25—26°	—

Dibromnitrotoluole						Dibromtoluidine					
CH_3	NO_2	Br	Br	Schmelzp.		CH_3	NH_2	Br	Br	Schmelzp.	Schmelzp. der Acetverbindung
1	2	3	4	[3]) 86.6—87.5°	*	1	2	3	4	[2]) 97—98°	*
1	2	3	5	—	-	1	2	3	5	[3]) 45—46°	—
1	2	3	6	—	-	1	2	3	6	—	—
1	2	4	5	—	-	1	2	4	5	—	—
1	2?	4	6	[4]) 80—81°	*	1	2	4	6	—	—
1	2	5	6	—	-	1	2	5	6	—	—
1	3	2	4	—	-	1	3	2	4	—	—
1	3	2	5	[4]) 69.5—70.2°	-	1	3	2	5	[4]) 72.5—73.1°	144—145°
1	3	2	6	—	-	1	3	2	6	[4]) 33—35°	—
1	3	4	5	[4]) 62—63.6°	-	1	3	4	5	[4]) 58—59°	162—163°
1	3	4	6	—	-	1	3	4	6	[3]) 74.6—75.5°	—
1	3	5	6	—	-	1	3	5	6	[4]) 86.4°	204—205°
1	4? 6?	2	3	[4]) 56.5—57.5°	*	1	4? 6?	2	3	[4]) 52—53°	*
1	4	2	5	[4]) 87—89°	-	1	4	2	5	[4]) 84.6—85°	—
1	4	2	6	[4]) 56.8—57°	-	1	4	2	6	[4]) 87—88°	—
1	4	3	5	—	-	1	4	3	5	[2]) 78°	—

Tribromtoluole

CH_3	NH_2	Br	Br	Br	Schmp.	Schmelzp. der Acetylverbindung
1	3	4	5	6	[4]) 96—96.8	[4]) 171—173
1	3	2	4	6	[3]) 100—101.6	
1	3	2	5	6	[4]) 93—94	[4]) 179—181
1	4	2	3	5	[4]) 82.5—83	
1	4	2	3	6	[4]) 118—118.6	

Bromnitrotoluidine

CH_3	NH_2	NO_2	Br	Schmp.	Acetverb.
1	2	5	3	[4]) 180.3—181.3	
1	2	3	5	[3]) 143	
1	4	3	5	[2]) 64—65	210.5
1	3	4	6	[4]) 179—181°	
1	3	6	5	[4]) 87—88?	*

Tribromnitrotoluol

CH_3	NO_2	Br	Br	Br	Schmp.
1	4	2	5	6	[4]) 105.8—106.8°

Tetrabromtoluidine

CH_3	NH_2	Br	Br	Br	Br	Schmp.
1	2	3	4	5	6	
1	3	2	4	5	6	[4]) 223—224
1	4	2	3	5	6	[4]) 226—227

Dibromnitrotoluidin

CH_3	Br	Br	NO_2	NH_2	Schmp.
1	2	6	4	5	[4]) 124—130°

* Erhalten aus Dibromtoluolen durch Nitrirung und Reduktion.
** Siehe aromatische Amidosulfosäuren diese Berichte XIII.
[1]) Dargestellt von anderen Forschern und nicht von uns untersucht.
[2]) Dargestellt von anderen Forschern und als richtig befunden.
[3]) Verschieden von den Resultaten anderer Forscher.
[4]) Von uns zuerst dargestellt.

---

83. O. Wallach und Ernst Schulze: Ueber Basen der Oxalsäurereihe.

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

Ein nicht unerhebliches Hinderniss für die Gewinnung der besonders interessanten höheren homologen Glieder aus der Gruppe der „Oxaline“ besteht in der Schwierigkeit, die es hat, die höheren primären Aminbasen in einigen Mengen darzustellen.

Die Hofmann'sche Methode, noch sehr brauchbar für die Darstellung von Aethylamin, liefert bekanntlich mit steigendem Kohlenstoffgehalt der zur Verwendung kommenden Alkylverbindungen immer überwiegender sekundäre und tertiäre Amine. Wir haben es uns daher, nach manchen bis jetzt erfolglos gebliebenen Versuchen, brauchbare

neue Darstellungsweisen zu finden, angelegen sein lassen, die Bedingungen zu studiren, unter welchen bei Anwendung der bereits bewährten und für Darstellung im Grossen brauchbaren Methoden wesentlich primäre Amine entstehen.

Von der Voraussetzung geleitet, dass die Salpetersäureäther auf Ammoniak weniger energisch einwirken möchten als die Alkyljodide oder Chloride, sind wir, Lea folgend, von jenen Verbindungen ausgegangen.

Thatsächlich haben wir durch kurzes Erhitzen von 1 Theil Aethylnitrat mit 2 Theilen 10 procentigen alkoholischen Ammoniaks auf 100° eine Ausbeute an Aethylamin erhalten, die uns günstiger schien, als die unter gleichen Bedingungen mit Chloräthyl erhältliche, sind indess noch nicht in der Lage vergleichende Zahlen anführen zu können. Für die Darstellung von Propylamin jedoch glauben wir das von uns befolgte Verfahren schon jetzt als zweckmässig empfehlen zu können.

Da wir zu unseren Versuchen normales Propylnitrat bedurften, handelte es sich zunächst um die Darstellung dieses noch unbekannten Körpers. Die Gewinnung desselben ist an die Einhaltung ziemlich capriciöser Bedingungen geknüpft. Scheinbar unter ganz denselben Verhältnissen arbeitend, erhielten wir nämlich manchmal eine vorzügliche, dann wieder gar keine Ausbeute. Wir theilen daher die Versuchsbedingungen mit, unter denen arbeitend wir immer zu einer sicheren und guten Ausbeute gelangten.

Die zur Darstellung des Aethers dienende Salpetersäure hatte ein spec. Gewicht von 1.40 und wurde kurz vor ihrer Verwendung mit Harnstoff (etwa 6 g auf 1 L) bis zum Aufkochen erhitzt und durch die heisse Flüssigkeit einige Secunden ein starker Luftstrom getrieben. Ein mit absteigendem Kühler verbundener Destillationskolben von etwa 200 ccm Inhalt wurde nun mit einem frisch bereiteten Gemenge von 25 g dieser Säure mit 15 g Normalpropylalkohol beschickt und nach Hinzufügen von 2½—3 g Harnstoff und etwas Talk die Mischung erhitzt, bis das am Destillationsgefäss befestigte, in die Flüssigkeit tauchende Thermometer 95° zeigte. Dann wurde die Flamme entfernt und, ohne Erkalten zu lassen, ein frisch bereitetes Gemenge gleicher Volumina Säure und Propylalkohol nachgegossen[1]), schnell zum Sieden erhitzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 105° gestiegen war, wieder ohne erkalten zu lassen, das Gemisch von Säure und Alkohol nachgegossen u. s. w. Die Operation lässt sich 6 bis 12 Mal wiederholen. Die beim Erhitzen der Flüssigkeit übergegangenen, vereinigten Destillate werden nun

[1]) Wenn sich dabei rothe Dämpfe zeigen, sind sie durch kurzes Einblasen eines Luftstroms zu entfernen.

mit Wasser gewaschen. Es scheidet sich das normale Propylnitrat dann als dünnflüssiges Oel unter dem Wasser ab. Die getrocknete und rektificirte Verbindung siedet ohne Zersetzung bei 110.5°, das Isopropylnitrat bei 101—102°.

Zur Umsetzung in Propylamin wurden 10 Theile des Nitrats mit 19 Theilen 10procentigem alkoholischen Ammoniak 2—3 Stunden auf 100° erhitzt, der nicht verbrauchte Salpetersäureäther und Alkohol abdestillirt u. s. w. Aus dem schliesslich gewonnenen Propylamin erhielten wir Dipropyloxamid als einen bei 162° schmelzenden, schon früher sublimirenden Körper.

Folgende Oxaline haben wir seit unserer letzten Mittheilung neu dargestellt:

Oxalmethylin, $C_4H_6N_2$.

Dimethyloxamid (Schmelzp. 210°) wurde in bekannter Weise in Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$ übergeführt. Die früher schon gemachten Angaben[1]) über diese Base bestätigten sich vollkommen. Sie siedet bei 205°, ist mischbar mit Wasser und hat anfangs einen widerwärtigen, süsslichen Geruch, der jedoch sich verliert und einem schwach narkotischen weicht, wenn man die Base durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigt. Ausserdem bestimmten wir das spec. Gewicht bei 16° zu 1.2473 und die Dampfdichte nach V. Meyer.

	Gefunden	Berechnet
	4.10	4.02

Das jodwasserstoffsaure Salz der Base — durchsichtige Nadeln, löslich in Wasser und in Alkohol — wurde nun mit Jodwasserstoffsäure von 1.9 spec. Gewicht und Phosphor während sechs Stunden auf 135—140° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse wurde eine Base in Freiheit gesetzt, welche sich als Oxalmethylin, $C_4H_6N_2$, erwies.

	Berechnet für $C_4H_6N_2$	Gefunden
C	58.53	58.42 pCt.
H	7.31	7.35 -
N	34.15	34.16 -

Das Oxalmethylin ist flüssig, siedet bei 197—198°, mischt sich mit Wasser, hat ein spec. Gewicht von cr. 1.036, einen nur schwachen Geruch und giebt dem Oxaläthylin völlig analoge Reaktionen. Die Dampfdichte ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	3.09	2.86

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 52.

Das Platinsalz $[C_4H_6N_2.HCl]_2PtCl_4$ krystallisirt in Prismen und ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in salzsäurehaltigem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
Pt	34.16 und 34.10	34.24 pCt.

Das Zinkchloriddoppelsalz, $[C_4H_6N_2.HCl]_2ZnCl_2$, bildet grosse, wasserfreie Säulen vom Schmelzp. 128°. Es ist sehr löslich in Wasser, löslich in Alkohol und aus dieser Lösung mit Aether fällbar.

	Berechnet für	Gefunden
Cl	38.07	38.07 pCt.

Oxalmethylinjodmethyl, $C_4H_6N_2.CH_3J$. Jodmethyl und Oxalmethylin verbinden sich beim Vermischen unter sehr heftiger Reaktion. Bei Anwendung überschüssigen Jodmethyls bilden sich zwei Schichten, von denen die obere das Additionsprodukt ist, welches im Exsiccator zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umsetzung einer wässrigen Lösung des Jodids mit Chlorsilber und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Platinchlorid wurde das Salz $[C_4H_6N_2.CH_3Cl]_2PtCl_4$ erhalten, das, in Wasser gelöst, in schön ausgebildeten, anscheinend rhombischen Blättchen krystallisirt.

	Berechnet für	Gefunden
Pt	32.58	32.55 pCt.

Oxalpropylin, $C_8H_{14}N_2$.

Diese Base wurde aus Chloroxalpropylin dargestellt. Dem neulich über die Eigenschaften des letzteren Mitgetheilten fügen wir als Ergänzung hinzu, dass die bei 236° siedende Base ein spec. Gewicht von 1.09 hat. Ferner wurde die Dampfdichte ermittelt:

Berechnet	Gefunden
5.96	5.65

Das jodwasserstoffsaure Salz bildet schön ausgebildete Säulen. Für die getrocknete Verbindung $C_8H_{13}ClN_2.HJ$

	Berechnet	Gefunden
J	42.33	41.95 pCt.

Das Oxalpropylin ist eine ölige, schwach narkotisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei 229—230° siedet und bei 17° ein spec. Gewicht von 0.952 hat. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab:

Berechnet	Gefunden
4.80	4.80

Die Vereinigung der Base mit Jodmethyl erfolgt bereits in der Kälte, aber nicht unter so heftigen Reaktionserscheinungen wie bei den niederen Homologen. Die Zusammensetzung der Verbindung ent-

spricht der Formel $C_8H_{14}N_2 . CH_3J$, sie ist löslich in Wasser und ohne Zersetzung schmelzbar.

	Berechnet für	Gefunden
J	45.36	45.50 pCt.

Das Platinsalz, $[C_8H_{14}N_2CH_3Cl]_2PtCl_4$, aus dem Jodid dargestellt, bildet wohl ausgebildete Blättchen.

Das Zinkdoppelsalz, $[C_8H_{14}N_2 . HCl]_2 . ZnCl_2$, stellt sehr schöne, säulenförmige, bei 92° schmelzende Krystalle vor.

	Berechnet für	Gefunden
Cl	29.27	28.87 pCt.

Vergleicht man die Eigenschaften der bisher dargestellten gechlorten und chlorfreien Oxaline, so ergiebt sich namentlich, dass der Chlorgehalt auf den Siedepunkt der Verbindungen einen sehr geringen Einfluss hat und dass die, vorläufig übrigens nur annähernd (mit der Mohr'schen Wage) bestimmten spec. Gewichte der Homologen sich dem Molekulargewicht umgekehrt proportional verhalten, wie folgende Zusammensetzung ergiebt:

	$C_4H_5ClN_2$	$C_6H_9ClN_2$	$C_8H_{13}ClN_2$	$C_{12}H_{21}ClN_2$
Specifisches Gewicht	1.2437	1.1420	1.0900	—
Siedepunkt	205°	218°	236°	267—270°
	$C_4H_6N_2$	$C_6H_{10}N_2$	$C_8H_{14}N_2$	—
Specifisches Gewicht	1.0363	0.9820	0.9520	—
Siedepunkt	199°	212.5°	229°	—

Um über die Art der Atombindung im Molekül der Oxalinbasen Aufschluss zu erhalten, schien es angezeigt zu ermitteln, welche Spaltungsprodukte einzelne Repräsentanten der Basen zu liefern im Stande sind. Da nun bei der Destillation des Chloroxaläthylins über glühenden Kalk schon Andeutungen erhalten worden waren [1]), dass unter diesen Umständen eine Spaltung des Moleküls erfolgt, so haben wir auch das Oxalmethylin, Oxaläthylin und Oxalpropylin in grösserer Menge einer entsprechenden Behandlung unterworfen.

Die Operation wurde meist in der Weise vorgenommen, dass die schön und wasserfrei krystallisirenden Zinkdoppelsalze der Basen mit trockenem gebrannten Marmor gemengt in geeigneter Weise erhöhter Temperatur ausgesetzt wurden. Die entweichenden Dämpfe wurden condensirt, die Gase aufgefangen, nachdem sie concentrirte Salzsäure und dann Brom passirt hatten.

[1]) Diese Berichte XIII, 515.

Zunächst haben wir beim Chloroxaläthylin den Versuch mit 50 g der in das Doppelsalz verwandelten Base wiederholt.

In der vorgelegten Salzsäure wurden 10 g Salmiak gefunden; ein grosser Theil der Base war also unter Ammoniak-Abspaltung tiefgreifend zersetzt. Das übergegangene, flüssige Destillat konnte beim Rektificiren in folgende Fraktionen zerlegt werden:

1) 85—160° 4.8 g
2) 160—200° nur wenige Tropfen
3) 200—245° 2.8 g
4) 255—270° 5.2 g (von dieser Fraktion ging der grösste Theil bei 267° über.)

Fraktion 1 enthielt Wasser und zeigte deutlich die Pyrrol-Reaktion. Fraktion 3 bestand wesentlich aus unverändertem Chloroxaläthylin. Fraktion 4 erstarrte zum Theil zu weissen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Krystallnadeln. Durch Zusatz eines Gemenges von Benzol und Petroläther zu der abgekühlten Masse konnten die Krystalle von der Flüssigkeit gesondert werden. Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 136°. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_4H_6N_2$		Gefunden
C	58.53	58.58 pCt.
H	7.31	7.39 -
N	34.16	34.40 -

Die neue Verbindung hat demnach die Formel $C_4H_6N_2$; sie ist eine starke Base und konnte leicht in ein gut krystallisirendes Platinsalz verwandelt werden, das folgende Werthe bei der Analyse lieferte:

Berechnet für $[C_4H_6N_2 . HCt]_2 PtCt_4$		Gefunden
C	16.66	16.20 pCt.
H	2.43	2.46 -
Pt	34.24	34.37 -

Es liess sich nun erwarten, dass das Oxaläthylin dieselbe Zersetzung wie die gechlorte Base, nur in glatterer Weise zeigen würde. Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

Oxaläthylin-Zinkchlorid gab bei der Destillation über Aetzkalk auch Ammoniak ab, aber in weit geringerer Menge. Ein Theil der entweichenden Gase wurde von Brom absorbirt. Das entstandene Bromid siedete nach der Reinigung bei 129° und erwies sich bei der Analyse als Aethylenbromid.

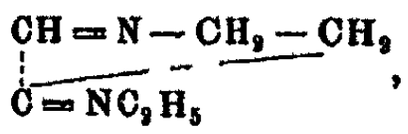
Berechnet		Gefunden
C	12.76	12.39 pCt.
H	2.12	1.97 -
Br	85.11	85.35 -

Das entstandene, flüssige Destillat konnte in mehrere Fraktionen zerlegt werden, die den bei dem Chloroxaläthylin erhaltenen ganz entsprechen. Auch hier war in der ersten Fraktion eine geringe Menge einer wie Pyrrol reagirenden Substanz und etwas Blausäure nachweisbar. Die zweite Fraktion (150—250°) enthielt wesentlich unverändertes Oxaläthylin. Die über 250° siedenden Antheile erstarrten und lieferten in etwas grösserer Menge, die bei 136° schmelzende, bei 267° siedende Base $C_4H_6N_2$.

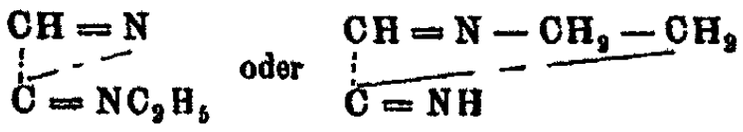
Für den Zerfall des Oxaläthylins kann man demnach die Gleichung aufstellen:

$$C_6H_{10}N_2 = C_4H_6N_2 + C_2H_4.$$

Welche Constitution man nun auch für das Oxaläthylin annimmt: diese Zersetzung lässt sich leicht deuten. Giebt man der Base z. B. die Formel



so kann aus einer solchen Verbindung durch Aethylen-Abspaltung entstehen



Diese Betrachtung zeigt die Wichtigkeit, die es hat, zu bestimmen, ob die neue Base, $C_4H_6N_2$, noch den Charakter einer tertiären besitzt. Soweit die immerbin äusserst geringe Quantität des vorhandenen Materials es gestattete, haben wir deshalb die Eigenschaften derselben festgestellt.

Die Base ist sehr löslich in Wasser; Brom, in die wässrige Lösung gebracht, wird momentan entfärbt. Beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl auf 100° entsteht[1]) ein in verfilzten Nadeln krystallisirendes hygroskopisches Jodid, das analysirt und aus dem nach der Behandlung mit Chlorsilber ein Platinsalz dargestellt wurde. Die Analyse dieser Verbindungen ergab:

Berechnet für $C_6H_{10}N_2.CH_3J$		Gefunden
C	33.33	32.65 pCt.
H	5.16	5.26 -
J	50.40	47.70; 47.91 pCt.

Berechnet für $[C_6H_{10}N_2CH_3Cl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	29.95	29.81 pCt.
Cl	32.22	31.97 -

[1]) Bei der Einwirkung von JCH_3 bei gewöhnlicher Temperatur scheint ein anderes Produkt zu entstehen.

Danach will es nahezu scheinen, als habe die Base noch zwei direkt durch Radicale vertretbare Wasserstoffatome. Doch bleibt eine Bestätigung dieser Versuche mit grösseren Mengen Material nöthig.

Jedenfalls musste es uns nach den beim Oxaläthylin gemachten Erfahrungen sehr aussichtsvoll erscheinen, die homologen Oxaline in entsprechender Weise zu zerlegen, und haben wir daher alles uns zu Gebote stehende Material zu dem Zweck benutzt; wie das Folgende zeigen wird, leider nicht mit dem gewünschten Erfolg.

Zunächst spalteten wir das Oxalmethylin. Hier konnten wir im vorgelegten Brom kein Aethylenbromid nachweisen. Die Zusammensetzung des Destillats war auch hier keine einheitliche. Es zerlegte sich in folgende Fraktionen:

1)	95—105°	6 g
2)	105—135°	5 g
3)	135—250°	6—7 g
4)	250—270°	2—3 g

In Fraktion 1—3 konnten wir nur Wasser, Pyrrol, Oxalmethylin nachweisen. Fraktion 4 erstarrte zu Nadeln, welche bei 268° siedeten, bei 136—137° schmolzen und sich bei der Analyse als $C_4H_6N_2$ erwiesen.

	Gefunden
C	58.49 pCt.
H	7.35 -
N	34.13 -

Die Thatsache, dass aus Oxalmethylin bei höherer Temperatur dasselbe Produkt entsteht, wie aus Oxaläthylin, ist um so schwerer zu erklären, als das feste Umwandlungsprodukt mit Oxalmethylin isomer ist. Wir wollen die bei 136—137° schmelzende Base, $C_4H_6N_2$, einstweilen als Para-oxalmethylin bezeichnen. Es ist nun interessant, dass noch eine Base von der einfachen Formel $C_4H_6N_2$ bekannt, wenn auch bis jetzt hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften kaum untersucht ist [1]), nämlich das Methylglyoxalin. Diese Beziehung, sowie Erwägungen, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann, hatten uns anfangs hoffen lassen, unter den Spaltungsprodukten des Oxalmethylin dem Glyoxalin selbst zu begegnen. Jedenfalls ist es für uns nöthig, das Methylglyoxalin darzustellen und mit dem Oxalmethylin und Paraoxalmethylin zu vergleichen. Die nöthigen Vorarbeiten sind bereits in Angriff genommen.

Wenn wir erwartet hatten, dass das Oxalpropylin bei seiner Spaltung mit Calciumoxyd uns klarere Aufschlüsse geben würde als das Oxalmethylin, so sahen wir uns auch darin getäuscht. Wir erhielten in diesem Fall in dem gewonnenen Destillat eine viel reich-

[1]) Diese Berichte X, 1872.

lichere Quantität einer wie Pyrrol sich verhaltenden Flüssigkeit, als bei den niederen Homologen, als Hauptprodukt aber einen zwischen 250—255° siedenden Antheil, der nicht erstarrte und jedenfalls eine neue Base enthielt. Da eine Reinigung derselben vom beigemengten unveränderten Oxalpropylin jedoch nicht erzielt werden konnte, so liess sich aus der Analyse eine Formel mit Sicherheit nicht berechnen.

(Gefunden: C 67.06 u. 66.96; H 9.47 u. 9.44; N 23.43 pCt.)

Wir veröffentlichen diesen Abschnitt unserer Versuche jetzt, weil es längere Zeit dauern wird, ehe das nöthige Material zu neuen Versuchen wieder beschafft ist, die sich dann wesentlich auf eine Untersuchung der bei der Oxydation der chlorfreien Oxaline entstehenden Produkte richten sollen.

---

84. L. Rügheimer: Ueber Phenylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Dichloräthylbenzol ($C_6H_5CCl_2CH_3$) in alkoholischer Lösung und nachheriges Zersetzen des entstehenden Nitrils mit Barytwasser haben Ladenburg und ich[1]) eine Säure erhalten, welche wir — gemäss unserer Ansicht über die Struktur der Atrolactinsäure — Aethylatrolactinsäure nannten. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure ging dieselbe in Atropasäure über.

Versuche, durch Behandeln des Friedel'schen Chlorstyrols ($C_6H_5CCl = CH_2$) mit Cyankalium direkt das Nitril der Atropasäure zu gewinnen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Ich konnte nach dem Verseifen des Reaktionsproduktes mit Barytwasser Atropasäure nicht nachweisen; hingegen gelang es mir, bei diesem Versuche eine andere Säure — die Phenylbernsteinsäure zu isoliren.

Je 4 g Chlorstyrol wurden mit 2½ g Cyankalium und 25 g Alkohol in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Erst gegen 200° trat sichtlich Einwirkung ein. Ich erhitzte 10 Stunden und liess dabei die Temperatur langsam von 200—220° steigen. Vom Röhreninhalt wurde hierauf der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit starkem Barytwasser 24 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren eine feste, mit etwas Oel durchtränkte, krystallisirte Säure. Es zeigte sich bald, dass diese Atropasäure nicht sein konnte. Sie war fast unlöslich in Benzol und konnte durch Abwaschen mit solchem leicht vom Oel ge-

[1]) Diese Berichte XIII, 2041.

trennt und vollkommen farblos erhalten werden. Leider hatte sie sich nur in geringer Menge gebildet. Um über ihre Natur Anhaltspunkte zu gewinnen, stellte ich das Silbersalz dar, welches man durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung als in Wasser fast unlösliche Flocken erhält. Es wurde zur Reinigung einige Male mit heissem und öfter mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann analysirt. Es enthielt 52.43 pCt. Silber. Diese Zahl passt zur Formel des Silbersalzes einer Phenylbernsteinsäure, welches 52.93 pCt. verlangt. Für Phenylbernsteinsäure sprechen auch die nach dem vollständigen Reinigen der Säure durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure, aus Wasser und aus Aceton bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61.35	61.85 pCt.
H	5.61	5.16 -

Die Bildung einer Phenylbernsteinsäure bei dem oben beschriebenen Processe glaubte ich Anfangs darauf zurückführen zu sollen, dass dem angewandten Chlorstyrol wohl noch kleine Mengen von Dichloräthylbenzol beigemengt waren, welches, wie leicht verständlich ist, zur Bildung des Nitrils einer Phenylisobernsteinsäure Veranlassung geben konnte. Ich hatte das Chlorstyrol gewonnen, indem ich Phosphorsuperchlorid auf Acetophenon einwirken liess, auf dem Wasserbade erwärmte, bis nur noch Spuren von Salzsäure entwichen und sodann zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in Wasser eintrug. Das sich hierbei ausscheidende Oel wurde nach dem Trocknen destillirt und der von 185 — 195° siedende Antheil zur Reaktion benutzt.

Nachdem jedoch Ladenburg und ich[1]) die Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf Dichloräthylbenzol bei niederer Temperatur studirt hatten, schien mir ein so gänzlich verschiedener Verlauf der Reaktion bei höherer Temperatur unwahrscheinlich. Es schien mir wahrscheinlicher, dass die Bildung des Nitrils der Phenylbernsteinsäure darauf zurückzuführen sei, dass vom Chloride sich abspaltende Salzsäure aus dem Cyankalium Blausäure in Freiheit setzt, diese sich an das Chlorstyrol anlagert, während gleichzeitig oder nachträglich Ersatz des Chlors durch Cyan stattfindet. In dem einen Falle würde also der Process nach der Gleichung

$$C_8H_8Cl_2 + 2KCN = 2KCl + C_8H_8(CN)_2$$

verlaufen, im anderen nach der folgenden:

$$C_8H_7Cl + HCN + KCN = KCl + C_8H_8(CN)_2.$$

[1]) Diese Berichte XIII, 2041.

War die erste Gleichung der richtige Ausdruck für den Verlauf der Reaktion, so musste offenbar das Nitril einer Phenylisobernsteinsäure entstehen, während nach der zweiten die Bildung des Nitrils der Phenylbernsteinsäure wahrscheinlicher war.

Da die geringe Menge der mir zur Verfügung stehenden Säure nach den oben beschriebenen Versuchen bis auf einen kleinen Rest bereits aufgebraucht war, die Beschaffung grösserer Quantitäten zu einem eingehenderen Studium bei der sehr schlechten Ausbeute höchst mühevoll gewesen wäre, so entschloss ich mich, um über ihre Natur Aufklärung zu erhalten, die Phenylbernsteinsäure auf einem Wege darzustellen, welcher sichere Schlüsse über ihre Constitution zulässt.

Ich liess auf Phenylbromessigäther ($C_6H_5CHBrCOOC_2H_5$) Natriumacetessigäther in absolut alkoholischer Lösung einwirken; die beiden Körper reagiren sehr leicht unter Abscheidung von Bromnatrium. Nachdem durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade der Process zu Ende geführt ist, trägt man in Wasser ein. Es scheidet sich ein Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Da der Verlauf derartiger Synthesen mit Hülfe des Acetessigäthers an zahlreichen Beispielen, namentlich von Wislicenus und seinen Schülern, studirt ist, so glaubte ich, von einer Analyse dieses Körpers absehen und mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass derselbe nichts anderes als Phenylacetbernsteinsäureäther ist. Ich habe ihn daher ohne weitere Reinigung nach dem Abfiltriren und Abpressen durch Erwärmen mit sehr concentrirter, wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Destillirt man nach dem Verdünnen und Ansäuern der kalischen Lösung mit den Wasserdämpfen, so geht neben Essigsäure eine geringe Menge einer öligen Säure über, welche ihrer Entstehung nach Hydratropasäure sein könnte. Ich behalte mir vor, die Bedingungen festzustellen, unter welchen sie sich reichlicher bildet, und dieselbe zu untersuchen. Der bei der Destillation mit den Wasserdämpfen bleibenden rückständigen Lösung wird durch Aether die gewünschte Phenylbernsteinsäure entzogen. Sie wurde mit viel Benzol gewaschen, durch Krystallisation aus Aceton und aus Wasser gereinigt und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	62.27	61.85 pCt.
H	5.30	5.16 -

Die Analyse des Silbersalzes bestätigte ebenfalls, dass die erhaltene Säure Phenylbernsteinsäure ist.

	Gefunden	Berechnet
Ag	52.77	52.93 pCt.

Diese Säure nun, über deren Bildungsweise und Struktur kein Zweifel sein kann, stimmte in ihren Eigenschaften mit der aus Chlorstyrol gewonnenen vollständig überein.

Beide hatten den gleichen Schmelzpunkt 159.5—162°, waren in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem weniger; aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung setzten sie sich in kleinen Krystallwarzen ab, aus verdünnteren Lösungen fielen sie in mikroskopischen Nadeln, durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels aus Aceton umkrystallisirt, schieden sich beide in den gleichen Formen, zu Drusen vereinigten, kurzen, derben Nadeln ab. Beide erwiesen sich schwer löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, sehr leicht dagegen in Alkohol und Aceton. Kalksalz und Baryumsalz der Phenylbernsteinsäure beiderlei Ursprunge sind leicht, Blei- und Silbersalz sehr schwer löslich in Wasser. Ich stehe daher nicht an, die Phenylbernsteinsäuren für identisch zu erklären. Demnach ist anzunehmen, dass sich die Säure aus Chlorstyrol nach folgenden Gleichungen gebildet hat:

$$C_6H_5CCl = CH_2 + KCN + HCN$$
$$= C_6H_5CHCN\cdots CH_2CN + KCl,$$
$$C_6H_5CHCN\cdots CH_2CN + Ba(OH)_2 + 2H_2O$$
$$= \begin{matrix} C_6H_5CHCOO \\ | \\ CH_2COO \end{matrix}\!\!>Ba + 2NH_3.$$

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass vor einiger Zeit v. Richter und Barisch[1]) eine Säure unter dem Namen Phenylfumarsäure beschrieben haben, welche mit meiner Phenylbernsteinsäure der Beschreibung nach auffallende Aehnlichkeit zeigt. Sie geben an, dass der Schmelzpunkt bei 161° liegt, dass die Säure in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in warmem und in Alkohol löslich sei. Aus Wasser krystallisirt sie in Form pulveriger Warzen, das Silbersalz ist schwer, das Calcium-, sowie das Baryumsalz leicht in Wasser löslich. Die Analysen der Salze stimmen ebenso gut zur Formel der Phenylbernsteinsäure wie zu der einer Phenylfumarsäure. Wenn auch die Analysen der freien Säure etwas besser für Phenylfumarsäure passen, so wurde doch der Wasserstoffgehalt viel zu hoch gefunden. v. Richter und Barisch gewinnen ihre Säure durch Erhitzen von Bromzimmtsäureäther mit alkoholischem Cyankalium auf 150° und Zersetzen des Einwirkungsproduktes durch alkoholische Kalilösung. Bedenkt man, dass die Bromzimmtsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in Bromstyrol übergehen kann, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass v. Richter und Barisch das Ein-

[1]) Journal f. prakt. Chemie 20, 186.

wirkungsprodukt von Cyankalium auf Bromstyrol in Händen hatten, und zwar dasselbe, welches ich bei der Reaktion von Cyankalium auf Chlorstyrol erhielt.

Ich glaube, es den HH. v. Richter und Barisch überlassen zu sollen, diese Vermuthung zu bestätigen oder zu widerlegen.

---

85. Ad. Claus: Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs.

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Zu den folgenden theoretischen Erörterungen sehe ich mich veranlasst durch die neuerdings von verschiedenen Seiten wieder aufgenommenen Versuche, die Frage, ob die 4 Anziehungseinheiten, welche man dem Kohlenstoffatom beizulegen pflegt, als gleich- oder ungleich-werthig aufzufassen sind, experimentell zu lösen. Auf eine Diskussion der scheinbaren Widersprüche, welche sich in den neuesten Resultaten ergeben haben, gedenke ich hier nicht einzugehen. Dieselben werden wohl auf Grund der von Geuther beobachteten Nebenreaktionen ihre einfache Erklärung finden; meine Absicht ist vielmehr zu zeigen, dass die ganze Frage — wenigstens in dem Sinn, in dem sie gewöhnlich aufgefasst wird, gegenstandlos ist.

Indem man den Werth, mit dem ein Wasserstoffatom bei der Bildung seiner chemischen Verbindungen funktionirt, für die Bestimmung der chemischen Wirkungswerthe der Elementaratome überhaupt als Einheit zu Grunde legt, hat man aus der Thatsache, dass ein Kohlenstoffatom sich mit vier Wasserstoffatomen zu einem geschlossenen Molekül vereinigt, mit vollem Recht den Schluss gezogen, dass das erstere als vierwerthig aufzufassen ist, und indem man die chemische Anziehungskraft, welche nöthig ist, um ein Wasserstoffatom oder überhaupt ein ihm gleichwerthiges, also einwerthiges Elementaratom chemisch zu binden, als die Einheit der chemischen Energie setzt und als eine chemische Anziehungseinheit oder als eine Affinität oder Valenz bezeichnet, kann man auch noch mit demselben Recht sagen, dass das Kohlenstoffatom in den meisten seiner Verbindungen vier solcher Affinitäten entwickelt. In diesem Sinn haben wir uns denn allerdings in den Verbindungen, wie CH_4, CH_3Cl, CCl_4 u. s. w., die, einem Kohlenstoffatom innewohnende, chemische Anziehungskraft als in vier einzelnen Theilen wirkend zu denken; aber die weitere, jetzt ziemlich allgemein adoptirte Ansicht, dass auch in dem Kohlenstoffatom a priori, wenn wir es als solches für sich in Betracht ziehen, eine Trennung seiner chemischen Energie in vier Theile

anzunehmen sei, dass also in ihm vier getrennte Anziehungseinheiten jede für sich wirkten — hat doch entschieden nicht die gleiche Berechtigung, sondern ist eine durchaus willkürliche, ja, wie mir scheint, sogar eine unnatürliche! Es ist gewiss merkwürdig, dass seit der Zeit, in welcher zuerst die Valenzlehre in unserer Wissenschaft eingeführt ist, diese, gleich von vornherein mit aufgenommene Idee von den einzelnen Valenzen mehrwerthiger Elementaratome als a priori getrennt funktionirender Anziehungseinheiten eigentlich niemals beanstandet ist, sondern dass sie in der weiteren Annahme von besondern Anziehungspunkten und Wirkungsrichtungen, die den einzelnen Affinitäten in mehrwerthigen Atomen a priori angewiesen sein sollen, ruhig ihre Consequenzen entwickeln konnte! — Der Grund hierfür mag wohl darin liegen, dass man bei dem überraschend klaren Einblick, den die Valenzlehre namentlich in die Beziehungen der organischen Verbindungen eröffnete, nicht daran dachte, die Grundlagen dieser Lehre im Einzelnen zu kritisiren. — Ich bin schon seit Jahren von der Annahme, nach der die Valenzen mehrwerthiger Atome als derartige, a priori getrennt in den Atomen vorhandene Einzelkräfte betrachtet werden, abgekommen. Ich kann mir nicht denken, dass z. B. in dem Molekül N_2 die beiden Stickstoffatome durch je 3 getrennte Anziehungseinheiten, die von verschiedenen Angriffspunkten aus und in verschiedenen Richtungen wirken sollen, verbunden sind! vielmehr kann ich mir auch für ein sogenanntes mehrwerthiges Elementaratom die ihm angehörende chemische Anziehungskraft nicht anders vorstellen, als ein a priori zusammengehöriges, einheitliches Ganze, das erst, wenn das Atom mit andern Atomen in chemische Verbindung tritt, je nach dem Werth der letzteren sich in eine verschiedene (aber begrenzte) Anzahl von Theilen, und je nach der Natur derselben in gleich- oder verschieden-grosse Theile spalten kann. In der Kohlensäure und dem Schwefelkohlenstoff z. B. funktionirt nach meiner Ansicht die chemische Energie des Kohlenstoffatoms gewiss nicht viertheilig, so dass auf die Bindung je eines Sauerstoff- resp. Schwefel-Atoms zwei getrennte Kohlenstoffanziehungseinheiten kämen, sondern bei der Bildung jeder dieser Verbindungen hat sich die Anziehungskraft des Kohlenstoffatoms nur in zwei Theile, und zwar, weil die angelagerten Atome jedesmal gleichartig sind, in 2 gleiche Funktionstheile gespalten. In dem Kohlenoxysulfid ist das erstere — die Theilung in zwei Theile — auch der Fall, aber diese Theile sind nicht gleich, sondern wegen der verschiedenen Natur der angelagerten Atome (O und S) ungleich gross.

Dass die Anzahl solcher Funktionen, in welche sich die chemische Energie der mehrwerthigen Atome theilen kann, eine begrenzte und zwar für die verschiedenen Elementaratome eine verschieden begrenzte ist, lehren die Thatsachen, und dass diese Anzahl je nach Umständen auch für dasselbe Atom eine verschieden grosse, also eine wechselnde sein kann, das wird bei dieser Auffassung kaum auffallend erscheinen können. — Ganz abgesehen von den neuerdings so beliebt gewordenen Angriffspunkten und Anziehungsrichtungen der Atome ist es meiner Ueberzeugung nach gerade die Annahme, dass in dem Kohlenstoffatom z. B. schon von vornherein die Zerlegung der chemischen Energie in 4 diskrete, als solche für sich existirende, also auch ihren Wirksamkeitsverhältnissen nach präcisirte, Anziehungseinheiten gegeben sein sollte — gewesen, welche die Schwierigkeiten für die Auffassung derjenigen Erscheinungen, welche man heute als auf dem sogen. Wechsel der Valenz beruhend zu bezeichnen pflegt, erst geschaffen hat! Warum soll ein Kohlenstoffatom, wenn es unter sonst zur Vereinigung günstigen Verhältnissen mit einer beschränkten Menge Sauerstoff zusammenkommt, seiner einheitlichen Anziehungskraft nicht durch ein Atom Sauerstoff genügen lassen können? Warum soll es damit nicht ein beständiges Molekül bilden können, das so lange besteht, bis günstigere Umstände eine convenirendere, beständigere Ausgleichung der Energie gestatten? — Dass 2 Wasserstoffatome, die mit demselben Sauerstoffatom allerdings ein beständiges Molekül bilden, dieses einem Kohlenstoffatom gegenüber nicht vermögen (ebensowenig wie 2 Chloratome u. s. w.), das liegt in der Natur des Wasserstoffs, des Chlors u. s. w. Und eben diese unbezweifelbar festgestellten Thatsachen lehren uns, dass ein solches Rechnen mit derartigen aprioristischen Bruchtheilen von Atomenergien der Natur und der Wahrheit nicht entspricht.

Wenn nun ein mehrwerthiges Atom mit mehreren andern Atomen, oder um hier nur den einfachsten Fall zu betrachten, mit mehreren einwerthigen Elementaratomen sich chemisch verbunden hat, so können wir uns das allerdings am einfachsten so erklären, dass die Anziehungskraft des erstern in einzelnen Theilen, ich nenne sie Funktionstheile, wirkt. Diese Funktionstheile sind aber nicht etwa a priori gegeben und ihren Grössenbeziehungen nach von vornherein fixirt, sondern sie sind für jeden einzelnen Fall erst gebildet, in verschiedenen Fällen verschieden, und erst durch die Natur der gebundenen Atome in ihren Grössenverhältnissen bestimmt! — In dem Molekül: CH_4 z. B. wird ein jedes Wasserstoffatom mit dem gleichen Theil von

der chemischen Anziehungskraft des Kohlenstoffatomes gebunden sein; in diesem Fall hat sich die chemische Energie des Kohlenstoffatomes in 4 gleiche Funktionen getheilt, weil sie auf 4 gleichartige Atome zur Vertheilung gekommen ist — In dem Molekül CH_3Cl trifft das letztere nicht mehr zu. Nicht allein das Chloratom hat einen andern Theil der Kohlenstoffanziehung gebunden, sondern auch auf die 3 Wasserstoffatome, die freilich wieder untereinander gleich gebunden sind, kommen jetzt ganz andere Bruchtheile von Kohlenstoffanziehung als in dem Molekül CH_4. Und wieder anders steht es mit dem Molekül CH_2Cl_2. Die beiden Chlor- wie die beiden Wasserstoffatome sind hier, je miteinander verglichen, gleich gebunden, aber keins der erstern hat die gleiche Bindungsgrösse, wie das Chloratom in CH_3Cl, keins der letztern die gleiche Bindungsgrösse weder wie ein Wasserstoffatom in CH_3Cl, noch wie eins in CH_4. — Dieses Beispiel dürfte wohl genügen, um zu zeigen, dass, wenn man zur Erklärung solcher Verbindungen die Bezeichnungen „Valenzen“ — als Theile der chemischen Anziehungskraft mehrwerthiger Atome — beibehalten will, darunter constante, als unveränderliche Einheiten vorhandene Funktionswerthe nicht verstanden werden dürfen. — Gerade die Annahme von diesem Wechsel für die Grösse der Funktionstheile, in welche sich die chemische Energie eines mehrwerthigen Elementaratoms — auch wenn die Anzahl der Theile die gleiche bleibt — zerlegen kann, scheint mir für die Auffassung der chemischen Verbindungen von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein; denn durch sie wird klar zum Ausdruck gebracht, dass auch in complicirter zusammengesetzten Molekülen der Einfluss, welchen die Gegenwart der einzelnen Elementarbestandtheile auf die Funktionen aller anderen, auch entfernter im Molekül stehender Atome ausübt, nicht nur sekundärer Natur ist, sondern sich direkt bis auf die einzelnen Bindungsverhältnisse selbst geltend macht.

Es dürfte hier wohl nicht der Ort sein, diese Betrachtungen in ihren Consequenzen weiter zu verfolgen. Jedenfalls wird auch das Gesagte genügen, um das, was gezeigt werden sollte, klar zu legen. Die Vermuthung — Verschiedenheiten eines Moleküles liessen sich bei absolut gleicher Anordnung der Atome dadurch ableiten, dass bestimmte Atomgruppen an verschiedene Valenzen desselben Elementaratomes gebunden sind, ist gegenstandlos, da die Annahme von Valenzen, als in den mehrwerthigen Atomen präexistirender, ihrer Wirkungsgrösse nach bestimmter Anziehungseinheiten eine ebenso unbegründete, wie unnatürliche Hypothese ist.

Freiburg i. B., 26. Februar 1881.

86. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Cinchotin (Hydrocinchonin von Caventon und Willm).

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, eine bequeme Methode zur Herstellung grösserer Mengen chemisch reinen Cinchonins aufzusuchen, haben wir damit begonnen, das zuerst von Caventon und Willm[1]) bei der Oxydation der käuflichen Base erhaltene Cinchotin einem eingehenden Studium zu unterwerfen, um wo möglich zu Verbindungen zu gelangen, die in ihren Eigenschaften und besonders ihren Löslichkeitsverhältnissen von den entsprechenden Cinchoninderivaten hinreichend verschieden sind, um eine leichte Trennung zuzulassen. Nur so kann auch endgültig der Beweis beigebracht werden, ob das Cinchotin, wie es nach den Versuchen von Skraup[2]) allerdings sehr wahrscheinlich wird, und wie die Entdecker der Base bereits annahmen, wirklich in dem Cinchonin schon präexistirt, oder ob es doch erst durch die Oxydation gebildet wird, für welche Möglichkeit auf der anderen Seite der Umstand spricht, dass alle Cinchoninsorten des Handels, auch nach mehrfachem Umkrystalliren, noch namhafte Mengen jenes Körpers liefern, sowie ferner die Thatsache, dass die aus einem gegebenen Cinchonin zu erhaltenden Cinchotinmengen je nach den Bedingungen der Oxydation nicht unbeträchtlich wechseln.

Die Salze, sowohl neutrale als saure, sind im Allgemeinen den Cinchoninsalzen äusserst ähnlich, krystallisiren ebenso leicht wie diese und besitzen mit wenigen Ausnahmen auch denselben Wassergehalt, sind aber meist etwas leichter löslich.

Die grosse Verwandtschaft der Base mit Cinchonin erstreckt sich nicht nur auf die Salze, sondern findet sich auch im Verhalten gegen Chromsäuremischung wieder, welche damit reichliche Mengen von Cinchoninsäure erzeugt, die ausser an ihren physikalischen Eigenschaften auch mittelst des so sehr charakteristischen Kupfersalzes erkannt wurde.

Ebenso geht das Cinchotin mit 1 Molekül Jodmethyl schon in der Kälte in das gut krystallisirbare Jodür einer quaternären Base über, dessen wässrige Lösung wohl durch Silbersalze aber nicht durch Kalilauge gefällt wird.

In Bezug auf die freie Base haben wir die Angaben früherer Forscher bestätigt gefunden; was die Salze betrifft, so haben wir zunächst die bereits beschriebenen aufs neue analysirt, und fügen diesen einige weitere hinzu, uns vorbehaltend eine grössere Zahl derselben, sobald die bezüglichen Analysen ausgeführt sind, folgen zu lassen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 378.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 197, p. 368; diese Berichte XI, 811. 1517.

Sulfat: $2(C_{19}H_{24}N_2O)SO_4H_2 + 12H_2O$. Schon von Caventon und Willm dargestellt, aber bezüglich des Wassergehaltes unrichtig analysirt. Skraup fand 11½ Moleküle Wasser und vermuthete ganz richtig, dass es deren 12 enthalte. Wir fanden 12 Moleküle (ber. 23.8 pCt., gef. 24.01 pCt.). Das Salz krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die sich vom Cinchoninsulfat scharf unterscheiden, auch in Wasser etwas leichter löslich sind. Durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erhält man sehr gut ausgebildete, tafelförmige, durchsichtige Prismen, die, an die Luft gebracht, oberflächlich verwittern und trübe werden. Sie besitzen denselben Wassergehalt, wie die aus Wasser angeschossenen (ber. 23.8 pCt., gef. 24.22 pCt.).

Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an; die Krystallform ist die Combination zwischen einem sechsseitigen Prisma und der geraden Endfläche. Die Formel lautet:

$$\underset{\text{Prisma}}{(a:a:\infty a:\infty c)}\ \underset{\text{Endfläche}}{(\infty a:\infty a:\infty a:c)}$$

a Nebenaxen — c Hauptaxe. Unter den Krystallen finden sich nicht selten Formen, welche der Idealform sehr nahe kommen; sie sind spaltbar parallel der geraden Endfläche, brechen das Licht doppelt und sind optisch einaxig.

Nitrat: $C_{19}H_{24}N_2O.NO_3H + H_2O$. Man erhält dasselbe durch Neutralisiren der mit Weingeist übergossenen Base mit verdünnter Salpetersäure und freiwillige Verdunstung der Lösung. Es scheidet sich bald in Form eines gelblichen Oels aus, das sich in wenigen Tagen in schön ausgebildete, tafelförmige, durchsichtige Krystalle verwandelt. Unsere Analysen ergaben ein Molekül Krystallwasser (ber. 4.77 pCt., gef. 5.08 pCt.).

Hydrochlorat: $C_{19}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$. Erhalten sowohl aus dem Sulfat durch Zersetzen mit der entsprechenden Menge Chlorbaryum als auch durch Sättigen der freien Base mit verdünnter Salzsäure bis zur neutralen Reaktion. Es krystallisirt in feinen, farblosen Nädelchen, welche dem entsprechenden Cinchoninsalz sehr ähnlich sind (ber. für 2 Moleküle Wasser 9.76 pCt., gef. 9.77 pCt.).

Saures Hydrochlorat: $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl$. Es enthält kein Krystallwasser. Dargestellt wurde es aus dem vorigen durch Auflösen in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure, Eindampfen auf dem Wasserbad, Auflösen des krystallinischen Rückstandes in Weingeist und Verdunsten über Schwefelsäure. Die erhaltenen Krystalle sind glänzend, schwerlöslich in Weingeist, aber sehr leicht löslich in Wasser.

Hydrobromat: $C_{19}H_{24}N_2O.HBr + 2H_2O$. Die Darstellung geschieht ganz entsprechend der des Hydrochlorates. Unsere Wasserbestimmungen lieferten Daten, welche zwischen 1½ und 2 Mo-

leküle Krystallwasser fallen, doch entscheiden wir uns für 2 Moleküle (ber. 8.71 pCt., gef. 7.52 pCt.).

Saures Hydrobromat: $C_{19}H_{24}N_2O.2HBr$. Die Verbindung ist wasserfrei. Man erhält dieselbe analog der Darstellung des sauren Hydrochlorates. Die Krystalle bilden weisse, spröde, nadelförmige Prismen, welche sich in Wasser leicht, aber schwer in starkem Weingeist lösen.

Tartrat: $2(C_{19}H_{24}N_2O)C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Man erhält das Salz durch Neutralisiren der freien Base mit der berechneten Menge Weinsäure leicht in nadligen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und der entsprechenden Cinchoninverbindung gleichen (ber. für 2 Moleküle Krystallwasser 4.62 pCt., gef. 4.28 pCt.).

Sulfocyanat: $C_{19}H_{24}N_2O.CNSH$. Dasselbe ist wasserfrei. Man kann die Verbindung aus allen vorhergehenden Salzen erhalten, indem deren wässrige Lösung mit Sulfocyankaliumlösung vermischt wird. Nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man lange Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in concentrirter Sulfocyankaliumlösung fast nicht löslich sind.

Wir hoffen bald in der Lage zu sein, die vorstehenden Angaben zu ergänzen, und werden bei dieser Gelegenheit auch die Produkte beschreiben, welche durch Einwirkung von Brom auf die Base gebildet werden.

Fabbricca Lombarda di prodotti chimici bei Mailand, 24. Febr. 1881.

---

87. August Bernthsen: Ueber die Zusammensetzung des unterschwefligsauren (hydroschwefligsauren) Natrons [1]).

[4. Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. März.)

Vor einiger Zeit theilte ich in diesen Berichten [2]) eine Methode zur quantitativen Bestimmung des unterschwefligsauren Natrons mit, welche auf der Entfärbung ammoniakalischer Kupfersulfatlösung unter Anwendung von Indigcarmin als Indicator beruht. Nach der Formel $NaHSO_2$ für das unterschwefligsaure Natron, welche Schützenberger [3]) aufgestellt hat, entsprechen je zwei Moleküle $CuSO_4$ + 5aq. einem Molekül genannten Salzes.

Da ich letzteres nicht rein oder auch nur annähernd rein darstellen konnte, bemühte ich mich, seine Zusammensetzung auf anderem

---

[1]) Mit Roscoe bezeichne ich jetzt das hydroschwefligsaure als „unterschwefligsaures“ Natron, das frühere „unterschwefligsaure Natron“ als „thioschwefelsaures Natron“, weil die Berechtigung der Bezeichnung „hydroschweflige Säure“ durch das Mitzutheilende wegfällt.

[2]) Diese Berichte XIII, 2277.

[3]) Comptes rendus 69, 196.

Wege zu stützen, als dies von Schützenberger geschehen ist. Ich setzte zur rohen, durch Einwirkung von Zink auf saures schwefligsaures Natrium entstandenen Lösung überschüssiges Barytwasser zur Entfernung der schwefligen Säure und Schwefelsäure, so dass die Lösung nur noch Hyposulfit (und event. Thiosulfat) enthalten sollte.

Die Analyse derselben nach unten anzudeutendem Verfahren gab Zahlen, welche für die unterschweflige Säure die Oxydationsstufe SO zu erweisen schienen. Dieses Resultat wurde indess unbrauchbar, als in der Lösung — durch secundäre Reaktion entstandener — Schwefelwasserstoff sich nachweisen liess.

Die Verwendung von Chlorbaryum statt Barytlösung schloss letztere Complication aus. In der Hyposulfitlösung waren, wie durch sorgfältige Versuche festgestellt wurde, nach Chlorbaryumzusatz nur die salzsauren und unterschwefligsauren Salze des Natriums, Baryums und Zinks vorhanden. Die Menge des zunächst gebildeten thioschwefelsauren Salzes war so gering, dass sie ausser Betracht bleiben konnte.

Das unterschwefligsaure Salz wird nun in verdünnter Lösung, wie Versuche zeigten, durch Jod in schwefelsaures Salz verwandelt. Durch neuen Chlorbaryumzusatz u. s. w. wird dessen Menge bestimmt. Ferner wird die Menge Jod, welche unter Luftabschluss hierzu verbraucht wird, unter sorgsamer Ausschliessung jeder Fehlerquelle bestimmt. Es zeigt sich dann, dass ein Atom Schwefel als Hyposulfit drei Atome Jod zur Bildung von Schwefelsäure verbraucht. Mithin wird das (unbekannte) Anhydrid der unterschwefligen Säure, d. h. die Oxydationsstufe des Schwefels in derselben, durch die Formel S_2O_3 ausgedrückt.

Dasselbe Resultat ergiebt sich noch auf anderem Wege. Aus der Menge zu Kupferoxydulsalz reducirter ammoniakalischer Kupferlösung, durch welche die unterschweflige Säure zu schwefliger Säure (unter den Versuchsbedingungen nicht weiter) oxydirt wird, berechnet sich, dass auf je zwei Atome Schwefel des Hyposulfits zwei Moleküle $CuSO_4 + 5aq.$, d. h. ein Atom Sauerstoff zur Bildung von Schwefligsäure erfordert werden, nach der Formel $S_2O_3 + O = 2SO_2$.

Endlich lässt sich durch quantitative Bestimmung sämmtlicher oben genannten in Lösung befindlichen Substanzen (Schwefel, Chlor, Natrium, Baryum, Zink), welche (wie Zusatz von Barytwasser unter Luftabschluss zeigt) als neutrale Salze zugegen sind, berechnen, wie viel Atome Schwefel auf 1 Atom (nicht an Chlor gebundenen) Natriums kommen. Es ergiebt sich dies Atomverhältniss als das von 1 S : 1 Na.

Die einfachste Formel für das unterschwefligsaure Natron ist demnach die folgende: SO_2Na.

Eine Bestimmung etwaigen Krystall- oder Constitutionswassers ist nach dieser Methode natürlich nicht ausführbar. Die verdoppelte Formel $S_2O_4Na_2$ scheint mir wegen des durchgängig zweibasischen Charakters der Sauerstoffsäuren des Schwefels die wahrscheinlichste Molekularformel des Salzes zu sein.

Seine Bildung wird nunmehr durch folgende Formel ausgedrückt:
$Zn + 4NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$.

Die in der vorigen Mittheilung gegebenen Zahlen für die Herstellung von Normalkupfersulfat- oder -Indigolösungen bedürfen daher einer naheliegenden Abänderung. Die aus der Kupfertitrirung folgenden Procentzahlen einer Lösung u. s. w. an Hyposulfit werden fast genau, am Thiosulfatschwefel genau doppelt so gross, als nach der Formel $NaHSO_2$ sich ergeben hätte. Nicht 10—20 pCt., sondern 20—40 pCt. reines unterschwefligsaures Natron sind daher in den dargestellten Präparaten enthalten.

Die specielle Beschreibung der Versuche, die in drei Versuchsreihen jedesmal doppelt ausgeführten Analysen, sowie eine Reihe weiterer, auf Analyse und Herstellung von unterschwefligsaurem Natron bezüglicher Untersuchungen sind in einer der Redaktion der Annalen zugesandten Abhandlung enthalten.

---

88. Clemens Zimmermann: Untersuchungen über Uran: Alkaliuranate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. März.)

Die bisher bekannten uransauren Salze oder Uranate sind mit Ausnahme zweier von Drenkmann[1]) dargestellter, krystallisirter Verbindungen, welchen den Analysen zufolge die Formeln $6U_2O_3$, $K_2O + 6H_2O$ resp. $3U_2O_3$, Na_2O zukommen, amorphe Körper meistens von der Zusammensetzung $U_4O_7M_2$ (U = 120) oder $U_2O_7M_2$ (U = 240). —

Es gelang mir einerseits ein schön krystallisirtes Kalium- und Natriumuranat, welches unter Zugrundelegung des Atomgewichtes 240 für Uran den Dichromaten entspricht, andererseits ein normales krystallisirtes Lithiumuranat analog den neutralen Chromaten zusammengesetzt, darzustellen.

Es seien hier kurz die Darstellung dieser Uranate und ihre Haupteigenschaften mitgetheilt; eine ausführlichere Abhandlung soll anderwärts veröffentlicht werden. —

---

[1]) Zeitschrift für d. ges. Naturw. 17, 148 ff.

Darstellung.

10 g nach Peligot's Methode gereinigtes Uranylnitrat wurden durch wiederholtes Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Uranylchlorid übergeführt, hierauf mit 4 g Chlorkalium und 16 g Salmiak gemengt und die erhaltene Lösung zur Trockene abgedampft. Nach dem Verflüchtigen des Salmiaks durch Erhitzen wurde die zurückbleibende Masse zuerst gelinde im Porzellantiegel dann in einem Platingefässe über der Gebläseflamme so stark geglüht, dass das Salzgemenge unter lebhaftem Verdampfen von Kaliumchlorid schmolz. Die Schmelze war nach dem Erkalten dunkelbraun gefärbt und setzte beim Behandeln mit Wasser ein schweres, prächtig glänzendes Pulver ab, welches den Analysen nach ein Zwischenprodukt zwischen den ursprünglichen Salzen und den sich später bildenden krystallisirten Uranaten war. Wurde die Masse unter stetem Umrühren über dem Gebläse weiter geschmolzen, so wurde ihre Farbe nach dem Erkalten immer heller, bis sie schliesslich in feuriges Orangegelb überging und dann durch Glühen nicht weiter verändert wurde. Nach dem völligen Auswaschen der Schmelze mit kaltem Wasser blieb das Uranat als orangegelbes, glänzendes Pulver zurück, welches nach dem Trocknen bei 100° C. durch gelindes Glühen im Platintiegel, wodurch es nicht im mindesten alterirt wurde, gänzlich wasserfrei gemacht wurde. —

Die Darstellung des Natrium- und Litbiumuranates geschah genau ebenso, wie es für das entsprechende Kaliumsalz im Vorstehenden mitgetheilt wurde. —

Die Gewichtsanalysen ergaben für vorgenannte Salze folgende Resultate:

In 100 Theilen:

		Gefunden	Berechnet für die Formel $U_2O_7K_2$ (U = 240)
a) Kaliumuranat:	UO_3	86.08	85.95 pCt.
	K_2O	13.91	14.05 -
		99,99	100.00 pCt.
		Gefunden	Berechnet für die Formel $U_2O_7Na_2$
b) Natriumuranat:	UO_3	90.16	90.28 pCt.
	Na_2O	9.71	9.72 -
		99.87	100.00 pCt.
		Gefunden	Berechnet für die Formel UO_4Li_2
c) Lithiumuranat:	UO_3	90.58	90.57 pCt.
	Li_2O	9.29	9.43 -
		99.87	100.00 pCt.

Während also Kalium- und Natriumoxyd mit Uranyloxyd nach der oben beschriebenen Darstellungsmethode Diuranate, $U_2O_7K_2$

resp. $U_2O_7Na_2$ bilden, ist das auf dieselbe Weise erhaltene Lithiumuranat, UO_4Li_2, ein normales, den neutralen Chromaten, Molybdaten und Wolframaten entsprechendes Salz.

Normale Uranate waren bisher nicht bekannt und der durch vorstehende Untersuchung gelieferte Beweis der Existenz eines solchen ist hauptsächlich deshalb interessant, weil er ein neues starkes Moment, welches für die Stellung des Urans in die Reihe Chrom, Molybdän, Wolfram im Mendelejeff'schen System spricht, bildet.

Eigenschaften.

Die beschriebenen 3 Alkaliuranate sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Säuren, selbst in verdünnter Essigsäure. Sie färben sich beim Erhitzen dunkel blutroth, ähnlich den Chromaten und nehmen beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an; sie zeigen selbst bei Weissgluth nur eine minimale Zersetzung; sie krystallisiren nach den Beobachtungen, welche Hr. Professor Dr. Haushofer zu machen die Güte hatte, in Formen des rhombischen Systems und sind eigenthümlicher Weise isomorph.

Das Lithiumuranat unterscheidet sich von den beiden anderen beschriebenen Uranaten hauptsächlich dadurch, dass es durch heisses Wasser langsam zersetzt wird, indem Lithiumhydroxyd in Lösung geht und sich gelbes Uranylhydroxyd bildet; es gelang mir jedoch nicht die Zersetzung, welche lange Zeit in Anspruch nimmt, vollständig zu Ende zu führen. —

Ich spreche schliesslich Hrn. Hermann Reisenegger für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei vorstehender Untersuchung leistete, meinen besten Dank aus. —

---

89. Karl Bedall und Otto Fischer: Ueber Oxychinolin aus Chinolinsulfosäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. März.)

N. Lubavin [1]) hat im Jahre 1869 zuerst das Cinchoninchinolin beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 100° in eine wohlcharakterisirte Sulfosäure verwandelt.

Beim Schmelzen dieser Sulfosäure mit Kali erhielt er Chinolin und eine schwarze, amorphe Substanz.

---

[1]) Diese Berichte II, 400.

Wir haben diese letzteren Versuche Lubavin's mit synthetischem Chinolin wiederholt, sind jedoch dabei zu einem sehr schön krystallisirenden Derivat des Chinolins gelangt.

Die Chinolinsulfosäure wurde nach der Methode Lubavin's dargestellt, der grösste Theil derselben krystallisirt aus der schwefelsauren Lösung bereits beim Verdünnen mit dem 3—4fachen Volumen Wasser aus, der Rest wurde vermittelst des Barytsalzes gewonnen.

Beim Schmelzen dieser so gewonnenen Sulfosäure, die in ihren Eigenschaften vollständig mit Lubavin's Sulfosäure übereinstimmte, mit dem 2—3fachen Gewicht Aetznatron färbt sich die Masse gelblich grün; wenn man stärker erhitzt, treten Chinolindämpfe auf.

Wird dann die Schmelze in Wasser gelöst und vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt, so tritt ein Punkt ein, wobei sich die Lösung trübt und nach kurzem Stehen lange Nadeln abscheidet. Diese Substanz löst sich sowohl in Säuren, wie in Alkalien, riecht im unreinen Zustande deutlich nach Saffran. Sie destillirt unzersetzt und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in zolllangen, farblosen, dünnen Nadeln. Aus verdünntem Alkohol wurden mehrere Zoll lange Prismen erhalten. Im reinen Zustande besitzt die Substanz einen mehr phenolartigen Geruch. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag scharf bei 75—76°. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die keinen Zweifel lassen, dass der Körper als Oxychinolin zu betrachten ist.

Dieses Oxychinolin ist trotz des etwas abweichenden Schmelzpunktes höchst wahrscheinlich identisch mit Chinophenol, welches letztere Weidel (Monatshefte der Wiener Akademie) im vorigen Jahre aus Sulfocinchoninsäure erhalten hat.

Die Ausbeute an Oxychinolin aus Chinolinmonosulfsäure ist eine vortreffliche. Wir beabsichtigen noch einige Abkömmlinge dieses Körpers behufs Feststellung der Identität mit Weidel's Chinophenol darzustellen.

90. Henry M. Rau: Ueber Benzolon und Benzostilbin.

(Mittheil. aus dem chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. München.)

(Eingegangen am 3. März.)

Im Jahre 1842 erhielt Rochleder [1]) beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Aetzkali zwei stickstofffreie Körper, die er „Benzolon“ und „Benzostilbin“ nannte. Rochleder stellte für diese Körper die Formeln $C_{22}H_{16}O_2$ und $C_{31}H_{22}O_2$ auf. Kekulé meint

[1]) Ann. Chem. Pharm. 41, 98.

in seinem Lehrbuche (Chemie der Benzolderivate II Thl., S. 94), dass diese beiden Körper durch Austritt von Wasser aus Benzaldehyd resp. dem isomeren Benzoïn entstehen könnten, nach folgenden Formeln:

$$2C_7H_6O - H_2O = C_{14}H_{10}O = \text{Benzostilbin},$$
$$3C_7H_6O - H_2O = C_{21}H_{18}O = \text{Benzolon}.$$

Auf Veranlassung von Dr. Otto Fischer habe ich die Versuche Rochleder's wiederholt, um die Natur dieser Körper aufzuklären.

Das Benzolon und Benzostilbin weichen in ihren Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Sublimationsfähigkeit u.s.w. so wenig von einander ab, dass die Vermuthung nahe lag, Rochleder habe nur ein und denselben Körper im verschiedenen Grade der Reinheit unter Händen gehabt. Seine Analysen geben im Mittel den Kohlenstoffgehalt des Benzostilbins zu 86.5 pCt., den des Benzolons zu 83.5 pCt.

Bei Wiederholung der Versuche Rochleder's, unter Einhaltung derselben Bedingungen, wie sie Rochleder angiebt, wurde ein Produkt erhalten, das in seinen Eigenschaften nicht wesentlich vom Benzolon oder Benzostilbin abwich. Es war krystallinisch, in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol schwer, in kaltem Alkohol fast unlöslich, der Schmelzpunkt wurde zuerst bei 252° gefunden, durch Umkrystallisiren erhöhte er sich um mehrere Grade. Nach einmaliger Sublimation lag der Schmelzpunkt bei 266°. Dieser so erhaltene Körper war jedoch stickstoffhaltig, wie die Cyanprobe ergab, und erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit Lophin. Eine Stickstoffbestimmung ergab genau die für Lophin erforderlichen Werthe.

Der Kohlenstoffgehalt des Lophins berechnet sich zu 84.57 pCt., er ist also ungefähr das Mittel der von Rochleder für seine beiden Körper gefundenen Zahlen.

Ein zweiter Versuch, wo die Schmelztemperatur fast bis zur Verkohlung getrieben wurde, ergab ebenfalls als Hauptprodukt Lophin. Ein anderer krystallisirender Körper von den Eigenschaften der beiden Körper Rochleder's wurde nicht beobachtet.

Entgegen den Angaben Rochleder's fand ich, dass sich bei der Reaktion kein Cyankalium, wohl aber Benzoësäure bildet und dass auffallend wenig Ammoniak entweicht. Dieser letztere Umstand würde schon darauf hindeuten, dass Rochleder's Körper nicht stickstofffrei gewesen sein können und es erklärt sich das Uebersehen des Stickstoffgehaltes vielleicht durch die auffallende Beständigkeit des Lophins, welches über erhitzten Natronkalk unzersetzt destillirt (vergleiche auch E. Fischer und Troschke, diese Berichte XIII, 706).

Es entsteht also beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Aetzkali wesentlich Lophin, womit auch die beiden Körper von Rochleder höchst wahrscheinlich identisch sind, und die Abänderung der

Bedingungen bewirkt nicht, dass andere isolirbare Körper entstehen, da das Lophin sich selbst bei sehr hoher Temperatur gegen Kali beständig zeigt.

Wenn man die Temperatur der Kalischmelze nicht zu hoch steigert, erhält man sogar eine ausgezeichnete Ausbeute an Lophin, wenigstens eine ebenso gute, als bei der Destillation des Hydrobenzamids für sich entsteht.

---

91. Ad. Claus und M. Völtzkow: Einwirkung von Eisessig auf Phenylsenföl.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei Gegenwart von Alkohol oder Aether werden nach den Untersuchungen von Liebermann und Völtzkow (diese Ber. XIII, 276) aus den aromatischen Senfölen durch Einwirkung von Chloressigsäure dieselben sogenannten Senfölglycolide gebildet, die auch aus den entsprechenden Sulfurethanen erhalten werden; während bei Abwesenheit von Alkohol oder Aether die Umsetzung von Chloressigsäure mit den Senfölen in ganz anderm Sinne verläuft: Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entsteht nämlich nach Völtzkow (diese Ber. XIII, 1579) eine schwefelfreie, aber chlorhaltige Verbindung, deren Zusammensetzung bei Anwendung von Phenylsenföl, C_8H_8NClO, ist. Diesen Analysen, wie auch den Reaktionen nach — sie bildet beim Erwärmen mit Kali leicht Chlormetall und scheidet dabei Anilin ab — vermuthete ich in der aus Phenylsenföl entstandenen Substanz das Anilid der Chloressigsäure [1]), und ich habe, um nähern Aufschluss über die ganze Reaktion zu erhalten, in Gemeinschaft mit Hrn. Völtzow die Einwirkung von Eisessig auf Phenylsenföl im geschlossenen Rohr näher studirt. — In der That verläuft die Reaktion nach kurzem Erhitzen auf 160° C. in der erwarteten Weise: Beim Oeffnen des Rohres entweicht Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxysulfid, und Acetanilid wird nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein (Schmelzpunkt 113° C.) in reichlicher Menge erhalten. — An und für sich hat diese Zerlegung des Senföls unter der Einwirkung von Essigsäuren in ein

---

[1]) Dieselbe Vermuthung hat, wie ich nachträglich erfahre, auch bereits Hr. Liebermann, namentlich gestützt auf den gleichen Schmelzpunkt dieser Substanz mit dem Chloracetanilid von P. J. Meyer (diese Berichte VIII, 1158) und von Cech (diese Berichte X, 1876) privatim ausgesprochen, wegen des Abgangs des Hrn. Völtzkow von Berlin kam aber die Untersuchung dieser beiläufig beobachteten Reaktion nicht zum endgültigen Abschluss.

einfaches Anilin- und CS-Derivat nichts Auffallendes, nachdem von Liebermann (diese Berichte XIII, 687) nachgewiesen ist, dass die Phenylsulfurethanäther durch Einwirkung von Schwefelsäure in Sulfokohlensäureäther und Anilin zerlegt werden; immerhin aber ist es merkwürdig, dass das sonst so leicht bewegliche Chloratom der Chloressigsäure bei der ersteren Reaktion ausser Betheiligung bleibt.

Die Darstellung des Anilids der Chloressigsäure aus dem Aether der Säure und Anilin ist uns bis jetzt nicht gelungen: Auch beim Arbeiten in mit vielem Aether verdünnter Lösung und bei Anwendung von weniger als einem Molekül Anilin liess sich die Theilnahme des Chlors an der Reaktion offenbar nicht verhindern: doch sollen die Versuche fortgesetzt und die entstehenden Produkte weiter untersucht werden.

Freiburg, 26. Februar 1881.

---

92. L. Rügheimer: Ueber Aethylatrolactinsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. März.)

Ladenburg und ich[1]) haben in unserer Mittheilung über die „Synthese der Tropasäure“ eine Säure vom Schmelzpunkt 59.5—62° beschrieben, welche der Analyse nach entweder Aethylatrolactinsäure oder Aethyltropasäure sein konnte. Dieselbe hatte sich bei der Zersetzung des Einwirkungsproduktes von alkoholischem Cyankalium auf Dichloräthylbenzol mit Barytwasser gebildet und liess sich durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in Atropasäure überführen. Die Natur vorgenannter Säure war zur Erkenntniss aller Phasen des Processes, der uns zur Tropasäure führte, noch sicher festzustellen.

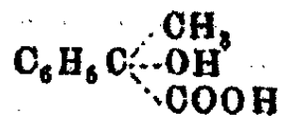
Unserer Ansicht über die Struktur der Atrolactinsäure entsprechend, mussten wir sie als Derivat dieser Säure auffassen, da sie sich offenbar nach folgenden Gleichungen gebildet hatte:

$$C_6H_5CCl_2CH_3 + KCN + C_2H_5OH = C_6H_5C(CH_3)(OC_2H_5)(CN) + KCl + HCl$$

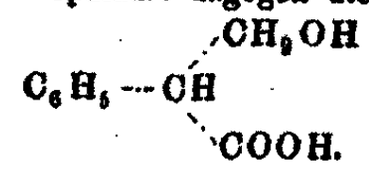
$$C_6H_5C(CH_3)(OC_2H_5)(CN) + ba(OH) + H_2O = C_6H_5C(CH_3)(OC_2H_5)(COOH) + NH_3$$

[1]) Diese Berichte XIII, 2041.

Wenn es gelang, die Säure mit Sicherheit als Aethylatrolactinsäure zu charakterisiren, so war damit eine neue Stütze für die von Ladenburg und mir vertretene Ansicht gewonnen, dass der Atrolactinsäure die Formel



zukommen müsse, der Tropasäure dagegen die Formel



Bei meinen Versuchen ging ich von der Bromhydratropasäure von Fittig und Wurster[1]) aus. Konnte ich in dieser das Bromatom durch Oxäthyl ersetzen und dadurch eine Säure erhalten, welche mit der oben genannten, aus Dichloräthylbenzol gewonnenen identisch war, so war offenbar der gewünschte Nachweis geliefert. Denn die Bromhydratropasäure von Fittig und Wurster geht bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron glatt in Atrolactinsäure über[2]).

Lässt man die gebromte Säure selbst auf Natriumalkoholat einwirken, so wird im Wesentlichen Atropasäure regenerirt; geht man aber von deren Aethyläther aus, so verläuft die Reaktion in der gewünschten Weise. Ich erhielt den Bromhydratropasäureäther, indem ich trocknes Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure bis zur Sättigung einleitete, drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess und sodann in Wasser eintrug. Bei diesen Operationen wurde jede Temperaturerhöhung möglichst vermieden. Der durch Wasser niedergeschlagene Bromhydratropasäureäthyläther wurde hierauf in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Diese liess ich nun nach und nach zu einer gut gekühlten Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol fliessen, erwärmte sodann kurze Zeit zum Sieden, filtrirte vom ausgeschiedenen Bromnatrium ab und entfernte vom Filtrat den Aetheralkohol durch Destillation aus dem Wasserbade. Den bleibenden Rückstand kochte ich einige Stunden mit Barytwasser am Rückflusskühler zur vollständigen Verseifung des entstandenen Aethylatrolactinsäureäthers und säuerte dann nach dem Erkalten und Verdünnen mit Salzsäure an. Von der ausgeschiedenen, geringen Menge regenerirter Atropasäure wurde durch Filtration getrennt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Abdestilliren ein stark saures Oel. Zur Reinigung wurde das letztere in kohlensaurem Natron aufgenommen und die alkalische Lösung durch ein benetztes Filter ge-

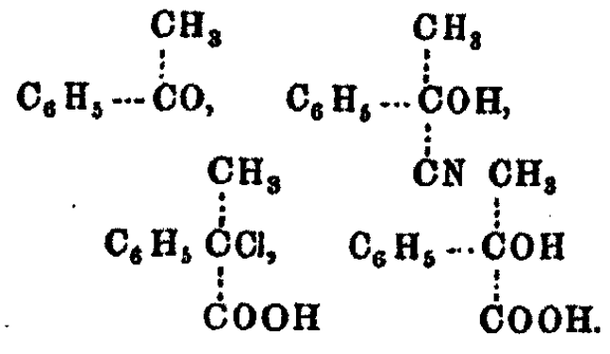
[1]) Liebig's Annalen 195, 151.
[2]) Liebig's Annalen 206, 24,

geben. Das Filtrat liess beim Uebersättigen mit Salzsäure eine ölige Säure fallen, welche durch Zusatz eines Krystalls der aus Dichloräthylbenzol gewonnenen Säure zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Krystalle werden nach dem Filtriren, Abpressen und Trocknen aus den hochsiedenden Antheilen des käuflichen Ligroïns umkrystallisirt. Beim Erkalten der Ligroïnlösung schied sich zunächst ein Oel aus, von welchem die klare Lösung abgegossen werden könnte. Dieselbe liess beim Concentriren durch freiwilliges Verdunsten gut ausgebildete Krystalle fallen, welche bei 58—61.5° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Berechnet für Aethylatrolactinsäure ($C_{11}H_{14}O_3$)
C	68.48	68.05 pCt.
	7.14	7.22 -

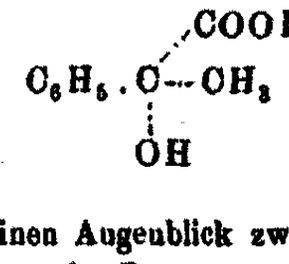
Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn zeigte die Aethylatrolactinsäure den Schmelzpunkt 59.5—62° der aus Dichloräthylbenzol gewonnenen Säure. Wie diese konnte sie durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Atropasäure übergeführt werden. Es ist sonach kein Zweifel, dass bei der Einwirkung von Cyankalium in alkoholischer Lösung auf Dichloräthylbenzol das Nitril der Aethylatrolactinsäure entsteht.

Vorstehende Untersuchung, welche in willkommener Weise die Richtigkeit der aus anderen Thatsachen von Ladenburg und mir gezogenen Schlüsse über die Struktur der Atrolactinsäure und Tropasäure bestätigte, war bereits längere Zeit zum Abschluss gelangt, als die Arbeit von Spiegel [1]) über eine neue Synthese der Tropasäure aus Acetophenon in unsere Hände gelangte. Spiegel hat durch Einwirkung nascirender Blausäure auf Acetophenon ein Nitril erhalten, das, mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130° erhitzt, dieselbe Chlorhydratropasäure lieferte, welche Ladenburg bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Tropasäure erhalten hat. Durch Erhitzen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ging diese gechlorte Säure in Tropasäure über. Spiegel denkt sich den Process in den folgenden Stadien verlaufend:



[1]) Diese Berichte XIV, 235.

Er glaubt also, dass die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf das von ihm aus Acetophenon erhaltene Nitril in der Weise stattfindet, dass in diesem die Cyangruppe in Carboxyl verwandelt und gleichzeitig das Hydroxyl durch Chlor ersetzt werde. In diesem Falle müsste allerdings der Tropasäure die ihr früher von Fittig [1]) zugeschriebene, aber bereits von ihm wieder aufgegebene [2]) Formel



zukommen.

Für uns war es keinen Augenblick zweifelhaft, dass, im Gegensatze zu dieser Auffassung, der Process gerade in der Weise verläuft, wie es Spiegel für „kaum denkbar" hält: Er hatte zunächst das Nitril der Atrolactinsäure in Händen. Dieses ging beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in Atropasäure über; haben doch Ladenburg und ich gezeigt, dass bei der Destillation von Atrolactinsäure mit Salzsäure Atropasäure entsteht [3]). Die Atropasäure nun verbindet sich bei den von Spiegel eingehaltenen Bedingungen offenbar in anderer Weise mit Chlorwasserstoffsäure, als sie es nach den Untersuchungen von Fittig und Wurster mit Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur thut.

Von diesen Erwägungen ausgehend, haben wir denn auch gleich nach dem Bekanntwerden der Spiegel'schen Arbeit Untersuchungen über die Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure auf Atropasäure begonnen. Wir haben gefunden, dass diese Körper bei 100° unter Bildung einer gechlorten Säure auf einander einwirken. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die entstehende Chlorhydratropasäure vollständig zu reinigen; doch müssen wir annehmen, dass sie mit derjenigen identisch ist, welche Spiegel aus seinem Nitril erhielt, da sie beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron auf 120° Tropasäure lieferte.

Wir haben diese Versuche nicht fortgesetzt, um die HH. Kraut und Merling, welche in dem uns soeben zugehenden Hefte dieser Berichte eine denselben Gegenstand betreffende Abhandlung [4]) veröffentlicht haben, in ihren Arbeiten nicht zu stören. Jedenfalls geht aus ihren Untersuchungen, sowie aus unseren eigenen zur Genüge hervor, dass Spiegel seine Resultate unrichtig interpretirt hat. Dieselben lassen sich sehr wohl unter Zugrundelegung der von Ladenburg und mir angenommenen Formeln für Atrolactinsäure und Tropasäure erklären. Es ist somit bis jetzt keine Thatsache bekannt geworden, welche diesen letzteren widerstreitet.

[1]) Liebig's Ann. 195, 169.
[2]) Liebig's Ann. 206, 28.
[3]) Diese Berichte XIII, 876.
[4]) Diese Berichte XIV, 880.

93. O. Loew. Ueber das Verhalten der Chinasäure zu den Spaltpilzen.

[Aus dem pflanzenphysiologischen Institut zu München.]

(Eingegangen am 3. März.)

Da alle hochhydroxylirten Verbindungen in Berührung mit Gährungsspaltpilzen leicht einer Metamorphose unterliegen und in stabilere Verbindungen übergeführt werden, so versuchte ich die in mehrfacher Hinsicht interessante Chinasäure nach dieser Richtung zu prüfen.

Um zunächst das Resultat der oxydirenden Wirkung der Spaltpilze kennen zu lernen, wurde eine Lösung, welche je 1 pCt. chinasauren Kalk und Asparagin enthielt, unter Zusatz von 0.1 pCt. Dikaliumphosphat und 0.01 pCt. Magnesiumsulfat in einem grossen lufthaltigen mit lockerem Baumwollenpfropf versehenen Kolben sich selbst überlassen. Die bald üppig wuchernde Spaltspitzvegetation bedingte allmählich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Braunfärbung, welche, durch Umschütteln entfernt, bald sich wieder erneuerte. Die durch Zersetzung des Asparagins alkalisch gewordene Flüssigkeit wurde nach 4 Wochen neutralisirt, eingeengt, angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der sich leicht in warmem Wasser löste und aus einem Gemenge von Protocatechusäure und Bernsteinsäure bestand. Letztere (aus dem Asparagin stammend) wurde durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit Chlorcalcium entfernt, erstere aus dem wieder angesäuerten Filtrat mit Aether extrahirt und beim Verdunsten desselben in Form noch schwach gelb gefärbter Nadeln erhalten. Ihr charakteristisches Verhalten gegen Eisenchlorid und Soda, sowie der Schmelzpunkt (gef. 198°) liessen keinen Zweifel an der Identität zu.

Eine zweite Mischung, bei welcher statt des Asparagins Pepton (0.2 pCt.) als guter Nährstoff angewandt wurde, lieferte ebenfalls Protocatechusäure. Die oxydirende Wirkung der Spaltpilze führt also bei der Chinasäure zu demselben Resultate, wie die Behandlung der wässrigen Lösung mit Brom.

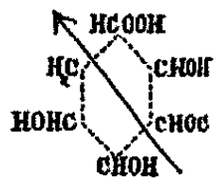
Der Versuch wurde nun mit 3 L Nährlösung in den soeben erwähnten Verhältnissen (mit Pepton), aber bei Luftabschluss durch Quecksilber und Zusatz von 4 pCt. Kreide wiederholt. Hierbei entstand keine Protocatechusäure, auch von Benzoësäure war keine Spur gebildet; sondern es fand Zerreissung des Ringes statt, wobei Propion-, Essig- und Ameisensäure auftraten. Nach 5 Wochen wurde der Kalk durch Oxalsäure ausgefällt, das Filtrat der Destillation unterworfen, dieses mit Natron genau neutralisirt, die nur geringe Menge Ameisensäure durch Silbernitrat zerstört und fraktionirte Silberfällung

vorgenommen. Die zweite [1]) Fraktion gab 59.8 pCt., die fünfte 36.9 pCt. Silber.

Die Propionsäure wurde überdies noch aus dem trocknen Natriumsalze durch etwas concentrirte Schwefelsäure als in Wasser in jedem Verhältnisse lösliche Oelschicht abgeschieden.

Bei einem weiteren Versuche, bei welchem statt des Peptons Ammonsulfat als Stickstoffquelle diente, war das Resultat im Allgemeinen dasselbe, nur schien etwas mehr Essig- und Ameisensäure vorhanden zu sein im Verhältniss zur Propionsäure. Asparagin wurde bei dieser Versuchsreihe als Nährstoff vermieden, da, wie ich fand, auch Bernsteinsäure eine Propionsäuregährung eingehen kann.

Meines Erachtens finden hier zwei Processe nebeneinander statt. Der Hauptprocess ist die Spaltung in zwei Moleküle Propionsäure, ein Vorgang, der mit der Milchsäuregährung der Glycose die grösste Aehnlichkeit hat. Denken wir uns die Gruppe COO als Kohlensäure aus dem Carboxyl der Chinasäure entfernt, so haben wir in beiden Fällen eine Halbirung des Moleküls und eine Wanderung von Wasserstoff und Sauerstoff nach den entgegengesetzten Enden:



$$= CO_2 + 2(CH_3.CH_2.COOH)$$

Ferner erscheint dann der Ring als ein Derivat der Phenose, in welchem 2 Wasserstoffatome die Plätze von 2 Hydroxylgruppen einnehmen.

Dass die Phenose bei der Spaltpilzgährung bei richtig angestelltem Versuche Milchsäure liefern müsse, lässt sich hiernach als ziemlich sicher annehmen, obwohl Carius meinte, sie „scheine nicht zu gähren“.

Während also die Chinasäure einerseits Fühlung mit den Kohlehydraten hat, bildet sie andrerseits ein Anfangeglied der aromatischen Reihe, und es ist wohl möglich, dass der Benzolkern der in den Pflanzen vorkommenden aromatischen Körper seine Bildung der aus den Kohlehydraten zunächst hervorgegangenen Chinasäure verdankt. Letztere dürfte eine sehr weite Verbreitung haben, doch ist ihre Isolirung bei Gegenwart von viel Glycose und andern Körpern oft sehr erschwert. Das oben erwähnte Auftreten der Ameisen- und Essigsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_{11}O_4.COOH + 2H_2O = 3C_2H_4O_2 + H_2CO_3 + H_2.$$

---

[1]) Die erste Fraktion musste etwas aus dem Pepton gebildete Buttersäure enthalten.

Es schien mir wahrscheinlich, dass die erwähnten Fettsäuren auch bei Einwirkung von Alkalien in höherer Temperatur entstehen müssten. Nach Gräbe (Ann. Chem. Pharm. 138) liefert Chinasäure bei der Kalischmelze eine geringe Menge Protocatechusäure; nach andern Produkten wurde von ihm nicht gesucht. Als ich nun den Versuch wiederholte, fand ich eine beträchtliche Menge Essigsäure, etwas Ameisen- und Protocatechusäure, aber keine Propionsäure vor.

---

94. C. Liebermann: Ueber die Alkyloxanthranole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Im vorigen Jahre habe ich in einer Abhandlung über „Reduktionsversuche am Anthrachinon“[1]) als Aethyloxanthranol und Amyloxanthranol zwei Verbindungen beschrieben, welche aus der Einwirkung der entsprechenden Alkyljodüre auf die Alkaliverbindung des mit Natronlauge und Zinkstaub reducirten Anthrachinons entstehen. In der Annahme, dass letzterer Alkaliverbindung die Constitution $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH(OK)\\CO\end{matrix}\end{>}C_6H_4$ zukomme, hatte ich den Alkaliverbindungen die allgemeine Formel $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH(OR)\\CO\end{matrix}\end{>}C_6H_4$ zugeschrieben, in welcher das Alkyl an den Sauerstoff gebunden erscheint. Die von mir gleichzeitig nachgewiesene Eigenthümlichkeit dieser Verbindungen, bei der Behandlung mit Jodwasserstoff glatt in Alkylanthracenhydrüre der Constitution $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH.R\\CH_2\end{matrix}\end{>}C_6H_4$ überzugehen, forderte zu einer Erklärung auf, warum die vorher an Sauerstoff gebundenen Alkyle nicht gleichzeitig mit diesem entzogen werden, sondern sich nachher in Verbindung mit dem Kohlenstoff des Anthracens befinden. Den Grund dieses Verhaltens hatte ich darin zu finden geglaubt, dass die mittleren Kohlenstoffe des Anthracens, an welchen diese Umwandlungen vor sich gehen, zu einander in der Orthostellung stehen, und in Folge derselben zu innerer Condensation neigen[2]). Wegen des hervorragenden Interesses, welches ein solches Verhalten beansprucht, habe ich die damals durch die Ferien unterbrochene Arbeit in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Chemikern (s. d. folgd. Abhdlgg.) fortgesetzt und namentlich der Verallgemeinerung wegen auf einige weitere Homologe

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1596.

[2]) Bezüglich der Details siehe die citirte Abhandlung.

ausgedehnt. Es ist dadurch ein beträchtliches Material gesammelt worden, welches jetzt die Verhältnisse besser zu übersehen gestattet und zu einigen Modifikationen der früheren Anschauungen führt.

Die hauptsächlichste Aenderung, welche meine Ansicht über die Constitution der Alkyloxyanthranole im weiteren Verlaufe der Untersuchung erfahren haben, besteht darin, dass das Alkyl schon in den Alkyloxanthranolen selbst nicht an Sauerstoff sondern an den Kohlenstoff der mittleren Kohlenstoffgruppe des Anthracens gebunden angenommen werden muss. Diese Anschauung basirt auf einer neuen und glatten Bildungsweise der Alkyloxanthranole von den Alkylanthracenbihydrüren aus. Früher hatten mir diese Verbindungen bei der unter den gewöhnlichen Bedingungen ausgeführten Oxydation mit Chromsäure ausschliesslich Anthrachinon geliefert. Als ich aber jetzt eine Mässigung der Reaktion dadurch herbeiführte, dass ich die in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffe ganz in der Kälte mit überschüssiger Chromsäure zusammenstellte, war nach einigen Stunden die Bildung der Alkyloxanthranole ganz glatt erfolgt. Der Versuch verlief in ganz gleicher Weise an der Aethyl-, Amyl- und Butylverbindung und die Reaktion ist daher allgemein. Wollte man hiernach wie früher die Alkylanthrahydrüre als $C_6H_4\begin{smallmatrix}CHR\\CH_2\end{smallmatrix}C_6H_4$, die Alkyloxanthranole aber als $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH(OR)\\CO\end{smallmatrix}C_6H_4$ formuliren, so fände nicht allein die erstangenommene und früher erklärte Uebertragung des Alkyls vom Sauerstoff an den Kohlenstoff, sondern bei der letzterwähnten Reaktion auch umgekehrt wieder der viel unwahrscheinlichere Uebergang des Radikals vom Kohlenstoff an den Sauerstoff statt.

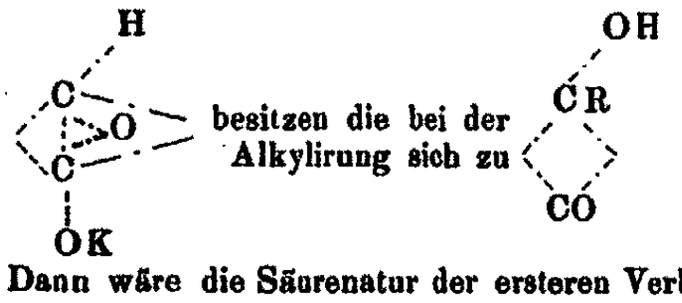
Nimmt man nun in den Alkyloxanthranolen das Radikal an dem Kohlenstoff an, *so wird die allgemeine Formel dieser Verbindungen* $C_6H_4\begin{smallmatrix}CR\\OH\\CO\end{smallmatrix}C_6H_4$ und sie gehören dann in eine Reihe mit dem Phenyloxanthranol, welches Baeyer[1]) kürzlich von den Phtaleïnen aus dargestellt und in ausführlicher Durcharbeitung als einen Abkömmling des Anthrachinons zu erweisen sich bemüht hat. Mit dem Phenyloxanthranol zeigen nun meine Alkyloxanthranole sowohl die grösste Aehnlichkeit und Gemeinsamkeit der Eigenschaften, als sich diese auch auf die beiderseitigen Derivate z. B. die Anthrahydrüre

[1]) Liebig's Annalen Bd. 202, S. 86.

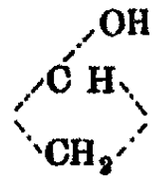
erstrecken. Wesentlich bestärkt wurde ich in meiner veränderten Auffassung auch dadurch, dass Herr Baeyer bei einer freundlichst vorgenommenen Durchsicht meiner Präparate sich auch wegen der Analogie der äusseren Eigenschaften der Verbindungen für die Zusammengehörigkeit mit dem Phenyloxanthranol aussprach.

Nachdem nun Baeyer von der Phtalsäure aus auf einem längeren Wege zu einem Gliede dieser Verbindungsklasse synthetisch gelangt ist, erscheint es als eine erfreuliche Ergänzung, dass mir die Vervollständigung dieser Klasse durch zahlreiche Homologe, und zwar in leichtester Weise und in beliebigem Maassstabe vom Anthrachinon aus gelungen ist. Zudem gestattet die letztere Methode die nach der ersteren nicht sehr wahrscheinliche Einführung der Fettalkyle.

Trotz dieses Fortschritts in der Erkenntniss der Alkyloxathranole bleiben noch manche Fragen bezüglich der Bildung und Constitution dieser Verbindungen offen. So ist es schwer zu erklären, warum bei der Einwirkung von Alkyljodür auf Anthrahydrochinonnatrium das Radikal an den Kohlenstoff und nicht an den Sauerstoff tritt, wo wir doch das Kalium aller Wahrscheinlichkeit nach erwarten sollten, und obwohl wir sehen, dass dabei das Alkyl an die Stelle des Kaliums tritt, denn nach dessen Eintritt hört die Alkalilöslichkeit der Verbindung auf. Im Hinblick hierauf möchte ich hier deutlich hervorheben, dass wir die Constitution der Alkaliverbindung des Anthrahydrochinons jedenfalls noch nicht genügend kennen. Möglicherweise könnte die Mittelgruppe desselben die labile Constitution.



verschöbe. Dann wäre die Säurenatur der ersteren Verbindung gegen über der alkylirten erklärbar. Aber auch so bleibt bei der jetzigen Auffassung der Alkyloxanthranole (und demnach auch bei Baeyer's Phenyloxanthranol) der gewichtige Zweifel, warum bei dieser Constitution die Oxanthranole nicht eine, wenn auch schwächere Fähigkeit, sich in Alkali zu lösen, zeigen, da doch die selbst um einen Sauerstoff ärmeren Anthranole



in Alkali löslich sind.

Aus allen diesen Erwägungen hätte ich die Mittheilung meiner neueren Resultate noch gern auf einige Zeit verschoben, wenn ich

nicht aus der Mittheilung des Herrn v. Perger[1]) ersehen hätte, dass auch von andrer Seite an der Reduktion des Anthrachinons und seiner Derivate gearbeitet wird und ich mir das Recht zu dieser sehr umfangreichen und daher noch längere Zeit beanspruchenden Arbeit wahren möchte.

95. C. Liebermann und L. Landshoff: Ueber die Abkömmlinge des Aethyl- Amyl- und Methyloxanthranols.

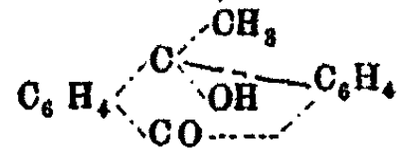
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Um mit reichlicherem Material arbeiten zu können, haben wir uns zunächst bemüht, die Darstellungsmethode der Alkyloxanthranole zu vereinfachen. Im Allgemeinen fanden wir, dass sich die billigeren Bromalkyle an Stelle der Jodalkyle anwenden lassen. Bei der Darstellung des Methy-, Aethyl- und Butyloxanthranols empfiehlt sich im Uebrigen die Beibehaltung des früher angegebenen Verfahrens des Arbeitens in Selterflaschen, welche zwar etwas umständlich ist, aber sehr gute Ausbeute liefert. Beim Amyloxanthronol kommt man am schnellsten dadurch zum Ziel, dass man in einem geräumigen Kolben 120 g mit Alkohol schwach durchfeuchtetes Antrachinon mit 180 g Stangenkali, 250 g Zinkstaub, 5 L Wasser und 100 g Amylbromid etwa 12 Stunden lang am aufsteigenden Kühler kocht. Die Flüssigkeit bleibt hierbei meist noch stark roth gefärbt. Ohne dies weiter zu beachten, kocht man das überschüssige Bromamyl weg, entfärbt die Flüssigkeit durch Schütteln mit Luft, filtrirt und erschöpft den Niederschlag mit möglichst wenig lauem Alkohol. Es geht so alles gebildete Amyloxanthranol, etwa 60 pCt. vom Gewicht des angewandten Anthrachinons, in Lösung. Der Rest des Antrachinons bleibt unangegriffen mit dem Zinkstaub zurück und kann entweder sogleich zu einer neuen Operation dienen, oder leicht wieder auf Anthrachinon verarbeitet werden. Die concentrirte alkoholische Lösung des Amyloxanthranols wird durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt, das zuerst meist ölig sich abscheidende Amyloxanthranol erstarrt bald. Nach dem Absaugen und Trocknen löst man es in wenig Benzol, versetzt mit Petroleumäther und lässt krystallisiren. Man kann so in einigen Tagen leicht mehrere 100 g Amyloxanthronol[2]) darstellen. Dieselbe Reinigung empfiehlt sich auch für das Aethyloxanthranol.

[1]) Journal pr. Ch. N. F. 28, 137.

[2]) In den Angaben über die Krystallform dieser Verbindung (diese Berichte XIII, 1599) befindet sich ein Druckfehler. Es muss daselbst, Zeile 10 v. o. heissen; a : b : c = 1.5985 : 1 : ? statt a : b : c = 1.5986 : 1 : 2.

Setzt man zu der möglichst gesättigten, kalten Benzollösung das 3—4fache Volum Petroleumäther, so scheidet sich das Aethyloxanthranol in prachtvollen, stark glänzenden Nadeln aus. Von den Alkyloxanthranolen haben wir neu das Methyloxanthranol



dargestellt[1]). Dasselbe bildet sich weit schwieriger als die übrigen und die Ausbeuten sind stets unbefriedigend. Da es schwerer als die übrigen Homologen löslich ist, so muss man zu seiner Isolirung die Reaktionsmasse mit heissem Alkohol ausziehen, wodurch gleichzeitig ein Theil des unveränderten Antrachinons mit in Lösung geht. Beide Verbindungen krystallisiren dann gemeinsam aus, man kann die gelblichen Anthrachinonnadeln leicht zwischen den farblosen Platten des Methyloxanthranols erkennen. Zur Trennung wurde das Gemisch der festen Verbindungen von Neuem so lange mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge gekocht als noch etwas mit rother Farbe in Lösung geht. Den Rückstand an nun anthrachinonfreier Verbindung krystallisirt man am besten aus Benzol um. Das Methyloxanthranol schmilzt bei 187°. Seine Lösungen zeigen prächtige Fluorescenz.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$
C	80.38	80.06	80.36 pCt.
H	5.65	5.53	5.36 "

Auch bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor verhält sich die Methylverbindung von den übrigen verschieden. Ein öliger Kohlenwasserstoff wird nicht gebildet, vielmehr erstarrt die in der Hitze flüssig gewordene Substanz zu hübschen Blättern, welche bei 108° schmelzen. Sie erweisen sich allen ihren Eigenschaften nach als Anthracenbihydrür. Als solches wurden sie weiter festgestellt, sowohl durch Ueberführung in das charakteristische Hydroanthracennitrit als durch Umwandlung mittelst Brom in Schwefelkohlenstoff in Bibromanthracen, welches die bekannten Eigenschaften zeigt, und auch durch die Analyse als solches identificirt wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8Br_2$
Br	48.42	47.62 pCt.

Das Methyloxanthranol spaltet also abweichend von den anderen Alkyloxanthranolen bei Behandlung mit Jodwasserstoff Methyl ab; leider hatte man, da dieser Verlauf der Reaktion nicht vorausgesehen worden war, versäumt, durch genügende Kühlung das bei der Ab-

[1]) Das Butyloxanthranol und seine Abkömmlinge sind in der folgenden Abhandlung besonders beschrieben.

spaltung zweifellos sich bildende Jodmethyl zu kondensiren. Auch gegen Phosphorsuperchlorid reagirt Methyloxanthranol nicht, abweichend von den übrigen Alkyloxanthranolen. Es bleibt daher zweifelhaft, ob nicht etwa die Methylverbindung in ihrer neueren Constitution von den übrigen verschieden ist.

Alkylanthrabihydrüre.

Von den übrigen Alkyloxanthranolen wurden die Alkylanthrahydrüre mit grosser Leichtigkeit nach dem früher (l. c.) angegebenen Verfahren erhalten. Zur Darstellung bedarf es der früher angewendeten rauchenden Jodwasserstoffsäure nicht; vielmehr genügt solche von 1.27 specifischem Gewicht, mit welcher grössere Mengen Alkyloxanthranols nach dem Anwärmen heftig reagiren. Die Ausbeuten sind quantitativ. Das spec. Gewicht stellten wir für Aethylanthrabihydrür zu 1.049, für Amylanthrabihydrür zu 1.031 bei 18° fest.

Bei der Siedepunktsbestimmung ergab sich, dass die Siedepunkte nicht, wie früher angegeben, oberhalb, sondern in der Nähe des Quecksilbersiedepunkts liegen. Das Amylanthrabihydrür siedet gegen 350°, das Aethylanthrabihydrür schon bei 320° (corrig.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck findet aber Zersetzung statt, die unter Entwicklung brennbarer Dämpfe und Rückbildung von Anthracen erfolgt. Am beträchtlichsten wird die Zersetzung, wenn der flüssige Kohlenwasserstoff von der Darstellung her noch etwas Jod und Jodwasserstoff enthält, die er hartnäckigst zurückhält. Dann erstarrt oft das ganze Destillat von ausgeschiedenem Anthracen. Man destillirt daher diese Kohlenwasserstoffe im luftverdünnten Raum; unter 570 mm Druck siedet das Amylanthrabihydrür constant und unzersetzt bei 291—292°. Eine Zeit lang war es uns sehr wünschenswerth, die Molekulargrösse dieser Kohlenwasserstoffe durch die Dampfdichte festzustellen, um den nach der Analyse bleibenden Zweifel zu beseitigen, dass sie besondere Tetra- und Hexaanthracenhydrüre seien, welche mit Aethyl- resp. Amylanthrahydrür gleiche Zusammensetzung haben. Aber alle unsere Versuche mit den verschiedensten Dampfdichtemethoden, u. a. auch mit der jüngst von Hofmann angegebenen im evacuirten Rohr und Quecksilberdampf scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit dieser Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur. Wir nahmen daher zu einer andern Atomgewichtsbestimmung unsere Zuflucht, indem wir die Menge Anthrachinon feststellten, welche diese Verbindungen bei der Oxydation mit Chromsäure unter Anwendung der Vorschrift von Luck geben. Leider erweist sich diese Methode für die Anthracenderivate nicht ganz genau oder erfordert jedenfalls eine höhere Korrektion, als die von Luck für den Fall angenommene, dass nur Beimischungen des Anthracens fortzuoxydiren sind. Immer-

hin sind die gleichmässig um einige Procent zu niedrig [1]) gefundenen Werthe charakteristisch genug, um die Frage, ob die Kohlenwasserstoffe Hydrüre des Anthracens oder der Homologen sind in letsterem Sinne zu entscheiden. So ergaben

	Berechnet pCt. Anthracen		Gefunden
Aethylanthrabihydrür	80.3	80.4	85.5 pCt.
Butyl	70.4	—	75.4 -
Amyl	66.1	66.3	71.2 -

während die hier möglicher Weise in Betracht kommenden Anthracentetra- und Hexahydrüre 97.9 und 96.7 pCt. Anthracen verlangen würden. Um die Fehlerquelle als in der Methode selbst liegend zu constatiren, haben wir gelegentlich auch absolut reines Aethyloxanthranol in derselben Weise oxydirt.

	Gefunden pCt. Anthracen	Berechnet
Aethyloxanthranol	70.0	74.7 pCt.

Seitdem sind aber diese Versuche, zu neuen Beweisen für die Formeln unserer Kohlenwasserstoffe zu gelangen, dadurch weniger dringlich geworden, dass es uns gelang, die direkte Ueberführung der Alkylanthrabihydrüre in die Alkyloxanthranole zu bewerkstelligen, wodurch jede andere als die schon früher angenommene Auffassung unserer Kohlenwasserstoffe ausgeschlossen ist. Das für die letztere Umwandlung einzuschlagende Verfahren ist schon in der vorigen Abhandlung angedeutet. Man löst die Kohlenwasserstoffe in etwa ihrem sechsfachen Volumen Eisessig auf und fügt dieser Lösung unter Abkühlen eine concentrirte, wässerige Lösung von Chromsäure sogleich in solchem Ueberschusse, dass die Lösung braungelb bleibt, hinzu; nach 4—6 Stunden scheiden sich auf Wasserzusatz entweder direkt Krystalle oder ein alsbald krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches das gesuchte Alkyloxanthranol ist. Man wäscht die Verbindung sorgfältig aus, trocknet sie auf Porzellan, löst in wenig kaltem Benzol, wobei Spuren Anthrachinon zurückbleiben, und versetzt behufs der Krystallisation mit Petroleumäther. Aus Aethyl-, Butyl und Amylanthrabihydrür werden so Aethyl-, Butyl- und Amyloxanthranol sofort in vollkommen reinem Zustande und fast quantitativ nach der allgemeinen Gleichung

$$C_{14}H_{10} \cdot C_nH_{2n+1} + O_3 = H_2O + C_{14}H_8O \left\{ \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ (OH) \end{matrix} \right.$$

[1]) Nach unsern neueren Erfahrungen lässt sich dieser Verlust durch längeres Kochen mit dem Chromsäuregemisch beträchtlich vermindern. Anderenfalls bleibt etwas Alkyloxanthranol unoxydirt, das seiner leichten Löslichkeit wegen nicht zur Wägung kommt.

erhalten. Wir übergehen hier die zur Identificirung der Verbindungen angestellten Versuche und führen nur die Analyse des so aus Amylanthracenbihydrür erhaltenen Amyloxanthranols an:

	Gefunden	Berechnet
C	81.26	81.43 pCt.
H	7.02	7.14 -

Alkyloxanthranolchloride.

Gegen Phosphorsuperchlorid verhalten sich die Oxanthranole sehr charakteristisch. Schüttelt man eine der gepulverten Alkyloxanthranole im Kölbchen mit Phosphorsuperchlorid, so wird die Mischung nach einigen Augenblicken weich, dann beginnt plötzlich von einer Stelle aus ein Schmelzen der Masse, das sich bald mit ziemlicher Heftigkeit, indem das gebildete Phosphoroxychlorid ins Sieden geräth, durch die ganze Masse fortpflanzt. Wenn man dafür sorgt, dass das Kölbchen nicht allzu rasch abkühlt, vollendet sich die Reaktion von selbst. Das Resultat ist eine Flüssigkeit und ungelöstes Phosphorsuperchlorid, falls von diesem mehr als ein Molekül angewendet wurde. Controllversuche zeigten, dass sich genau gleiche Moleküle Aethyloxanthranol und PCl_5 umsetzen nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{14}O_2 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_{16}H_{13}ClO$$

und analog verhalten sich auch die andern Alkyloxanthranole.

Aethyloxanthranolchlorid $C_{16}H_{13}ClO$.

Zur Gewinnung der Verbindung verdünnt man die flüssige Masse mit ihrem 3—4fachen Petroleumäther und filtrirt schnell durch ein Faltenfilter. Die Substanz krystallisirt alsbald und nach theilweisem Verdunsten des Petroleumäthers aus. Man presst sie ab und krystallisirt sie durch Lösen in kaltem Petroläther und Verdunsten von Neuem um. Die ganze Verarbeitung muss rasch geschehen, da sich die Krystalle feucht leicht grünlich färben. Sie zeigen hübsch rhombisch ausgebildete, wasserklare Formen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88—89°. Beim Ueberschmelzen entwickeln sie Salzsäure.

	Gefunden	Berechnet $C_{16}H_{13}ClO$
Cl	14.50	13.84 pCt.

Amyloxanthranolchlorid $C_{19}H_{19}ClO$.

Ganz in derselben Weise dargestellt; scheint nur etwas löslicher zu sein als die vorige Verbindung; im übrigen gleicht es derselben sehr; sein Schmelzpunkt liegt bei 85°; es krystallisirt in klaren, scheinbar rhombischen Formen. Die Analyse ergab:

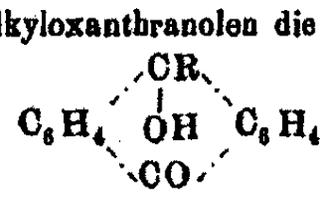
	Gefunden		Berechnet	
C	75.65	—	76.38	pCt.
H	6.67	—	6.37	-
Cl	—	12.44	11.89	-

Das entsprechende Butylderivat ist weiter unten beschrieben.

Diese Chloride sind dadurch sehr bemerkenswerth, dass in ihnen das Chlor sehr leicht beweglich ist. Von kaltem Wasser werden sie zwar nicht sogleich zersetzt, kochendes Wasser aber nimmt aus ihnen bald das gesammte Chlor heraus (siehe diesen Versuch unter Butyloxanthranolchlorid). Aehnlich verhält sich der Alkohol. Deshalb muss man bei der Reinigung dieser Verbindungen diese Lösungsmittel ausschliessen, da die Reaktion gegen das im Rohprodukt gleichzeitig enthaltene $POCl_3$ zur theilweisen Zerstörung der Verbindung genügt. Kocht man die Chlorverbindungen mit Wasser, so zerlegen sie sich rückwärts in Salzsäure und Oxanthranole, zum Beispiel

$$C_{16}H_{13}OCl + H_2O = HCl + C_{16}H_{14}O_2.$$

Wenn man den Alkyloxanthranolen die allgemeine Formel

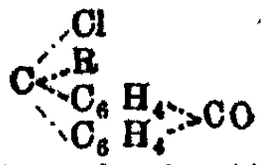
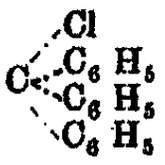


beilegt, so ist das Chlorid wohl durch die Formel



auszudrücken.

Die auffallende Leichtbeweglichkeit des Chloratoms findet bei der angenommenen Constitution ihr Analogon in derjenigen des Chlorids des Triphenylmethans. In der That erscheint die Gruppe, an welcher sich das Chloratom in unserer Verbindung befindet

 ganz ähnlich derjenigen 

des Triphenylmethanchlorids.

Diese Leichtbeweglichkeit des Chloratoms stellt eine grosse Anzahl neuer und eigenartiger Derivate des Anthracens in Aussicht, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

In gleicher Weise müssen wir die Besprechung der Einwirkung der Alkyloxanthranole auf alkoholisches Kali, Natriumamalgam, Chloracetyl und anderen Reagentien gegen die sie sich zum Theil dem Phenyloxanthranol ähnlich zu verhalten scheinen, bis zum endgültigen Abschluss unserer einschlägigen Versuche verschieben.

Hier mögen nur noch einige ergänzende Bemerkungen über das eigenthümliche Einwirkungsprodukt Platz finden, welches nach der früheren Mittheilung des Einen von uns das Amyloxanthranol mit concentrirter Schwefelsäure liefert. Durch einen Schreibfehler ist dort als die Formel der Verbindung $C_{19}H_{16}O$ angegeben, während die

unter dieser Formel als berechnet angeführten Zahlen der richtigen Formel $C_{19}H_{14}O$ der Verbindung angehören. Um jeden Zweifel zu heben, haben wir die Verbindung nochmals analysirt, und dieselben Zahlen wie früher erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$
C	87.91	88.37 pCt.
H	5.59	5.43 -

Um der Constitution dieser eigenthümlichen Substanz näher zu kommen, haben wir dieselbe mit Chromsäure in Eisessig oxydirt. Hierbei wurde eine in gelben Flocken fällbare Substanz erhalten, die sich nur zum geringen Theil in kaltem Ammoniak löst. Der die Hauptmasse bildende Rückstand war eine aus Alkohol krystallisirende, bei 157° schmelzende Substanz, die beim Kochen mit Natron langsam mit bräunlicher Farbe in Lösung geht, bisher aber noch nicht genauer untersucht werden konnte. Die in Ammoniak lösliche Substanz erwies sich als Anthrachinoncarbonsäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8O_4$
C	71.19	71.42 pCt.
H	3.49	3.18 -

Ihr Baryumsalz bildet in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln und scheint mit dem von dem Einen von uns und von Rath beschriebenen identisch zu sein.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_7O_4)_2Ba$
Ba	20.44	21.43 pCt.

Dieser Befund zeigt, dass nach der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Amyloxanthranol das an der Mittelkohlenstoffgruppe befindliche Amyl in einen der Benzolkerne des Anthracens eingreift, und also höchst wahrscheinlich eine neue ringförmige Bindung durch die Amylgruppe bildet.

Hiernach glaubten wir der Erforschung der Verbindung $C_{19}H_{14}O$ auf dem Wege näher kommen zu können, dass wir das letzte noch übrige Sauerstoffatom zu entfernen versuchten. Dies gelang auch, indem wir diese Substanz einen Tag lang am aufsteigenden Kühler mit rothem Phosphor in Eisessig kochten, der zuvor mit Jodwasserstoffsäuregas bis zum schwachen Rauchen an der Luft gesättigt war. Die grösste Menge des Eisessigs wurde hierauf abdestillirt. Die in der Hitze geschmolzene, aus Phosphor und dem Kohlenwasserstoff bestehende Masse wurde in der Kälte fest. Nachdem sie mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde sie mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Schliesslich wird die Substanz in fast farblosen Nadeln erhalten,

[1]) Diese Berichte VII, 1206.
[2]) Liebig's Ann. 202, 60.

welche in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 92° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich in der Kälte fast nicht, in der Hitze unter Rothfärbung.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{18}$
C	92.44	92.05	92.68 pCt.
H	7.48	7.60	7.32 -

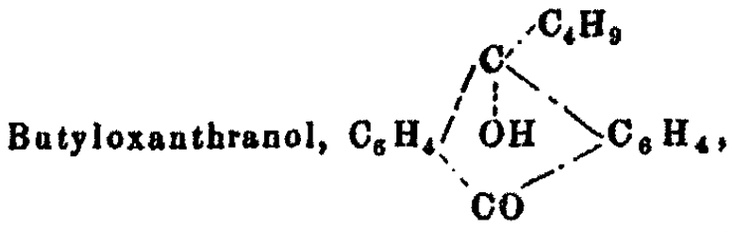
Diese Verbindung hat nicht allein im Schmelzpunkt sondern auch in andern Eigenschaften manche Aehnlichkeit mit dem Triphenylmethan, von dem sie in anderen abweicht. Mit ihrer Darstellung sowie mit der weiteren Untersuchung des Gegenstandes im grösseren Maassstabe sind wir eben beschäftigt.

---

86. C. Liebermann und Walder: Ueber das Butyloxanthranol und seine Derivate.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

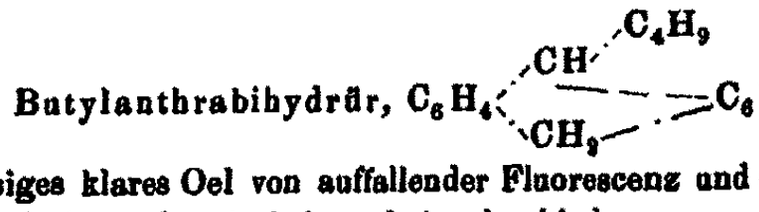
Die Verbindungen der Isobutylreihe entsprechen denen der Aethylreihe in der vollkommensten Weise. Sie krystallisiren vorzüglich und haben nicht die Neigung der Aethyl- und Amylreihe, bisweilen längere Zeit in öligem Zustand zu verharren. Das bezüglich der Darstellung und Reinigung bei den Aethylderivaten Erwähnte gilt auch hier und braucht daher hier nicht wiederholt zu werden.



Butyloxanthranol, C_6H_4 (C(OH)(C_4H_9)) C_6H_4(CO), krystallisirt aus Alkohol in derben Prismen, aus Benzol-Petroläther in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
C	80.43	80.75	81.20 pCt.
H	6.99	6.69	6.79 -



Butylanthrabihydrür, C_6H_4 (CH(C_4H_9)—CH$_2$) C_6H_4, ist ein dickflüssiges klares Oel von auffallender Fluorescenz und den Löslichkeitsverhältnissen der Aethyl- und Amylverbindungen.

	Gefunden	Berechnet
C	90.98	91.5 pCt.
H	8.64	8.5 -

Beim Ueberleiten über glühenden Bimsstein giebt es reines Anthracen:

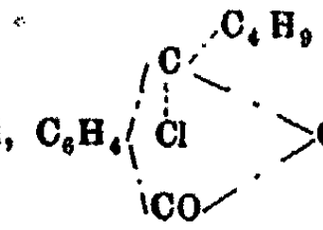
	Gefunden	Berechnet
C	94.50	94.38 pCt.
H	5.52	5.62 -

Beim Zusammenstellen von eisessigsauren Lösungen von Butylanthrabihydrür mit starker wässeriger Chromsäure entsteht Butyloxanthranol; auch nach viertägigem Zusammenstehen in der Kälte war dieser Punkt nicht überschritten.

	Gefunden	Berechnet $C_{18}H_{18}O_2$
C	81.06	81.20 pCt.
H	6.88	6.79 -

Beim Kochen mit Chromsäure entsteht quantitativ Anthrachinon.

Butyloxanthranol und Phosphorsuperchlorid geben das sehr schön krystallisirende

Butyloxanthranolchlorid,  , welches

tafelförmige Krystalle bildet, die bei 78° schmelzen. Mit Salpetersäure färben sie sich roth.

	Gefunden		Berechnet
C	76.13	—	75.92 pCt.
H	6.23	—	5.97 -
Cl	—	12.69	12.51 -

Bei zweistündigem Kochen mit Wasser verwandelten sie sich vollständig in Butyloxanthranol, welches abfiltrirt wurde; die gesammte Chlormenge befand sich als Salzsäure in dem Filtrat.

	Gefunden	Berechnet
Cl	12.12 pCt.	12.51 pCt.

Das regenerirte Butyloxanthranol wurde zum Ueberfluss analysirt:

	Gefunden	Berechnet
C	81.03 pCt.	81.20 pCt.
H	6.85 -	6.79 -

Eine Lösung des Chlorids in Petroleumäther gab, mit gepulvertem Jodphosphonium versetzt, eine chlorfreie Verbindung. Ammoniakgas wirkte in der Kälte nicht auf das Chlorid ein.

97. S. E. Simon: Ueber Dinitrooxyanthrachinon.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Für eine Anzahl Oxyanthrachinone, das Alizarin, Xanthopurpurin, Chrysazin, Anthrarufin, die Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsaure und Chrysophansäure sind Nitroverbindungen bereits bekannt. Anscheinender Regelmässigkeiten in der Zahl und Vertheilung ihrer Nitrogruppen wegen schien es wünschenswerth, die Nitrirung an der einfachsten Verbindung der Reihe, dem Monoxyanthrachinon, zu untersuchen.

Zur Darstellung des Monoxyanthrachinons wurde folgendermassen verfahren. Käufliches anthrachinonmonosulfosaures Natron wurde im eisernen Autoklaven mit der fünffachen Menge 20procentiger Natronlauge 5—6 Stunden auf 160—165° erhitzt. Die kirschrothe Schmelze wurde mit Wasser verdünnt, und um ein leichteres Filtriren zu erzielen, nach dem Ansäuern mit Salzsäure gekocht. Der Niederschlag wird zweimal hintereinander mit Barytwasser kochend ausgezogen, um vom gebildeten Alizarin zu trennen. Aus dem nach dem Erkalten nochmals durchs Filter gegossenen Filtrat erhält man alsdann durch Fällen mit Säure das Monoxyanthrachinon als hell citronengelben, gelatinösen Niederschlag. Derselbe wird zweimal aus Alkohol kochend umkrystallisirt und erscheint dann in glänzenden goldgelben Blättchen, die bei 302° schmelzen. Die Ausbeute betrug so etwa 40 pCt. der theoretischen. Durch eine grössere Zahl aufeinanderfolgender Operationen wurden etwa 200 g reinen Monoxyanthrachinons gewonnen. Die Reinheit bestätigte die Analyse.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$
C	74.78	75.00 pCt.
H	3.87	3.57 -

Dinitrooxyanthrachinon, $C_{14}H_5(NO_2)_2(OH)O_2$.

Diese Verbindung wird gewonnen, indem man Monoxyanthrachinon zu je 10g in sein fünfzehnfaches Gewicht rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 einträgt. Das Monoxyanthrachinon löst sich anfangs nur träge; man erwärmt daher auf 60—70°, wo rasche Lösung unter starker Gasentwickelung erfolgt. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Nitroproduktes in Gestalt hellgelber Nadeln aus, die abfiltrirt und mit Eisessig gewaschen werden. Die Mutterlauge wird unter Abkühlung in Wasser eingetragen, die sich abscheidenden Flocken filtrirt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die aus den Mutterlaugen stammende Substanz wird beim Umkrystallisiren in denselben Nadeln wie das freiwillig aus der Salpetersäure krystallisirte Produkt erhalten, mit dem es sich im

Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften auch identisch erweist. Bisweilen tritt die Säure in den der Chrysamminsäure eigenthümlichen, stark lichtbrechenden Krystallen, bisweilen in seidenartig glänzenden, bald matt werdenden Nadeln auf. Doch gehen diese Formen beim Umkrystallisiren stets in einander über. Die Verbindung ist daher als einheitlich zu betrachten. Der Schmelzpunkt liegt bei 268—270°. Die Analyse der bei 125° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2(OH)O_2$
C	53.51	53.50 pCt.
H	2.42	1.91 -
N	8.79	8.91 -

Das Dinitrooxyanthrachinon ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Die Lösung ist gelb oder rothgelb, je nach der Concentration. In Alkohol, Aether und Benzol ist es schwer löslich, in Anilin löst es sich leicht mit braunrother Farbe. Es färbt Wolle und Seide schön orange. Das Dinitrooxyanthrachinon schmilzt beim allmäligen Erhitzen unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen verpufft es. Es besitzt den Charakter einer schwachen Säure und zersetzt Acetate. Seine Salze sind gefärbt und krystallisiren meist in Nadeln oder Blättchen mit metallischem Glanze. Beim Erhitzen verpuffen sie alle mehr oder minder stark.

Dinitrooxyanthrachinonkalium, $C_{14}H_5(NO_2)_2(OK)O_2$.

Es wird erhalten durch Suspendiren der Säure in Wasser und Kochen mit essigsaurem Kali. Das Salz bildet rothe Blättchen, die einen goldigen Schimmer besitzen. Beim Erwärmen wird es, ohne dass Gewichtsveränderung eintritt, tief karmoisinroth, beim Erkalten nimmt es wieder die ursprüngliche Farbe an; bei stärkerem Erhitzen verpufft es. Es ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt wasserfrei. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2(OK)O_2$
K	11.26	11.08 pCt.

Dinitrooxyanthrachinonsilber, $C_{14}H_5(NO_2)_2(OAg)O_2$, stellt man dar durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mittelst salpetersauren Silbers. Es bildet rothe, metallisch glänzende Nadeln, schwer löslich in Wasser, beim Erhitzen stark verpuffend. Es enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6(NO_2)_2(OAg)O_2$
Ag	24.47	24.49 pCt.

Dinitrooxyanthrachinonkupfer, $(C_{14}H_5(NO_2)_2.O)Cu + 2H_2O$ wird erhalten durch Zersetzung der wässerigen Lösung des

Kaliumsalzes mit Kupfervitriol, als schwer lösliche ockerfarbene Nadeln. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die beim Trocknen auf 160° entweichen, wobei sich die Substanz dunkelrothbraun färbt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_5[NO_2]_2O_2O)_2Cu + 2H_2O$.
Cu	8.92	8.74 pCt.
H_2O	4.98	4.96 -

Dinitrooxyantrachinonmagnesium $(C_{14}H_5[NO_2]_2O_2O)_2Mg + 5H_2O$.

Durch Kochen des Kaliumsalzes mit essigsaurer Magnesia dargestellt bildet es sehr leicht lösliche, orangefarbene Nadeln, die sich beim Erhitzen blutroth färben, beim Stehen an der Luft ihre Farbe wieder annehmen, und 5 Moleküle Krystallwasser aufweisen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_5[NO_2]_2O_2O)_2Mg + 5H_2O$.
H_2O	12.54	12.16 pCt.
Mg (im wasserfreien Salz)	3.66	3.69 -

Das Ammoniumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet orangefarbene goldglänzende Blättchen. Aus seinen Salzen wird das Dinitrooxyanthrachinon durch Säuren in Gestalt weisser verfilzter Nadeln abgeschieden.

Die Reduktion der Nitroverbindung lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Der Vorschrift von Liebermann und Giesel für Chrysamminsäure folgend[1]), wurde Dinitrooxyanthrachinon in eine Natriumsulfhydratlösung vom specifischen Gewicht 1.06 eingetragen, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nachdem sich Alles mit blauer Farbe gelöst, rasch filtrirt. Auf Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung erstarrt das Filtrat zu einem Brei des Natronsalzes, der filtrirt und gut abgesaugt wird. Man löst nochmals in Wasser, fällt von Neuem mit Kochsalz und filtrirt. Der nach Zusatz von Säure zum Rückstand erhaltene rothe Niederschlag wird in Alkohol gelöst und von dem sich ausscheidenden Schwefel filtrirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man schön rothbraune Blättchen. Sie bestehen aus zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol zu trennende Körper. Der leichter lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe gelöst, während der andere sich darin mit violetter löst. Aus diesen Lösungen fällen Säuren den Körper in rothen Flocken wieder heraus.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1645.

Wolle und Seide werden nur unschön lachsfarben, Beizen nicht angefärbt.

Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung des Dinitrooxyanthrachinons entsteht dasselbe Reduktionsprodukt. Ebenso kann Zinn und Salzsäure zur Reduktion verwendet werden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

98. C. Liebermann und L. Landshoff: Ueber das Verhalten des Anthracenbihydrürs und des Aethylanthrabihydrürs gegen Salpetersäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Die eigenthümlichen neuen Verbindungsformen, welche von Lindemann und dem Einen von uns bei der Einwirkung von nitrosen Dämpfen auf Anthracen kürzlich [1]) aufgefunden wurden, legten den Wunsch nahe, die nächsten Verwandten des Anthracens, namentlich das Anthracenbihydrür und seine zahlreichen, jetzt zugänglich gewordenen Homologen [2]) in gleicher Richtung zu untersuchen. Wir haben jetzt vom Anthracenbihydrür und vom Aethylanthracenbihydrür aus einige Fortschritte in der gewünschten Richtung gemacht, während andere Homologe, wie Methyl-, Butyl- und Amylanthrabihydrür zwar auch reagirten, aber vorläufig keine für die weitere Untersuchung verwerthbare Produkte lieferten.

Die Einwirkungen geschahen bei den genannten Verbindungen diesmal nicht mittelst in die eisessigsaure Lösung geleiteter nitroser Dämpfe, sondern auf einfachere Weise durch Zusammenbringen der Kohlenwasserstoffe mit Eisessig und Salpetersäure.

Anthracenbihydrür und Salpetersäure.

Je 20 g Anthracenbihydrür [3]) wurden in 60 g Eisessig kochend gelöst, und diese Lösung, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, behufs möglichst feiner Vertheilung des sich ausscheidenden Bihydrürs unter heftigem Umschütteln schnell erkaltet. Zu der durch kaltes Wasser kühl gehaltenen Mischung wurden dann allmählich 20 g farbloser starker Salpetersäure (1.4), mit 20 g Eisessig verdünnt, hinzugegeben. Die Reaktion geht so ohne heftigere Einwirkung vor sich, die Masse wird zuerst dünnflüssiger, nach beendetem Zusatz der

[1]) Diese Berichte 1880, S. 1584 ff.

[2]) Siehe Liebermann, diese Berichte 1880, S. 1596 ff.

[3]) Aus Anthrachinon und Jodwasserstoffsäure nach Berichte 1876, 1201, dargestellt.

Salpetersäure ist fast der ganze Niederschlag in Lösung gegangen. Nachdem der Kolben noch 5 — 6 Stunden in kaltem Wasser gestanden, lässt man die Reaktion sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst vollenden. Nach 24 Stunden ist die grösste Menge der neuen Verbindung in farblosen Kryställchen ausgeschieden. Geringere Ausscheidungen erfolgen auch noch nach Tagen. Da die späteren Anschüsse eine andere Verbindung enthalten, wird nach 1—2 Tagen über einer Glaskugel abfiltrirt, der salpetersäurehaltige durch etwas reinen Eisessig, dieser durch wenig Alkohol verdrängt, und die Masse auf Thonplatten schnell zur Trockene gebracht.

Hydroanthracennitrit.

Zur Trennung der neuen Verbindung von etwas gleichzeitig gebildetem Anthrachinon benutzt man ihre leichte Löslichkeit in kaltem oder lauem Benzol. Für letzteres darf man die Temperatur von 40° nicht überschreiten, und ferner muss schnell gearbeitet werden, da die Verbindung sich bei wenig höherer Temperatur unter Entwicklung rother Dämpfe zu zersetzen beginnt. Auch muss bei der Lösung ein zu grosser Ueberschuss an Benzol vermieden werden; um dies zu erreichen, ist die trockene Verbindung vor dem Lösen auf's Feinste zu pulvern. Da beim Verdunsten der Benzollösung sich leicht gelbe, schmierige Produkte bilden, ist es zweckmässiger, die neue Substanz aus der Benzollösung durch allmählichen Zusatz von 3—4 Theilen Petroleumäther zu fällen, wobei sie in kleinen, rosettenartig gruppirten, wasserklaren Kryställchen erhalten wird. Trocken lassen sie sich unverändert aufbewahren; beim Erwärmen schmelzen sie nach vorherigem Weichwerden bei 125° unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyd. Wegen dieses Verhaltens muss die Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs mit grosser Vorsicht geschehen, widrigenfalls unzerlegtes Stickoxyd aus dem Verbrennungsrohr entweicht. Bei der Bestimmung des Stickstoffs erweist sich das auch im Uebrigen vortreffliche von H. Schiff[1]) beschriebene Eudiometer sehr brauchbar, da es die leichte Möglichkeit gewährt, in dem Stickstoff nachträglich einen Gehalt an Stickoxyd festzustellen, indem man über die Hahnmündung ein leeres Reagensglas schiebt und etwas des Gases hineinlässt, und auf Rothfärbung des Letzteren prüft.

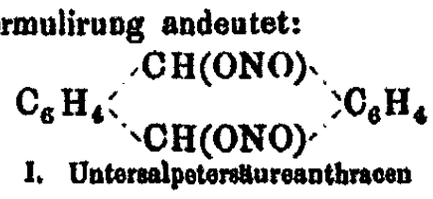
Die Analyse der Substanz ergab die Zusammensetzung $C_{14} H_{10} N_2 O_4$

	Gefunden	Berechnet
C	62.34	62.22 pCt.
H	4.09	3.70 -
N	9.90	10.37 -

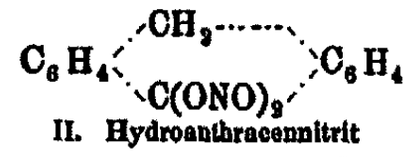
[1]) Diese Berichte 1880, S. 885

Diese Verbindung ist also mit dem früher beschriebenen, von dem Einen von uns und Lindemann durch Einleiten nitroser Dämpfe in Anthracen erhaltenen Untersalpetersäureanthracen gleich zusammengesetzt. Dass sie mit dem letzteren nur isomer ist, zeigen sofort die äusseren Eigenschaften, da das Untersalpetersäureanthracen erst bei 194° schmilzt und selbst in kochendem Benzol ungemein schwer löslich ist. Am besten unterscheidet man beide Verbindungen in ihrem Verhalten gegen heisse, verdünnte Natronlauge; während Untersalpetersäureanthracen sich dabei, ohne in Lösung zu gehen, citronengelb färbt, wird die neue Verbindung grossentheils in eine intensiv rothgelbe Lösung verwandelt.

Die leichte Abspaltung von Stickoxyd oder von salpetriger Säure, welche die neue Verbindung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigt, macht es wahrscheinlich, dass auch in ihr wie im Salpetersäureanthracen die Reste der Salpetersäure ganz oder theilweise mittelst des Sauerstoffs an das Anthracen gebunden sind. Der Unterschied beider Verbindungen dürfte darauf zurückzuführen sein, dass, während im Untersalpetersäureanthracen die Nitrogruppen in Folge der Bildung der Verbindung durch Addition sich an den beiden Mittelkohlenstoffen des Anthracens befinden, sie in der neuen durch H_2-Ersatz aus dem Anthracenbihydrür entstandenen, isomeren Verbindung beide an demselben Kohlenstoffatom stehen, wie folgende Formulirung andeutet:

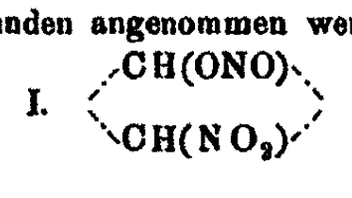


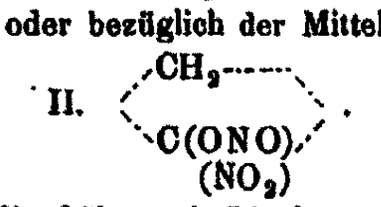
I. Untersalpetersäureanthracen



II. Hydroanthracennitrit

wobei indessen die eine Nitrogruppe auch ebenso gut durch Stickstoff gebunden angenommen werden kann oder bezüglich der Mittelgruppe





Es lässt sich nämlich, wie für die früher mit Lindemann, so für alle in dieser Abhandlung beschriebenen, stickstoffhaltigen Derivate zeigen, dass die Stickstoff- und Sauerstoffatome sich nur an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens befinden, da alle diese Substanzen bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Anthrachinon liefern.

Im Vergleich mit den von Tönnies[1]) an ungesättigten Verbindungen, wie Furfurbutylen, Phenylbutylen, Anethol u. A. beobachteten Anlagerungen von nascirender salpetriger Säure zeigen sich, wie aus früher Mitgetheiltem und aus Obigem folgt, beim Anthracen

[1]) Diese Berichte XI, 1511 und XIII, 1845.

zwar Aehnlichkeiten, aber keinevollkommene Uebereinstimmungen. Diese scheinen auch um so weniger zu erwarten, als auch hier je nach der Leitung des Processes und der Natur der Substanz mehr oder weniger Salpetersäuremoleküle mit einem Molekül Substanz in Wechselwirkung treten (s. weiter unten „Aethylanthrabihydrür und Salpetersäure").

Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigt das Hydroanthracennitrit gegen wässriges Alkali. In der Kälte wird es davon nur wenig angegriffen, beim Kochen aber mit tief gelbrother Farbe grossentheils gelöst. Hierbei entsteht immer gleichzeitig eine geringe, etwa $\frac{1}{4}$ vom Gewichte der angewandten Substanz betragende Menge eines zweiten, in Alkali unlöslichen, gelben Zersetzungsprodukts.

Von der ähnlichen Zersetzungserscheinung des Salpetersäureanthracens ist die vorbeschriebene durch die tiefe und rothgelbe Färbung der Lösung, sowie die geringere Menge des unlöslichen Rückstandes äusserlich leicht zu unterscheiden.

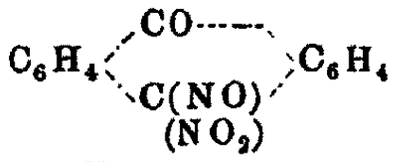
Nitronitrosoanthron.

Die aus dieser Zersetzung hervorgehende, in Alkali unlösliche Substanz ist sehr leicht rein zu erhalten, da sie sehr beständig ist und aus kochendem Eisessig beim Erkalten in langen, goldgelben Nadeln krystallisirt. Aeusserlich gleicht sie ganz dem früher beschriebenen Nitrosoanthron, sie schmilzt aber über 100° höher als dieses, bei 263°. Die Analyse zeigte, dass sie auch eine andere Zusammensetzung hat:

	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_8N_2O_4$
C	62.80	62.64	—	—	62.69 pCt.
H	3.89	3.70	—	—	2.98 ·
N	—	—	10.68	10.43	10.37 ·

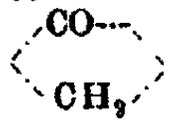
Der etwas zu hoch gefundene Wasserstoff würde vielleicht für die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$ sprechen, wenn nicht bei Annahme derselben der Kohlenstoff um fast $\frac{1}{2}$ pCt. zu hoch gefunden erscheine.

Nach der angenommenen Zusammensetzung ist die Verbindung ein Nitroprodukt des ihr so ähnlichen Nitrosoanthrons etwa von der Constitution

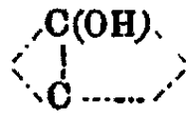


Die Beständigkeit der Verbindung macht es wahrscheinlich, dass die Nitronitrosogruppe mittelst des Stickstoffs befestigt sei. Das Resultat der Oxydation und der Reduktion, durch welche die stickstoffhaltigen Gruppen entfernt werden, lässt annehmen, dass nur die mittlere Kohlenstoffgruppe des Anthracens angegriffen ist, da in den Benzolkernen des Anthracens befindliche Nitrogruppen sich nach den

vorliegenden Erfahrungen wie in das Benzol selbst eingeführte verhalten. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert Antrachinon. Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig findet nach dem Anwärmen eine von heftiger Selbsterwärmung begleitete Reaktion statt, bei der auch etwas Stickoxyd entweicht. Die Hauptmenge des Stickstoffs verwandelt sich in Ammoniak. Das erkaltete Filtrat erstarrt zu langen, farblosen Nadeln, die vielleicht eine Zinndoppelverbindung darstellen. Bei Zusatz von Wasser werden sie gelb, während Zinnchlorür in Lösung geht. Die auch nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure nicht ganz zinnfreie Verbindung enthält keinen Stickstoff mehr. In Alkali löst sie sich grösstentheils mit gelbrother Farbe auf, die sehr empfindlich gegen Luft ist; beim Schütteln mit Luft wird sie zuerst gelb- und dann weiter, unter Abscheidung eines farblosen Niederschlags immer mehr entfärbt. Diese Erscheinung erklärt sich leicht, indem beim Umkrystallisiren aus Eisessig die erst anschiessenden Krystalle aus Anthrachinon, die später in platteren Nadeln auftretenden aus Anthranol bestehen, dessen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Fluorescenz der alkoholischen Lösung, gelbe Lösung in Alkali) leicht nachgewiesen werden konnte. Offenbar treten bei der Reduktion für die Nitronitrosogruppe zwei Wasserstoffatome ein, wonach sich die Mittelgruppe



in die Anthranolgruppe



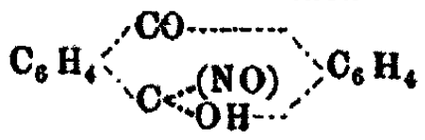
umlegt.

Nitrosooxanthranol.

Die aus der Zersetzung des Hydroanthracennitrits hervorgehende, in Alkali lösliche Substanz wird aus der alkalischen Lösung durch Säure in rothgelben Flocken gefällt. Während sie in alkalischer Lösung recht beständig ist, erweist sie sich als freie Säure sehr unbeständig. Bei unvorsichtiger Fällung entwickeln sich salpetrige Dämpfe. Man muss daher die Fällung mit verdünnten Flüssigkeiten und unter sorgfältigster Kühlung vornehmen. Schon beim Abfiltriren wird die Substanz heller und nach dem Trocknen ist sie nicht mehr vollständig in Alkali löslich. Diese Eigenschaften theilt sie mit dem Anthranol. Die Darstellung der Substanz für die Analyse muss in möglichster Kürze beendet sein. Die auf dem Filter mit luftfreiem Wasser ausgewaschene Substanz wurde zu dem Zwecke auf verglühtem Porzellan schnell abgesaugt und über Nacht in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_9NO_3$
C	70.94	—	—	70.29 pCt.
H	4.08	—	—	3.77 -
N	—	5.14	5.28	5.86 -

Die Verbindung dürfte die Constitution



besitzen und als Nitrosooxanthranol zu bezeichnen sein. Die Färbung der Alkaliverbindung erinnert einigermaassen an V. Meyer's Nitrolsäuren. Beim Abdampfen der alkalischen Lösung des Nitrosooxanthranols krystallisirt das Natronsalz in schönen, orange gefärbten, seideglänzenden Nadeln. Ihrer grossen Löslichkeit wegen lassen sie sich nur unvollkommen auswaschen. Lufttrocken (I) und bei 100° getrocknet (II) enthielten sie;

	Gefunden I.	II.	Berechnet $C_{14}H_8NaNO_3$
Na	8.06	8.05	8.81 pCt.

Um zu erfahren, ob das beim Kochen des Hydroanthracennitrits mit Alkali in kleineren Mengen entstehende Nitronitrosoanthron vielleicht aus erstgebildetem Nitrosooxanthranol durch die Einwirkung freiwerdender salpetriger Säure entstünde, entsprechend der Gleichung:

$$C_{14}H_9NO_2 + NO_2H = H_2O + C_{14}H_8N_2O_4$$

wurde salpetrige Säure in die alkalische Lösung des Nitrosooxanthranols eingeleitet. Eine Bildung von Nitronitrosoanthron fand nicht statt.

Die Unbeständigkeit des Nitrosooxanthranols ist schon oben erwähnt worden. Beim Kochen mit Eisessig entwickelt es rothe Dämpfe; kocht man mit viel Alkohol auf, so macht sich der Geruch nach Salpetrigäther bemerkbar. Gleichzeitig nehmen die unveränderten Theile der Substanz eine blaue Färbung an. Der Farbstoff, welcher nur die Oberfläche der Substanz zu bekleiden schien, löste sich in Benzol mit blauer Farbe, war aber für eine weitere Untersuchung zu unbeständig und in zu geringen Mengen vorhanden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht auch das Nitrosooxanthranol in Anthrachinon über, so dass auch bei diesem, sowie bei dem als Ausgangsprodukt dienenden Hydroanthracennitrit, das sich im Uebrigen gegen Chromsäure ebenso verhält, die Annahme der Substitution an der mittleren Kohlenstoffgruppe gerechtfertigt erscheint.

Binitroanthron.

Hier sei noch erwähnt, dass die Lösung von Anthracenbihydrür in Salpetersäurehaltigem Eisessig nach Abscheidung des Hydroanthracennitrits bei längerem Stehen Krystalle einer neuen Verbindung abscheidet, die sich nicht mehr in Alkali lösen. Sie schmelzen, nachdem sie zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt sind unter Gasentwicklung bei 116° und haben die Zusammensetzung:

$$C_{14}H_8N_2O_5.$$

	Gefunden	Berechnet
C	59.26	59.15 pCt.
H	3.59	2.82 -
N	9.90	9.86 -

Aethylanthrabihydrür und Salpetersäure.

1 Theil Kohlenwasserstoff wurde im dreifachen Volumen Eisessig gelöst und unter Abkühlen mit 1 Theil farbloser Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht allmählig versetzt. Alsbald schieden sich gelbliche Krystalle aus, deren Menge sich bis zum nächsten Tage zu dicken Krusten vermehrt, welche dem Boden des Gefässes aufsitzen. Ihre Menge beträgt etwa $\frac{2}{3}$ des angewandten Kohlenwasserstoffs. Sie werden über Asbest abgesaugt und, da sie ziemlich löslich sind, vorsichtig mit wenig Eisessig, dann mit etwas Alkohol ausgewaschen. Sie werden dabei vollständig weiss, aber gleichzeitig matt. Nachdem sie abgepresst sind, werden sie in wenig kaltem Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt.

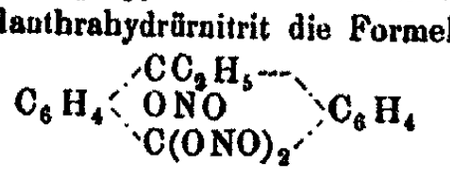
Die Verbindung mag vorläufig bezeichnet werden als: Aethylanthrahydrürnitrit $C_{14}H_8(C_2H_5)(NO_2)_2$.

Von ihrer Analyse gilt das oben beim Derivat des Anthracenbihydrürs Gesagte in erhöhtem Maasse, da sie sich noch viel leichter unter Bildung von Stickoxyd zersetzt. Erst nach mehreren missglückten Versuchen wurde der Stickstoff bei der Analyse ganz stickoxydfrei erhalten. Analysirt wurden Substanzen dreier verschiedenen Darstellungen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_6$
C	56.30	56.76	—	—	55.98 pCt.
H	4.90	4.39	—	—	3.79 -
N	—	—	11.54	11.68	12.24 -

Die Verbindung bildet schöne grosse Krystalle, die bei 130° unter Gasentwicklung schmelzen. Ihre Zersetzung beginnt aber schon weit unter dieser Temperatur. Nicht allein, dass sie beim Kochen mit Eisessig alsbald rothe Dämpfe entwickeln, auch schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades bildet sich reichlich Gas. Um die Natur und Menge desselben kennen zu lernen, wurde eine gewogene Quantität der Substanz in ein Kölbchen gebracht, welches einerseits mit einem Natriumbicarbonat enthaltendem Rohre zur Entwicklung von Kohlensäure, welche durch Chlorcalcium getrocknet wurde, andrerseits mit dem von Schiff zur Stickstoffbestimmung empfohlenen Eudiometer, dessen Kugel mit Natronlauge gefüllt war, in Verbindung stand. Erst nachdem durch entwickelte Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben war, wurde das mit Substanz beschickte Kölbchen im Wasserbade erhitzt. Es entwickelten sich auch jetzt schwach

roth gefärbte Dämpfe, zum Zeichen, dass sich unter den Zersetzungsprodukten auch etwas salpetrige Säure befindet. Nachdem die Gasbildung im Wasserbade nachgelassen hatte, begann sie von Neuem, als das Kölbchen im Paraffinbade auf 140° erhitzt wurde. Während der ganzen Dauer des Erhitzens wurde der Kohlensäurestrom unterhalten, und erst unterbrochen, als die Substanz kein Gas mehr abgab. Zuerst wurde die Gesammtmenge des Stickoxyds und Stickstoffs abgelesen, dann nach Umfüllen des Gases die Menge des Stickoxyds durch Absorption mit Eisenvitriollösung bestimmt. Von den 12.2 pCt. Stickstoff der Substanz fanden sich etwa die Hälfte, 5.8 pCt. in der Form von Stickoxyd vor, der gefundene freie Stickstoff betrug etwa 2.3 pCt. vom Gewicht der Substanz. Die im Kölbchen verbliebene Substanz enthielt nur noch wenig Stickstoff. Sie war aber offenbar nicht einheitlich; der schwerlöslichste Theil liess sich leicht als Anthrachinon erkennen; in der Mutterlauge davon fand sich Aethyloxanthranol. Da diese beiden stickstofffreien Verbindungen wenigstens einen Haupttheil des Zersetzungsrückstandes ausmachten, so darf man wohl bezüglich der Constitution der ursprünglichen Verbindung annehmen, dass auch in ihr die Nitrogruppen mittelst des Sauerstoffs und zwar an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens befestigt sind, so dass sich für das Aethylanthrahydrürnitrit die Formel:



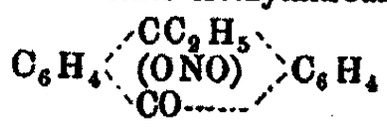
ergiebt.

Aethylnitroanthron.

Die essigsauren Mutterlaugen vom Aethylanthrahydrürnitrit werden durch Wasser harzig gefällt. Dies gelbe Harz löst sich leicht in kaltem oder schwach angewärmtem Alkohol, welche Lösung dann plötzlich eine grosse Menge farbloser Krystalle ausfallen lässt, deren Menge sich durch geringen Wasserzusatz noch vermehrt. Die Krystalle schmelzen bei 102°, entwickeln aber erst bei etwa 130° Gas. Verdünnte Natronlauge verändert weder sie noch das vorher besprochene Produkt. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu $C_{16}H_{13}NO_3$:

	Gefunden			Berechnet	
C	71.00	71.03	—	71.78	pCt.
H	5.17	5.38	—	4.87	-
N	—	—	5.21	5.25	-

Ihre Formel dürfte die eines Aethylnitroanthrons



sein. Sie enthält die Elemente von N_2O_3 weniger, als die vorige Verbindung.

Nitrosoanthron.

Eine ähnliche Substanz entsteht beim Kochen des Nitrits mit Alkohol und wahrscheinlich auch mit Eisessig. Da sich die Reaktion mit Alkohol nur langsam vollendet, wurde im zugeschmolzenen Rohr mit etwa dem 6fachen Gewicht Alkohol 2 Stunden bei 120° erhitzt. Ein Theil der Substanz war jetzt in gelben Nadeln ausgeschieden, die bei 135° ohne Gasentwicklung schmolzen und bei höherer Temperatur ruhig destillirten. Aus Alkohol liess sich die Verbindung in schön citronengelben Nadeln leicht umkrystallisiren. In Alkali war sie unlöslich. Sie ist stickstoffhaltig.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$
C	76.05	76.49 pCt.
H	5.53	5.18 -
N	5.89	5.58 -

Die Verbindung, welche ein Atom Sauerstoff weniger, als die vorige enthält, entspricht dem von Lindemann und dem Einen von uns aus dem Untersalpetersäureanthracen dargestellten Nitrosoanthron.

Sehr bemerkenswerth ist die Endreaktion, welche der Alkohol sowohl auf das Aethylanthrahydrürnitrit, als auf das Aethylnitroanthron ausübt. Man erhitzt zu dem Zweck etwa 4 Stunden mit 8—10 Theilen Alkohol auf 140°. Nach der Reaktion wird der stark nach Salpetrigäther riechende Alkohol verdunstet, wobei ein Oel zurückbleibt, welches in der Kälte nach Zusatz eines Stäubchens Aethyloxanthranols bald erstarrt. Auf Porzellan abgesaugt, mit wenig Benzol aufgenommen und mit Petroleumäther versetzt, scheiden sich alsbald die charakteristischen, glänzenden Nadeln des Aethyloxanthranols ab. Die Substanz war stickstofffrei und schmolz bei 108°. Die Analyse ergab die Zahlen des Aethyloxanthranols:

	Gefunden	Berechnet
C	80.23	80.67 pCt.
H	6.08	5.88 -

Dieser Befund beweisst deutlich, dass auch in den vorbesprochenen Aethylderivaten die Umwandlungen an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens vorgehen.

Berlin, organ. Laboratorium der techn. Hochschule.

---

99. C. Liebermann u. H. Mastbaum: Nachtrag zum Aeskuletin.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Wegen der von Tiemann angeregten Frage, ob das Aeskuletin ein Oxyumbelliforon $C_6H_2(OH)_2\langle^{O\ \ -CO}_{CH=CH}$ sei, schien es uns erwünscht, für das kürzlich von dem Einen von uns und Knietsch

beschriebene Tribromäskuletin mit noch grösserer Sicherheit, als dies bisher geschehen war, festzustellen, dass die drei Bromatome sämmtlich Wasserstoff substituirend und nicht etwa zwei derselben durch Addition aufgenommen seien. Da der procentische Unterschied zwischen den beiden, sich so ergebenden Formeln $C_9 H_3 Br_3 O_4$ und $C_9 H_5 Br_3 O_4$ ein verhältnissmässig kleiner ist, und der Wasserstoffgehalt, auf welchen die Differenz hauptsächlich fällt, in Folge des starken Bromgehalts der Substanz leicht etwas zu hoch gefunden wird und auch früher gefunden worden war, wählten wir einen indirekten Weg, der die Frage leicht zu entscheiden gestattet. Man braucht nämlich nur für eine bekannte Menge Aeskuletin den Verbrauch an Brom und die Menge der gebildeten Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, um eine zweifellose Antwort zu erhalten.

Zu dem Zweck wird eine genau gewogene Menge reinen Aeskuletins in eisessigsaurer Lösung in ein Kölbchen gebracht, welches durch einen dreifach durchbohrten Kork geschlossen ist. In der mittleren Bohrung steckt ein Tropftrichter, der für jedes Molekül Aeskuletin drei Moleküle Brom enthält; die beiden anderen Durchbohrungen tragen je eine rechtwinklig gebogene Röhre, von denen die eine unter der Flüssigkeit endet und durch einen Quetschhahn verschlossen ist, während die andere, gerade unter dem Kork endigende, zu einem mit Wasser gefüllten Péligot'schen Absorptionsapparat führte.

Von diesem letzteren wird die gesammte Bromwasserstoffsäure aufgenommen, welche beim Zulassen des Broms zur eisessigsauren Aeskuletinlösung gasförmig entweicht. Gleich nach Beendigung des Zutropfenlassens öffnet man den Quetschhahn der unter der Lösung mündenden Röhre und saugt, indem man schliesslich die Eisessiglösung erwärmt, einen Luftstrom durch den Apparat, der die über der Flüssigkeit stehende Gasmenge in den Absorptionsapparat treibt. Nach mehrstündigem Stehen krystallisirt das Tribromäskuletin ziemlich vollständig aus, zu seiner völligen Fällung setzt man nachträglich in kleinen Antheilen das mehrfache Volum Wasser zur Lösung und lässt wieder längere Zeit stehen. Das Tribromäskuletin wird alsdann auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach vollständigem Trocknen bei 110° gewogen.

Das Filtrat, sowie die Flüssigkeit in dem Péligot'schen Apparat ist klar und nicht gelb gefärbt, wodurch schon die Abwesenheit freien Broms bewiesen ist, das sich übrigens auch durch Jodkaliumstärkekleister nicht nachweisen lässt. Die Filtrate und der Inhalt der Péligot'schen Röhre werden nun vereinigt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem aliquoten Theil die Bromwasserstoffsäure durch Fällung als Bromsilber bestimmt. Ein anderer aliquoter Theil wird eingedampft, um eine kleine (einige Procent betragende) Menge Tribromäskuletin, welche in Lösung geblieben ist, zu gewinnen und

in Rechnung zu ziehen. Im Folgenden sind die gefundenen Werthe mit den nach der früher angenommenen Substitutionsgleichung

I. $C_9H_6O_4 + 3\,Br_2 = 3\,HBr + C_9H_3Br_3O_4$

und den aus der theilweisen Additionsgleichung:

II. $C_9H_6O_4 + 3\,Br_2 = HBr + Br_2 + C_9H_5Br_3O_4$

sich ergebenden zusammengestellt:

Angewendet: 0.6226 g Aeskuletin und 1.6790 g Br.

	Gefunden	Berechnet für Gleichung I	Gleichung II
Br	0	0	0.5597 g
HBr . . .	0.8328	0.8387	0.2833
$C_9H_3Br_3O_4$	1.4170	1.4511	1.4560

Hieraus folgt einerseits die Richtigkeit der früher aufgestellten Formel für das Tribromäskuletin und andererseits, dass das Aeskuletin nicht das geringste Additionsvermögen für Brom besitzt. Vorläufig galt es nur dies etwaigen Einwänden gegenüber zu konstatiren, ohne dass wir daraus einen Schluss auf die Constitution des Aeskuletins ziehen wollen.

In der oben citirten Abhandlung des Einen von uns wurde auch der schöne Farbstoff erwähnt, welcher aus der Doppelverbindung von Paraäskuletin mit primärem Natriumsulfit durch Ammoniak entsteht, und welchen Rochleder als Aescorceïn bezeichnet hat. Obwohl wir denselben noch nicht soweit rein dargestellt haben, um ihn mit Erfolg der Analyse zu unterwerfen, möchten wir doch seine hervorragendsten Eigenschaften hier kurz erwähnen.

Den Dämpfen von Ammoniak ausgesetzt färbt sich das befeuchtete Doppelsalz des Paraäskuletins alsbald durch mehrere Farbtöne hindurch schön blau, die eingetrocknete Lösung zeigt prachtvoll violetten Metallglanz. Mit Wasser erhält man eine blaue Lösung, ebenso mit Barytwasser, Bleizucker giebt bei Gegenwart von Ammoniak eine blaue Fällung. Das Bleisalz lässt sich mit Schwefelwasserstoff zerlegen, das von Schwefelwasserstoff befreite, farblose Filtrat enthält den reducirten Farbstoff, da es auf Zusatz von Natronlauge sich grün und dann blau mit blutrother Fluorescenz färbt. Der Reduktionsfarbstoff löst sich nicht in Aether; auch der reoxydirte Farbstoff ist in Aether unlöslich. Gegen Seide verhält er sich nicht als direkter Farbstoff.

Beim Stehen verändert sich der ursprüngliche Farbstoff, wahrscheinlich unter Verlust von Ammoniak. Eingetrocknet bildet er dann eine braune und schwach grünglänzende Masse. Sie löst sich in destillirtem Wasser ohne Fluorescenz auf, beim Alkalischmachen nimmt die Lösung einen rosarothen Farbenton mit zinnoberfarbiger Fluorescenz an, welche an Intensität und Schönheit der des Fluoresceins in keiner Weise nachsteht. Zur Hervorrufung der Fluorescenz gehört

so wenig Alkali oder Erdalkali, dass sie schon von Wasserleitungswasser hergestellt wird; man kann dadurch augenblicklich das destillirte Wasser von nichtdestillirtem unterscheiden. Wahrscheinlich wird sich diese Substanz in der Alkalimetrie bald einbürgern, da der Uebergang von der alkalischen zur sauren Reaktion und umgekehrt auch bei stark gefärbten Flüssigkeiten, wie Indigcarminlösung u. A. in Folge der Fluorescenzerscheinung noch sehr scharf hervor tritt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff unverändert mit schöner Veilchenfarbe; beim Erwärmen wird diese Lösung blau. Der einmal roth gewordene Farbstoff wird über Ammoniak und mit verdünntem Alkali nur sehr langsam wieder blau. Ebenso wird seine Lösung durch Baryt erst nach dem Kochen blau, diese Lösung fluorescirt blutroth. Stärkere Kalilauge giebt beim Erwärmen Blaufärbung ohne Fluorescenz, bei weiterem Erhitzen ein wenig schönes Grün, endlich missfarbene Töne, während ein chinolinähnlicher Geruch sich entwickelt.

Die vorgenannten farbigen Lösungen besitzen meist auch ein scharfes Absorptionsspektrum.

---

100. Emil Fischer: Ueber Orthohydrazinzimmtsäure.

(Eingegangen am 3. März.)

Nach den Untersuchungen von Baeyer[1]) scheint die innere Anhydridbildung bei den aromatischen Orthamidosäuren nur dann stattzufinden, wenn der zu bildende stickstoffhaltige Ring, wie beim Oxindol oder Carbostyril, fünf oder sechs Glieder enthält. Eine weitere Stütze erhielt diese Ansicht durch die von mir[2]) vor einiger Zeit gemachte Beobachtung, dass die Orthohydrazinbenzoësäure zum Unterschiede von der Anthranilsäure sehr leicht ein inneres Anhydrid bildet, welches unzweifelhaft die Formel $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>NH$ besitzt und mithin ebenfalls einen aus fünf Atomen bestehenden Seitenring enthält.

Nach diesen Resultaten schien es mir für die Erkenntniss des Gesetzes jener Anhydridbildung von grosser Wichtigkeit, das Verhalten der Orthohydrazinzimmtsäure kennen zu lernen.

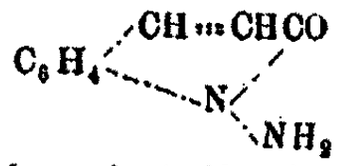
Die Anhydridbildung kann hier in verschiedener Weise stattfinden, je nachdem die Carboxylgruppe mit dem ersten oder zweiten Stickstoff der Hydrazinkette in Bindung tritt.

---

[1]) Diese Berichte XI, 582; XIII, 115.
[2]) Ebendaselbst XIII, 679.

In dem einen Falle würde der stickstoffhaltige Seitenring sechs, im anderen Falle sieben Glieder enthalten.

Der Versuch hat im Sinne der Baeyer'schen Resultate entschieden. Die Orthohydrazinzimmtsäure geht spontan in ein Anhydrid von der Formel



über, welches nichts anderes als Amidocarbostyril ist.

Zur Gewinnung der Hydrazinzimmtsäure diente die von mir in der aromatischen Reihe stets benutzte Methode. Die Reaktionen verlaufen viel glatter, als bei der Hydrazinbenzoësäure.

Orthodiazozimmtsäure.

Die Diazotirung der Orthoamidozimmtsäure, welche nach der Vorschrift von Tiemann und Oppermann [1]) bereitet wurde, gelingt sehr leicht nach den bekannten Methoden, da die Salze der Diazoverbindung in Wasser schwer löslich und relativ sehr beständig sind.

Zur Darstellung derselben löst man 7 Th, Amidozimmtsäure in 5 Th. conc. Salzsäure (1.19 spec. Gew.) und 50 Th. Wasser, lässt die Lösung erkalten, bis sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden hat, und fügt dann Natriumnitrit in geringem Ueberschuss zu. Die Krystalle der salzsauren Amidosäure verwandeln sich sehr bald in ein schwach gelbes Krystallpulver, welches gewöhnlich ein Gemenge des Chlorids und des Nitrats der Diazoverbindung ist. Letzteres überwiegt, wenn man einen Ueberschuss von Natriumnitrit anwendet oder direkt Salpetersäure zusetzt, und lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser leicht rein erhalten. In lauwarmem Wasser löst es sich ziemlich leicht und ohne Zersetzung; in der Kälte scheidet es sich langsam in fast farblosen, kurzen Krystallen ab, welche die *Zusammensetzung* $C_9H_7O_2N_2NO_3$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	45.26	45.56 pCt.
H	2.92	2.92 -
N	17.4	17.72 -

Beim Erhitzen verpufft die Verbindung heftig; mit Wasser gekocht zersetzt sie sich in normaler Weise unter Bildung von Orthocumarsäure, welche sich aus der Lösung beim Erkalten in röthlich gelben Krystallen abscheidet und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle leicht gereinigt werden kann.

In alkalischer Lösung ist der Diazokörper selbst beim Kochen beständig. In schwefligsauren Alkalien löst er sich in der Kälte

[1]) Diese Berichte XIII, 2056.

leicht unter Bildung eines normal zusammengesetzten diazosulfonsauren Salzes.

Hydrazinzimmtsäureanhydrid.

Trägt man reine Diazozimmtsäure oder direct die mit Natriumnitrit behandelte Lösung der Amidosäure sammt dem suspendirten Niederschlage in eine kalte Lösung von neutralem Natriumsulfit ein, so entsteht eine klare, dunkelrothe Flüssigkeit, welche das diazosulfonsaure Salz enthält. Dieselbe wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure in der Kälte durch Zinkstaub rasch entfärbt, wobei das entsprechende hydrazinsulfonsaure Salz entsteht. Letzteres lässt sich sehr leicht isoliren, da es in concentrirter Kochsalzlösung fast unlöslich ist. Zu dem Zweck versetzt man die reducirte und vom Zinkstaub filtrirte neutrale Flüssigkeit mit festem Kochsalz bis zur Sättigung; auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich dann das sulfonsaure Salz in feinen, gelb gefärbten Nadeln als dicker Krystallbrei ab; dasselbe wird durch Filtration und Pressen von der Mutterlauge möglichst getrennt.

Das Salz ist in reinem Wasser leicht löslich; es reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Von Salzsäure wird es in der Wärme sehr leicht gespalten in Schwefelsäure und Hydrazinzimmtsäure, welch' letztere jedoch theilweise sofort in ihr inneres Anhydrid übergeht.

Zur Darstellung des Anhydrids löst man das sulfonsaure Salz in heissem Wasser, fügt etwas Salzsäure zu und kocht kurze Zeit, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit fast vollständig verschwunden ist. Auf Zusatz von überschüssigem Alkali scheiden sich in der Wärme farblose Oeltröpfchen ab, welche bald zu feinen Nadeln erstarren. Den in Lösung gebliebenen Theil gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_9H_8N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	67.6	67.5 pCt.
H	5.1	5.0 -
N	17.6	17.5 -

Sie schmilzt bei 127° und ist unzersetzt flüchtig; in heissem Wasser ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln; durch concentrirte Alkalien wird sie aus der wässrigen Lösung fast vollständig abgeschieden.

Von concentrirter Salzsäure wird sie in der Wärme leicht gelöst; beim Erkalten scheidet sich ein Hydrochlorat in gut ausgebildeten kurzen Prismen ab. Dasselbe löst sich leicht in verdünnter, kalter Salzsäure, jedoch wie es scheint unter Zersetzung; denn aus der

sauren Lösung läest sich durch Aether leicht das freie Anhydrid extrahiren.

Das Hydrazinzimmtsäureanhydrid reducirt zum Unterschiede von allen übrigen secundären Hydrazinen weder alkalische Kupferlösung noch ammoniakalische Silberlösung.

Dass der Verbindung dennoch die oben aufgestellte Constitutionsformel zukommt, beweist ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Versetzt man eine warme, salzsaure Lösung des Anhydrids mit Natriumnitrit, so findet lebhafte Gasentwickelung statt und es scheidet sich beim Erkalten reines Carbostyril ab.

Ebenso wie bei den gewöhnlichen secundären Hydrazinen wird hier die Amidogruppe durch die salpetrige Säure abgespalten und das secundäre Amin, das Carbostyril regenerirt

Nich minder charakteristisch für das Hydrazinanhydrid ist seine Unlöslichkeit in Alkalien; es unterscheidet sich dadurch von dem Carbostyril, welches mit Alkalien leicht lösliche und krystallisirende Salze bildet.

Aller Wahrscheinlichkeit nach findet die Salzbildung beim Carbostyril in der Weise statt, dass der Wasserstoff der Imidogruppe gegen Metalle ausgetauscht wird. Sobald dieser Wasserstoff aber durch andere Gruppen z. B. NH_2 ersetzt ist, wie es für das Hydrazinanhydrid oben angenommen wurde, muss die Fähigkeit, Alkalisalze zu bilden, verschwinden.

Die dem beschriebenen Hydrazinzimmtsäureanhydrid isomere Verbindung $C_6H_4\begin{cases}CH=CH-CO\\NH-NH\end{cases}$ habe ich bisher nicht erhalten. Ob eine Ringschliessung in diesem Sinne überhaupt noch möglich ist, bleibt vorläufig zweifelhaft, wird sich jedoch voraussichtlich durch die Untersuchung der äthylirten Hydrazinzimmtsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH-COOH\\N(C_2H_5)-NH_2\end{cases}$$

entscheiden lassen.

Ich habe zu dem Zwecke bereits die Aethylamidozimmtsäure dargestellt. Dieselbe wird sehr leicht erhalten nach dem von Griess[1]) für die Amidobenzoësäuren angegebenen Verfahren, durch mehrstündiges Kochen von 10 Th. o-Amidozimmtsäure, 10 Th. Jodäthyl, 3.6 Th. Aetzkali, 40 Th. Alkohol und 15 Th. Wasser. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt die Aethylamidosäure, gemengt mit unveränderter Amidosäure und anderen Produkten als dunkel gefärbtes Oel zurück,

[1]) Diese Berichte V, 1088.

welches in heisser verdünnter Natronlauge gelöst, durch Essigsäure wieder abgeschieden und mit Aether extrahirt wird.

Zur Isolirung der Aethylamidosäure habe ich dieselbe direct in das Nitrosamin verwandelt. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu der kalten verdünnten schwefelsauren Lösung der Rohbase als dunkelgefärbtes, rasch erstarrendes Oel ab; der grösste Theil der gleichzeitig gebildeten Diazozimmtsäure bleibt in der wässrigen Lösung. Der Nitrosokörper wird zuerst durch Lösen in kaltem Alkohol vollständig von der Diazoverbindung getrennt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Derselbe krystallisirt in schwachgelben Blättchen von der Formel $C_6H_4 . C_3H_3O_2 . N(C_2H_5) --- NO$ (gef. N 13.0 pCt.; ber. 12.7 pCt.), schmilzt bei 149° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wird das Nitrosamin theilweise in eine Hydrazinsäure verwandelt, welche Fehling'sche Lösung reducirt, welche ich jedoch wegen ihrer Unbeständigkeit noch nicht im reinen Zustande erhalten habe.

---

101. Albert R. Leeds: Ueber die Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf organische Körper.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich die von mir durch Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf Benzol, Naphtalin und Cymol erhaltenen Resultate veröffentlicht.[1]). Im Folgenden will ich über die in derselben Richtung weiterhin angestellten Versuche berichten.

250 g Toluol wurden mit Untersalpetersäureanhydrid gesättigt und das Produkt, lose bedeckt, während des Sommers stehen gelassen, nach welcher Frist es sich in eine feste Masse, aus farblosen Krystallen und einer anhängenden gelben Substanz bestehend, und ein rothes Oel geschieden hatte. Die Krystalle erwiesen sich als Oxalsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und endlich

---

[1]) Journ. Ann. Chem. Soc. II, 277. In dem hierüber in diesen Berichten XIII, 1998 gemachten Referate steht, ich hätte unter den mit Benzol erhaltenen Produkten Chinon gefunden. Dies beruht auf einem Irrthum. In der Originalabhandlung ist ausdrücklich erwähnt, dass der bezügliche Körper ein Monoxyderivat ist, C_6H_4O (Schmelzpunkt 205°) und dass er sich vom Chinon $C_6H_4O_2$ (Schmelzpunkt 116°) nicht nur in seiner Zusammensetzung und seinem Schmelzpunkt, sondern auch sehr wesentlich in seinen physikalischen Eigenschaften unterscheidet.

aus Alkohol wurde die die Oxalsäure begleitende, feste Materie gereinigt und als Dioxybenzoësäure befunden [$C_6H_3(OH)_2COOH$].

	Gefunden	Berechnet
C	53.58	54.54 pCt.
H	3.88	3.89 -

Von den sechs denkbaren Dioxybenzoësäuren sind vier schon bekannt. Indessen unterscheidet sich von allen diesen vier die, wie oben beschrieben, erhaltene Modification in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und muss deshalb eine der beiden übrigbleibenden Modificationen sein, welche bisher noch nicht isolirt sind. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser, Benzol, Chloroform und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in weissen, durchsichtigen Blättchen. Sie sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 170° C. Sie unterscheidet sich von der Protocatechusäure, Oxysalicylsäure und der Dioxybenzoësäure (1. 2. 4) sowohl durch ihren Schmelzpunkt als auch durch die Eigenschaft, dass sie mit Eisenchlorid sich nicht färbt. Von der Modification (1. 3. 6), welche Barth und Senhofer [1]) entdeckten, ist sie durch den Schmelzpunkt verschieden und dadurch, dass sie aus Wasser als eine wasserfreie Säure krystallisirt; ferner durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure und die Zusammensetzung ihrer Salze. Ihr Silbersalz ist krystallwasserfrei, während das entsprechende Salz der Modification (1. 3. 6) ein Molekül Krystallwasser enthält.

Das oben erwähnte rothe Oel wurde von den krystallinischen Substanzen, welche es suspendirt enthielt, durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Das so im Destillat befindliche Oel wurde nun für sich destillirt und ging zum Theil bei 222—223° über; hiernach stieg das Thermometer auf 228—229° und blieb hier constant, bis alles überdestillirt war. Beide Theile des Destillates hatten dieselbe strohgelbe Farbe und dasselbe specifische Gewicht 1.159, was darauf hinwies, dass sie *o*-Nitrotoluol waren (spec. Gewicht 1.163).

Die wässrigen Extrakte liessen beim Erkalten Benzoësäure fallen und blieb nach der Entfernung derselben durch wiederholte Behandlung mit siedendem Wasser eine bräunliche, theerige Masse im Rückstande. Dieser gab nach dem Erhitzen auf 110° fast 10 g von nadelförmigen, leicht gelben Krystallen ab. In erster Linie hielt ich dieselben für Dinitro-*p*-Kresol, $C_7H_5(NO_2)_2OH$ (Schmelzpunkt 109 bis 110°). Indessen ergaben die sowohl mit dem Körper selbst wie auch mit seinen Salzen ausgeführten Analysen, dass dies nicht der Fall, sondern die Substanz Dinitroorcin war, $C_6H(CH_3)(NO_2)_2(OH)_2$.

	Gefunden		Berechnet
C	38.92	39.99	39.25 pCt.
H	3.56	2.98	2.80 -
C	—	13.82	13.09 -

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 217; 164. 109.

Dinitro *p*-kresol enthält 42.22 pCt. Kohlenstoff.

Die so erhaltene Substanz ist ein isomeres Dinitroorcin und ist verschieden von dem früherhin von Stenhouse und Groves durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Nitrosoorcin erhaltenen Körper [1]). Des ersteren Schmelzpunkt liegt bei 109—110°, für das letztere (α-Dinitroorcin) ist er 164.5°. Es krystallisirt in goldgelben Nadeln, die α-Modification dagegen aus Alkohol in dunkelgelben, rhomboidalen Blättern. Mit Baryt bildet es nur ein und zwar das neutrale Salz. Der von Stenhouse und Groves erhaltene Körper bildet damit ein normales und ein saures Salz. Andererseits geht es mit *p*-Toluidin eine Verbindung ein, welche aus Alkohol, und noch besser aus Wasser, worin sie sehr löslich ist, in langen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Eine Analyse dieses Salzes führte zu der Formel $C_7H_9N_2C_7H_6(NO_2)_2O_2$:

	Gefunden	Berechnet
C	54.24	54.72
H	5.28	4.89.

Xylol ergab bei ähnlicher Behandlung Oxalsäure, *o*-Nitroxylol und durch Oxydation der einen, beziehungsweise beider Seitenketten, *p*-Toluylsäure und Phtalsäure.

Cymol bildete andererseits neben Oxalsäure und α-Nitrocymol nur ein Hydroxylderivat, *p*-Toluylsäure.

Phenol wurde mit grosser Lebhaftigkeit angegriffen und, mit Ausnahme eines geringen, kohligen Rückstandes, in Pikrinsäure umgewandelt.

Anthracen direkt mit dem Gase behandelt, lieferte Anthrachinon nebst einer geringen Menge eines rothen Oeles. Wurde das Einleiten in eine Eisessiglösung vorgenommen, so war die Umsetzung noch vollkommener, und zwar gaben z. B. 50 g Anthracen so 58 g Anthrachinon.

Anilin, *o*-Toluidin, Xylidin und Kresol wurden ähnlich heftig angegriffen. Die Umwandlung ging hierbei indessen so weit, dass nur beim Anilin eine krystallinische Substanz erhalten werden konnte, wenn die kohligen Produkte mit siedendem Wasser erschöpft wurden. Der Körper krystallisirte aus Alkohol in langen Nadeln von tiefrother Farbe und besass den constanten Schmelzpunkt von 123° C. Seine Eigenschaften deuteten darauf hin, dass er ein neues Nitroderivat ist; unglücklicherweise blieben aber meine mehrfach angestellten Versuche eine zur Analyse desselben hinreichende Menge zu erhalten erfolglos.

Die auffallendste Thatsache, zu welcher die Einwirkung des Untersalpetersäureanhydrid auf die aromatischen Substanzen führt,

[1]) Journ. Chem. Soc. for. X, 548.

besteht darin, dass eine sehr grosse Zahl von Hydroxylderivaten dadurch gebildetet wird. Sein Charakter als chemisches Agens ist in Folge dessen wesentlich von dem der Salpetersäure verschieden, da es hauptsächlich durch Bildung von Hydroxylgruppen wirkt, wobei eine grosse Menge von Stickstoffoxyd, aber keine Salpetrigsäure und nicht mehr Wasser gebildet wird, als in die Verbindung der entstehenden Oxalsäure gehört.

Stevens Institute of Technology Hoboken U. S., 8. Februar 1881.

102. C. Loring Jackson: Ueber Curcumin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Curcumin, die gelbfärbende Materie der Curcumawurzel, wurde zum ersten Male frei von den es begleitenden Verunreinigungen im Jahre 1870 von Daube [1]), Ivanow Gajewsky [2]) und Kachler [3]) erhalten, deren Veröffentlichungen fast zu gleicher Zeit erschienen. Daube extrahirte die Wurzel mit Benzol und reinigte das rohe Curcumin durch Ueberführung in das Bleisalz; er fand den Schmelzpunkt bei 165° liegend und seine Analysen ergaben ihm die Formel $C_{10}H_{10}O_3$. Ivanow Gajewsky beschreibt in seiner ersten darüber mitgetheilten Abhandlung ein Curcumin mit dem Schmelzpunkt 172°, welches er durch Extraktion der Wurzel mit Aether erhalten hatte, nachdem das Oel durch Schwefelkohlenstoff entfernt war. Die Reinigung fand durch Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin statt. Das so gewonnene Produkt hatte die Zusammensetzung $(C_6H_4O)_n$.

Nach seiner zweiten Mittheilung [4]) reinigt er den Rohextrakt durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Kohlensäure; das Produkt schmolz bei 140° und lieferte ein Bleisalz von der Formel $C_{16}H_{14}O_4Pb$. Kachler, welcher das rohe Curcumin ebenfalls durch Lösen in Ammoniak reinigte und darauf durch Salzsäure niederschlug, giebt keinen Schmelzpunkt an, bestätigt aber im Uebrigen Ivanow Gajewsky's Formel $C_{16}H_{16}O_4$.

Die von Daube angeführte Formel ist in die meisten Lehrbücher aufgenommen [5]), wie mir scheint, ohne genügende Gründe, da sie durch drei Analysen der Verbindung gestützt wird, während

[1]) Diese Berichte III, 609; Journ. f. pr. Chem. 2, 86.
[2]) Diese Berichte III, 624.
[3]) Diese Berichte III, 718.
[4]) Diese Berichte V, 1108.
[5]) Fittig, Grundriss der Chemie 1877, 675; Fehling's Handwörterbuch II, S. 856.

die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ ausser durch zwei Analysen von Kachler und wenigstens eine von Ivanow Gajewsky, noch durch die Bestimmung des Bleis in seinem Bleisalz begründet ist. Aus diesen Ursachen hielt ich es für nöthig, noch einmal die Zusammensetzung des Curcumins zu bestimmen, bevor ich es der Untersuchung seiner Constitution unterzog.

Nach den oben erwähnten Untersuchungen von Ivanow Gajewski schien das Curcumin durch das Lösen in Ammoniak verändert zu werden, und schlug ich desshalb einen anderen Weg der Reinigung ein, auf welchem die Umwandlung des Curcumins in ein Salz vermieden wurde.

3.5k g getrockneter, bengalischer Curcumawurzel wurden mit Schwefelkohlenstoff in einem Apparat extrahirt, welcher dem von Scheibler beschriebenen [1]) ähnlich war, bis alles Oel entfernt war; diese Operation dauerte etwa 60 Stunden. Nach Beendigung derselben blieb das rohe Curcumin in orangefarbenen Massen in der Flasche zurück. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestillirt und der trockne Rückstand ungefähr eben so lange Zeit mit Aether behandelt. Der so erhaltene, orangerothe Extrakt wurde durch Waschen mit kaltem Alkohol oder Aether gereinigt und endlich aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis er einen constanten Schmelzpunkt zeigte.

Die folgenden Analysen des derart gereinigten Curcumins wurden mit einer bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt. Bei I, II und III beobachtete ich ein wenig wie Eisenoxyd aussehende Asche, welche bei der Berechnung auf Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente in Abrechnung kam. Die Menge desselben überstieg in keinem Falle 0.4 pCt. Die Analysen II und III gehören ein und derselben Substanz an, die übrigen indessen Substanzen verschiedener Darstellung:

	I	II	III	IV	V
C	68.87	68.42	68.39	68.43	67.93 pCt.
H	5.87	5.65	5.62	5.65	5.42 -

Diese Resultate stimmen mit den von Daube gewonnenen Daten ziemlich gut überein:

	I	II	
C	67.90	67.89	67.92 pCt.
H	5.66	5.76	5.70 - ,

während Kachler erhielt:

	I	II
C	69.90	69.87 pCt.
H	5.70	5.59 -

und Ivanow Gajewski ähnliche Zahlen erhalten haben muss, da er die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ angiebt, welche 70.58 pCt. Kohlenstoff und 5.90 pCt. Wasserstoff erfordert.

[1]) Diese Berichte XIII, 388.

Hiernach kann die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ wenigstens für das Curcumin aus Bengalen, welches Daube und ich unter Händen hatten, als nicht richtig gelten. Indessen passt auch die von Daube gegebene Formel $C_{10}H_{10}O_3$ auch nicht so gut zu den von ihm und von mir mitgetheilten Zahlen als die Formel $C_{14}H_{14}O_4$, während die Formel $C_{28}H_{26}O_8$ den meinigen noch näher kommt, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht:

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$	Daube Gef. in Mittel	Jackson Gef. in Mittel	Ber. für $C_{14}H_{14}O_4$	Ber. für $C_{28}H_{26}O_8$
C	67.42	67.90	68.51	68.29	68.57 pCt.
H	5.62	5.70	5.64	5.69	5.30 -

Dem Aussehen und der Löslichkeit nach gleicht das von mir erhaltene Curcumin dem von Daube; es krystallisirt in gelben Prismen, welche häufig zu sternförmigen Gruppen vereinigt sind, doch schmilzt es bei 177—178° C.

Es scheint zwei Kaliumsalze zu bilden, welche durch Hinzufügung von Aether zu den gemischten alkoholischen Lösungen von Curcumin und Kaliumhydroxyd erhalten werden, und zwar, wenn das letztere im Ueberschuss ist, als feuerrother Niederschlag, ist hingegen Curcumin im Ueberschuss, als dunkel röthbraune Fällung.

Eine Lösung von Natriumhydroxyd liefert hauptsächlich nur unverändertes Curcumin, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wird.

Curcumin löst sich in wässrigem Ammoniak mit röthlich brauner Farbe auf, doch wird das Ammoniak aus dieser Lösung beim Erhitzen auf 100° völlig ausgetrieben, während nur wenig verunreinigtes Curcumin zurückbleibt.

Ich habe versucht die Formel des Curcumins durch Analysen seiner Salze zu begründen, fand indessen, bevor ich sie im Zustande der Reinheit erhalten hatte, dass sie nicht stabil genug sind, um diesem Zwecke dienen zu können.

Brom, in Eisessig gelöst, giebt einen weissen Niederschlag beim Hinzufügen desselben zu einer Lösung von Curcumin in demselben Mittel.

Acetylchlorid giebt mit Curcumin in der Kälte eine dunkelgrüne Flüssigkeit, beim Erhitzen damit einen braunen Lack.

Gegenwärtig bin ich mit diesen und anderen Versuchen mit Curcumin beschäftigt und möchte mir gern das völlige Studium der Körper vorbehalten wissen, welche in der Curcumawurzel enthalten sind, wie auch das des aus Curcuma erhaltenen Rosocyamins.

Harward-Universität, Cambridge, U. S. Amerika, 8. Febr. 1881.

103. C. Hess: Ueber Amidotoluolsulfhydrate und einige Derivate eines Orthoamidotoluolsulfhydrates.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXLIV.)

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Hrn. Professor A. W. Hofmann im Anschluss an seine vor einiger Zeit in diesen Berichten veröffentlichten Untersuchungen: „Ueber Einwirkung des Schwefels auf Phenylbenzamid“ und „Ueber eine Reihe aromatischer, den Senfölen und Sulfocyanaten isomerer Basen“ [1]) unternommen.

Es haben durch diese Untersuchungen die aromatischen Amidomercaptane ein erhöhtes Interesse gewonnen und zwar für den Fall, dass in ihnen die Amidogruppe sich in der Orthostellung zur Sulfhydrilgruppe befindet, indem alsdann bei Einwirkung von Säureanhydriden oder -chloriden die von A. W. Hofmann entdeckten schwefelhaltigen Anhydrobasen entstehen. Abgesehen von dem eigentlichen Zweck der vorliegenden Arbeit, derartige Orthoamidomercaptane des Toluols und einige davon derivirende Basen darzustellen, habe ich auch auf die Gewinnung von Isomeren des Amidotoluolmercaptans Werth gelegt, da solche zur Zeit nicht bekannt sind.

Die zur Bereitung der Mercaptane dienenden Nitro- resp. Amidotoluolsulfosäuren wurden aus dem *p*- resp. *o*-Nitrotoluol, der *p*-Toluolsulfosäure und dem *p*- resp. *o*-Toluidin erhalten.

1) *p*-Nitrotoluol.

Beim Behandeln des *p*-Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine in Tafeln oder rhombischen Säulen mit 2.5 Molekülen Wasser krystallisirende Sulfosäure [2]), welche bei der Reduktion die von v. Pechmann [3]) beschriebene *p*-Amidotoluol-*o*-sulfosäure liefert; es ist demnach die *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure entstanden. Ihr in rhombischen Tafeln aus Aether und Eisessig krystallisirendes Chlorid $NO_2 . C_7H_6 . SO_2Cl$ schmilzt bei 44°; eine Schwefelbestimmung desselben ergab: 13.49; ber. 13.58 pCt. S.

p-Amidotoluol-*o*-sulfhydrat, $NH_2 . C_7H_6 . SH$. Fügt man das Chlorid in kleinen Portionen zu einem erhitzten Gemisch von Salzsäure und Zinn, so tritt lebhafte Reaktion ein und man erhält eine klare Lösung. Nach Einleiten von Schwefelwasserstoff und Abfiltriren des Schwefelzinns wird das Filtrat eingedampft, wobei sich eine in Prismen krystallisirende, noch zinnhaltige Verbindung abscheidet. Zur weiteren Reinigung wird diese in Wasser gelöst, mit Alkali neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Absieden des Aethers

---

[1]) Diese Berichte XII, 2359; XIII, 8.
[2]) Jensen, Jahresbericht für 1874, 688.
[3]) von Pechmann, Annalen 173, 195.

bleibt das Amidotoluolsulfhydrat als ein schwach mercaptanartig riechendes Oel zurück, welches sofort erstarrt, bei 42° schmilzt und in Aether, Alkohol, Alkalien und Säuren löslich ist. Sein salzsaures Salz krystallisirt in Prismen oder sechsseitigen Tafeln und ergab bei der Analyse folgende Werthe, welche der Formel $NH_2 . C_7 H_6 . SH . HCl$ entsprechen:

		Theorie		Versuch	
C	84	47.86	47.85	—	—
H	10	5.69	5.58	—	—
N	14	7.98	—	8.11	—
S	32	18.23	—	—	18.28

In Berührung mit Luft oxydirt sich das Mercaptan langsam zu Disulfid; diese Umwandlung geht schneller vor sich, wenn seine salzsaure Lösung mit Eisenchlorid gekocht wird, wobei salzsaures Disulfid in feinen, langen Nadeln ausfällt. Das Amidomercaptan giebt mit Quecksilberchloridlösung eine krystallinische, atlasglänzende, mit alkalischer Bleilösung eine flockige, gelbe Fällung.

Wie seine Constitution voraussehen liess, liefert dieses Amidotoluolmercaptan mit Säureanhydriden keine Anhydrobasen. Kocht man es längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein in Salzsäure unlöslicher, aus heissem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirender, bei 195° schmelzender Körper, welcher sich als Acetylverbindung des Amidomercaptans erwies.

	Theorie für $HS . C_7 H_6 . NHC_2 H_3 O$	Versuch
C	59.67	59.94 pCt.
H	6.07	5.72 -
S	17.68	17.42 -

2) *o*-Nitrotoluol.

Wird *o*-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure bei 150—160° digerirt, so entsteht eine Sulfosäure, deren Chlorid aus Aether und Eisessig in Tafeln krystallisirt, die bei 36° schmelzen; es hat sich demnach bei dieser Temperatur eine andere Säure gebildet, als die von Beilstein und Kuhlberg[1]) beschriebene, weiter unten zu erwähnende Nitrotoluolsulfosäure. Durch Reduktion ihres Chlorides mit Zinn und Salzsäure wird ein Amidotoluolmercaptan erhalten, welches, analog dem vorhergehenden isolirt, sich als ein farbloses, mercaptanartig riechendes, in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren lösliches Oel erwies. Sein Chlorhydrat krystallisirt in glänzenden, sechseitigen Tafeln, die, im Vacuum getrocknet, 1 Molekül Wasser festhielten und der Formel $NH_2 . C_7 H_6 . SH, HCl + H_2 O$ entsprechend folgende Zahlen ergaben:

[1]) Annalen 155, 27.

	Theorie	Versuch
C	43.41	43.40 pCt.
H	6.20	6.54 -
S	16.54	16.59; 16.62 pCt.

Die salzsaure Lösung dieses Amidomercaptans giebt, mit Eisenchlorid gekocht, keine Abscheidung eines schwer löslichen Disulfidsalzes, mit Quecksilberchlorid versetzt, eine in atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, mit alkalischer Bleilösung eine gelbe Fällung. Beim Erhitzen mit Säuren oder Säurechloriden bildete sich auch aus diesem Amidomercaptan keine Anhydrobasen; die Reste SH und NH_2 stehen demnach nicht in der Orthostellellung zu einander.

Behandelt man *o*-Nitrotoluol bei niedrigerer Temperatur, nämlich bei ca. 120° mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht die oben erwähnte Nitrotoluolsulfosäure[1]), in welcher, nach spätern Untersuchungen zu urtheilen, die SO_3H-Gruppe sich in der *m*-Stellung zur NO_2-Gruppe befindet. Ihr nicht erstarrendes Chlorid wird, mit Zinn und Salzsäure behandelt, zu einem von dem vorigen verschiedenem Amidomercaptan reducirt; es erscheint als ein zähfliessiges Oel und oxydirt sich an der Luft zu dem in Nadeln krystallisirenden Disulfid Der Constitution der Sulfosäure entsprechend, ist es das *o*-Amidotoluol-*p*-sulfhydrat. Sein Chlorhydrat krystallisirt in kurzen, concentrisch gruppirten Nädelchen, die, im Vacuum getrocknet, kein Krystallwasser zurückhalten; die Quecksilberverbindung erscheint in langen, glänzenden Nadeln.

Bei der Analyse des salzsauren Amidomercaptans wurden folgende Werthe erhalten:

	Theorie für $NH_2.C_7H_6.SH.HCl$		Versuch		
C	84	47.86	47.89	—	—
H	10	5.69	5.58	—	—
N	14	7.98	—	7.98	—
S	32	18.23	—	—	17.98

Seiner Constitution entsprechend, giebt dieses Amidomercaptan mit Säuren und Säurechloriden keine Anhydrobasen, sondern nur, wie die vorhergehenden, mit Essigsäureanhydrid eine bei 240° schmelzende Acetylverbindung.

3) *p*-Toluolsulfosäure.

Beim Sulfuriren des Toluols entstehen zwei Monosulfosäuren[2]), welche durch die Kalisalze (sie besitzen verschiedene Löslichkeit) oder durch die Chloride (das eine ist flüssig, das andere fest) getrennt werden können. Die Säure, welche das schwerer lösliche Kaliumsalz

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Annalen 155, 27.
[2]) Anna Wolkow, Zeitschrift für Chemie 1870, 321.

und das feste Chlorid liefert, ist die Toluol-*p*-sulfosäure und soll beim Nitriren nach Anna Wolkow die *m*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure liefern, die indess wohl als die *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure aufzufassen ist[1]); auch die Prüfung des davon derivirenden Amidomercaptans gegen Säureanhydride bestätigt letztere Ansicht.

Das aus dieser Nitrotoluolsulfosäure gewonnene Amidomercaptan erscheint als zähflüssiges Oel, welches für sich oder mit Alkali gelöst in Berührung mit Luft sich zu einem in Nadeln anschiessenden Disulfid oxydirt; die Chlorhydrate des Mercaptans und des Disulfids stellen feine, lange Prismen dar; letzteres giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches, in concentrisch gruppirten Tafeln anschiessendes Doppelsalz. Die Analysen zu folgenden Zahlen führten:

	Versuch	Theorie für $(NH_2 . C_7H_6S)_2 2HCl$
C	47.94	48.14 pCt.
H	5.79	5.16 -
N	8.25	8.02 -

Das freie Disulfid ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	60.58	60.86 pCt.
H	6.38	5.80 -

Mit Quecksilberchlorid giebt das Chlorhydrat eine schwer lösliche, in breiten Nadeln krystallisirende Fällung. Wir sehen, dass dieses Mercaptan in seinem Verhalten vollkommen dem unter *o*-Nitrotoluol beschriebenen *o*-Amidotoluol-*p*-sulfhydrat gleicht; gleich diesem liefert es beim Erhitzen mit Säureanhydriden keine Condensationsbasen und glaube ich daher seine Identität mit dem *o*-Amidotoluol-*p*-sulfhydrat behaupten zu dürfen. Mit Essigsäureanhydrid giebt es analog seinen Isomeren eine Acetylverbindung, die in feinen, weissen Nadeln aus Alkohol krystallisirt und bei 240° schmilzt; eine Schwefelbestimmung derselben ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	17.35	17.67 pCt.

Da es mir nicht gelang aus den beiden Nitrotoluolen und aus der Toluol-*p*-sulfosäure Orthoamidomercaptan zu bekommen, dehnte ich meine Versuche auf die *o*- und *p*-Toluidinsulfosäuren aus; jedoch nur unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaasregeln konnten aus diesen Sulfosäuren Mercaptane erhalten werden: die Chlorirung der Kalisalze muss nämlich bei einer möglichst niederen Temperatur stattfinden, da sonst harzartige Produkte entstehen, die sich nicht mehr reduciren lassen; ferner ist es nöthig, stets sehr kleine Portionen des Amidochlorides in das Reduktionsgemisch einzutragen.

---

[1]) Würtz, Dictionnaire de chimie III, 458.

4) *o*-Toluidin.

Aus dem *o*-Toluidin entstehen bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure gleichzeitig zwei Amidosulfosäuren, und zwar entsprechen sie denjenigen Nitrosulfosäuren, die aus dem *o*-Nitrotoluol bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden; die aus ihnen dargestellten Amidomercaptane erwiesen sich nämlich mit den aus den beiden Nitrosäuren gewonnenen vollkommen identisch.

5) *p*-Toluidin.

p-Toluidin giebt gleichzeitig beide von der Theorie vorausgesehenen Monosulfosäuren [1]). Die eine in rhombischen Tafeln krystallisirende entspricht der vorher erwähnten, aus dem *p*-Nitrotoluol erhaltenen *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure und liefert in der That dasselbe Mercaptan wie jene; die andere, leichter lösliche, in Nadeln krystallisirende Säure dagegen ist die *p*-Amidotoluol-*m*-sulfosäure. Ihr Chlorid erweist sich als ein zähflüssiges, nicht erstarrendes Oel; durch Reduktion entsteht daraus

p-Amidotoluol-*m*-sulfhydrat, $NH_2 . C_7H_6 . SH$; es ist ein dickflüssiges Oel, welches sich langsam an der Luft oxydirt, mit alkalischer Bleilösung eine gelbe, amorphe Fällung, mit Queckeilberchlorid eine weisse, krystallinische Verbindung liefert. Die Analysen seines in Nadeln krystallisirenden Chlorhydrats führten zu folgenden Zahlen:

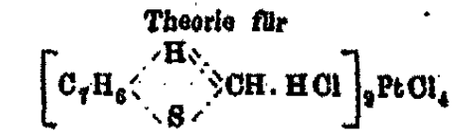
	Theorie für $NH_2 . C_7H_6 . SH . HCl$	Versuch
C	47.86	47.62 pCt.
H	5.69	5.84 -
S	18.23	18.28; 18.23 pCt.

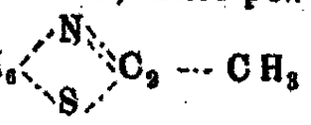
Dieses Mercaptan liefert, wie vorauszusehen, mit Säureanhydriden und -chloriden erhitzt die gewünschten Anhydrobasen.

Methenylamidotoluolmercaptan, $C_7H_6 \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} CH$. Kocht man das Amidotoluolmercaptan oder sein Chlorhydrat kurze Zeit mit krystallisirbarer Ameisensäure am Rückflusskühler, übersättigt mit Alkali und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes, in Wasser untersinkendes Oel über, welches in der Winterkälte erstarrt, bei 15° schmilzt und 255° siedet. Es ist löslich in Alkohol und Aether, bildet mit Säuren Salze, die jedoch beim Eindampfen zerfallen. Das in schönen Nadeln krystallisirende Platinsalz wurde der Analyse unterworfen:

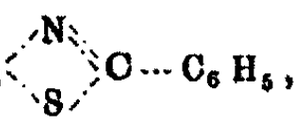
---

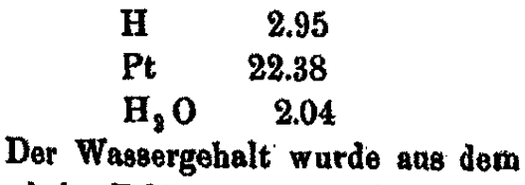
[1]) von Pechmann, Annalen 173, 195.

	Theorie für 		Versuch	
C	192	27.03	27.27	27.37 pCt.
H	16	2.25	3.07	2.68 -
Pt	197.4	27.78	—	— 27.77; 27.75 pCt.

Aethenylamidotoluolmercaptan,  wird aus dem Amidomercaptan analog der Methenylverbindung mit Essigsäureanhydrid erhalten, der sie auch hinsichtlich ihres Geruches und chemischen Verhaltens vollständig gleicht. Das Platindoppelsalz  enthielt:

	Gefunden	Berechnet
C	28.98	29.25 pCt.
H	3.1	2.7 -

Benzenylamidomercaptan,  entsteht beim Digeriren des Sulfhydrates oder seines salzsauren Salzes mit *Benzoylchlorid*. Aus dem Reactionsproduct entfernt man das überschüssige Benzoylchlorid durch wiederholtes Auskochen mit Alkali, zieht das zurückbleibende Harz mit heisser, concentrirter Salzsäure aus und versetzt diese Lösung mit Wasser, wodurch die Benzenylbase in feinen weissen, bei 125° schmelzenden Nädelchen ausfällt. Das Chlorhydrat bildet tafelförmige Krystalle, ist in Salzsäure schwer löslich, durch Wasser zersetzbar. Das Platindoppelsalz tritt in schönen Nadeln auf, hält im Vacuum getrocknet 1 Molekül Wasser zurück, wie ein Blick auf die folgenden Zahlen erkennen lässt:

	Berechnet für  + H_2O	Gefunden
C	38.18	38.00 pCt.
H	2.95	3.20 -
Pt	22.38	22.30; 22.35 pCt.
H_2O	2.04	2.08 pCt.

Der Wassergehalt wurde aus dem Gewichtsverlust, den die Substanz beim Erhitzen auf 100° erlitt, ermittelt.

Die freie Benzenylbase lieferte bei der Elementaranalyse:

	Gefunden	Berechnet
C	74.67	74.66 pCt.
H	5.08	4.88 - .

104. A. W. Hofmann, Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXLV.]

Vor einigen Jahren habe ich[1]) der Gesellschaft eine kleine Arbeit über das Piperidin mitgetheilt.

Aus den schönen Versuchen von Cahours[2]) weiss man, dass das Piperidin ein secundäres Amin von der Formel

$$C_5H_{11}N = (C_{15}H_{10})NH$$

ist. Ich hatte gehofft, durch Behandlung der Base mit Salzsäure bei sehr hoher Temperatur näheren Aufschluss über die Natur der bivalenten Gruppe C_5H_{10} zu erhalten, welche bisher nicht hinreichend erforscht worden ist. Diese konnte sich in sehr mannichfaltiger Weise zusammensetzen; sie konnte beispielsweise

$$CH_3 + C_4H_7 = C_2H_5 + C_3H_5 = C_5H_{10}$$

sein, und es war nach den über die Amine der aliphatischen Reihe vorliegenden Versuchen nicht unwahrscheinlich, dass sich die in derselben möglicher Weise enthaltenen Alkoholgruppen in der Form von Chloriden aus dem Piperidin loslösen würden. Auf dem angedeuteten Wege hatte sich indessen das angestrebte Ziel nicht erreichen lassen. Diese Versuche sind seitdem mehrfach mit demselben Ergebnisse wiederholt worden. Auch die trockene Destillation des salzsauren Piperidins hat keinen besseren Erfolg gehabt, das Salz lässt sich ohne erhebliche Zersetzung überdestilliren.

In den letzten Monaten habe ich diese seit mehr als Jahresfrist ruhende Arbeit wieder aufgenommen und bin auf einem anderen Wege dem Ziele um einen Schritt näher gerückt.

Die Versuche, welche ich der Gesellschaft heute mittheilen will, knüpfen an Beobachtungen an, die ich schon vor dreissig Jahren veröffentlicht habe. Gleich nach der Entdeckung der Ammoniumbasen[3]) habe ich auch die Umbildungen kennen gelehrt, welche diese Körper unter dem Einflusse der Wärme erleiden. Es sei mir gestattet, daran zu erinnern, dass sich das Tetramethylammoniumhydroxyd hierbei in Trimethylamin und Methylalkohol spaltet,

$$(CH_3)_4NOH = (CH_3)_3N + CH_3OH,$$

während bei der entsprechenden Zerlegung der Teträthyl- und Tetramylammoniumverbindung, neben der tertiären Aethyl- und Amylbase statt der Alkohole, welche man hätte erwarten können, Wasser und beziehungsweise Aethylen und Amylen auftreten.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte, XII, 984.
[2]) Cahours, Ann. chim. phys. [3] XXXVIII, 76.
[3]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII, 268.

$$(C_2H_5)_4NOH = (C_2H_5)_3N + H_2O + C_2H_4.$$
$$(C_5H_{11})_4NOH = (C_5H_{11})_3N + H_2O + C_5H_{10}.$$

Der Nachweis des Aethylens bei dem zuletzt erwähnten Versuche bietet keine Schwierigkeit. Man braucht das sich entwickelnde Gas nur in Bromwasser zu leiten, um alsbald Aethylenbromid zu erhalten, welches man an dem Erstarrungs- und Siedepunkte leicht erkennt. Der in der zuerst erwähnten Reaction gebildete Methylalkohol lässt sich beim Sieden des angesäuerten Destillates entzünden. Es schien aber für den Zweck der vorliegenden Untersuchung von Interesse, den Alkohol schärfer zu charakterisiren. Zu dem Ende wurden 100 g Jodmethyl durch kurze Digestion mit alkoholischem Ammoniak in Tetramethylammoniumjodid verwandelt und das ausgeschiedene Salz, neben kleinen Mengen Ammoniumjodids das gesuchte Jodid enthaltend, in Wasser gelöst und mit Silberoxyd entjodet. Die kaustische Lauge liess beim Abdampfen noch etwas Ammoniak entweichen und lieferte dann bei der Destillation eine Mischung von Trimethylamin und Methylalkohol. Indem man das Trimethylamin mittels Schwefelsäure fixirte und von Neuem destillirte, ging Methylalkohol mit Wasser über, welches durch wasserfreies Kupfersulfat entfernt wurde. Der Methylalkohol wurde nun in Jodmethyl übergeführt und aus letzterem wieder Tetramethylammoniumjodid gewonnen. Das Jodid wurde dann mittels Silberchlorid in das entsprechende Chlorid verwandelt und letzteres in der Form von Platinsalz gefällt. Die Platinbestimmung ergab 35.23 pCt. Platin; das Platinsalz des Tetramethylammoniums verlangt 35.30 pCt. Platin.

Bei meinen zahlreichen Versuchen über die Zerlegung der Ammoniumbasen durch die Wärme wurde noch eine andere Thatsache festgestellt. Wird ein tetralkylirtes Ammoniumhydroxyd erhitzt, welches verschiedene Alkoholgruppen enthält, unter denen die Methylgruppe vorkommt, so treten die Methylgruppen, ganz einerlei, in welcher Reihenfolge sie in das Ammoniak hineingeschoben worden sind, stets in die sich bildende tertiäre Base über, während sich eine der anderen Gruppen in der Form eines Kohlenwasserstoffs aus dem Systeme loslöst; so entsteht z. B. aus Methyldiäthylamylammoniumhydroxyd (erhalten durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylamylamin und subsequente Entjodung des gebildeten Jodids mit Silberoxyd) Methyläthylamylamin und Aethylen, aus Methyläthylamylphenylammoniumhydroxyd (in ganz analoger Weise aus Aethylamylphenylamin erzeugt) Methylamylphenylamin und gleichfalls Aethylen.

$$CH_3(C_2H_5)_2C_5H_{11}NOH = CH_3.C_2H_5.C_5H_{11}N + H_2O + C_2H_4$$
$$CH_3.C_2H_5.C_5H_{11}.C_6H_5NOH = CH_3.C_5H_{11}.C_6H_5N + H_2O + C_2H_4$$

Es war also in dem ersten Fall aus dem Diäthylamylamin in dem zweiten Fall aus dem Aethylamylphenylamin eine Aethylgruppe durch die Methylgruppe, wenn man will, verdrängt worden.

Beim Nachdenken über diese Umsetzungen warf sich mir die Frage auf, wie sich wohl die dem Piperidin entsprechende Methylammoniumbase, also das Dimethylpiperydylammoniumhydroxyd unter dem Einflusse der Wärme verhalten würde. Verblieben auch hier die Methylgruppen dem in Aussicht stehenden tertiären Amine, so liess sich erwarten, dass sich wenigstens ein Stück der Gruppe C_5H_{10} in der Form eines Kohlenwasserstoffs aus dem Molecule abspalten werde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, allerdings unter Erscheinungen, welche in keinerlei Weise durch bereits vorliegende Erfahrungen angezeigt waren. Das Piperidin liefert bei der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl neben Trimethylamin einen Kohlenwasserstoff C_5H_8; in ähnlicher Weise geht das Coniin in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} über. Ich hoffe der Gesellschaft schon in der Kürze Näheres über diese Umwandlungen des Piperidins und Coniins, bei deren Studium ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. Carl Schotten zu erfreuen gehabt habe, sowie einiger anderer Amine mittheilen zu können.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über einige Punkte der chemischen Dynamik von C. R. Alder-Wright, Rennie und Menke (*Journ. chem. soc.*, Dec. 1880, 757). Fortsetzung früherer Untersuchungen des Hrn. Alder-Wright zum Theil mit andern Mitarbeitern (l. c. Jan. 1878, 1; Dec. 1878, 504; Aug. 1879, 475) über deren Resultate in diesen Berichten (1877 C 2052 b, 1878 C 2143 b, 1879 C 1218 a) einige Mittheilungen gemacht sind. Gegenstand der Untersuchungen ist die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher Metalloxyde unter verschiedenen Umständen reducirt werden. Als Maass dafür wurde anfangs die Temperatur betrachtet, bei welcher die Reduktion merkbar beginnt. Später wurde vollständiger der zeitliche Verlauf der Reduktion in einem Strom reducirender Gase (H_2 oder CO) bei verschiedenen Temperaturen untersucht, so dass die Geschwindigkeit oder der Gesammtbetrag der Reduktion nach gleichen Zeiten ver-

glichen werden konnte. Von wesentlichem Einfluss zeigte sich 1) der physikalische Zustand der zu reducirenden Oxyde (auch des Reduktionsmittels z. B. der Kohle) und 2) die Wärmeentwicklung bei der Reduktion. Speciell wurde nachgewiesen, dass die Reduktion durch Kohlenoxyd, welches mit seiner grösseren Verbrennungswärme mehr Wärme entwickeln muss als Wasserstoff, stets bei niedrigerer Temperatur beginnt, und nach gleichen Zeiten bei gleicher Temperatur weiter fortgeschritten ist, als die Reduktion desselben Metalloxydes unter sonst gleichen Umständen durch Wasserstoff. Die Verfasser schliessen auch, dass von zwei verschiedenen Metalloxyden durch das gleiche Reduktionsmittel unter sonst gleichen Umständen dasjenige leichter reducirt wird, welches die grössere Wärmemenge bei der Reduktion entwickelt, soweit die mögliche Verschiedenheit des physikalischen Zustandes ein Urtheil zulässt. In der neuesten Mittheilung werden diese Schlüsse im Wesentlichen bestätigt und es wird weiter versucht, den Einfluss der verschieden grossen Wärmeentwickelung auf die Reduktionsfähigkeit auch bei den verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Metalles nachzuweisen. Die Verfasser stellen zu diesem Zweck den zeitlichen Verlauf der Reduktion bei constanten Temperaturen graphisch dar. Die entstehenden Curven lassen öfter deutlich erkennen, dass die Geschwindigkeit der Reduktion sich plötzlich ändert, wenn der zurückbleibende Sauerstoffgehalt der Zusammensetzung gewisser Oxydstufen entspricht. Die Reduktionscurve zeigte bei Kupferoxyd keine Unstetigkeit, ehe aller Sauerstoff entfernt war; bei Eisenoxyd deutete sie eine plötzliche Verringerung der Reduktionsfähigkeit an, als der Sauerstoffgehalt dem Oxyduloxyd, Fe_3O_4, entsprach, während bei der Zusammensetzung FeO nichts zu bemerken war; bei den Manganoxyden, beginnend mit MnO_2, zeigte sich bei der Zusammensetzung entsprechend Mn_2O_3 keine auffallende Richtungsänderung der Reduktionscurve, bei Mn_3O_4 dagegen verminderte sich die Reduktionsgeschwindigkeit, und bei MnO hörte die Reduktionsfähigkeit durch Kohlenoxyd und Wasserstoff überhaupt auf. Diese Resultate stimmen im Ganzen mit dem überein, was man über die Wärmeentwickelung bei der Reduktion der verschiedenen Oxydstufen weiss. Denn bei dem Kupfer ist die Oxydationswärme für die beiden Oxydstufen nicht sehr verschieden, bei Eisen und Mangan dagegen darf man nach den vorhandenen Beobachtungen annehmen, dass in den höheren Oxyden der Sauerstoff mit geringerem Energieverlust gebunden ist, als in den niedrigeren (vergl. *Berthelot, Ueber das Magneteisenoxyd* folgendes Referat). Die Verfasser glauben daher ganz allgemein den Satz aufstellen zu können, dass die Reduktion um so leichter stattfindet, je mehr Wärme dabei entwickelt wird. Einzelne Ausnahmen von der Regel suchen sie durch verschiedene störende Umstände zu erklären, z. B. in einem Falle durch die Oxy-

dation niedriger Eisenoxyde durch Kohlenoxyd unter Ausscheidung von Kohle, oder durch die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der betheiligten Gase, welche zur Folge hat, dass die Reduktion mit verschiedener Geschwindigkeit ins Innere der zu reducirenden festen Oxyde eindringt u. s. w. An interessanten Details ist die Untersuchung reich. Horstmann.

Ueber das Magneteisenoxyd von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 17—22). Die Bildungswärme der wasserfreien Oxyde des Eisens ist noch nicht hinreichend untersucht. Bei der Verbrennung entsteht keine Verbindung von wohl definirter Zusammensetzung, daher die Versuche von Dulong und von Andrews unbrauchbar sind. Thomsen's Versuche erstrecken sich dagegen nur auf die Oxydhydrate. Berthelot hat daher eine Lücke ausgefüllt durch die thermische Untersuchung des Oxydes von der Formel Fe_3O_4 in einer von Moissan (*Ann. chim. phys.* (5) 21, 199) dargestellten, leicht auflöslichen Modifikation. Er fand $(Fe_3O_4, 8\,HCl\,aq) = +46.8$ Cal. [1]). Dabei entsteht eine Lösung von FeCl und Fe_2Cl_6, deren Bildungswärme man kennt, so dass sich berechnen lässt $(Fe_3, O_4) + 269.0$ Cal. = 4 mal 67.2 Cal. Die Bildung von Fe_3O_4 aus FeO und Fe_2O_3 (die letzteren als Hydrate) würde + 8.8 Cal. freimachen. Bei der Verbrennung von Eisen in Sauerstoff wurde im Durchschnitt für ein O gefunden 67.7 Cal. Bei der Bildung aus Eisen, Sauerstoff und Wasser wird von einem O bei dem Oxydulhydrat 69.0 Cal., bei dem Oxydhydrat 63.8 Cal. entwickelt. Soweit man nach diesen Zahlen urtheilen kann, wird jedes folgende Sauerstoffatom unter geringerer Wärmeentwickelung gebunden als das vorhergehende. — Da die Bildungswärme des Wasserdampfes 59.0 Cal. beträgt, so wird das Eisenoxyd durch Wasserstoff unter Wärmebindung reducirt. Um diesem Wiederspruch mit seinem „principe du travail maximum“ zu entgehen, nimmt Berthelot an, dass man mit der Bildungswärme der festen Eisenoxyde die Bildungswärme des festen Wassers aus festem (!) Wasserstoff vergleichen müsse. Die letztere liegt nach seiner Ansicht mitten zwischen den Bildungswärmen der verschiedenen Oxydstufen, so dass das Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt und das Eisen durch Wasser oxydirt werden könnte, beides unter Wärmeentwicklung, wenn die

[1]) Um in den Referaten über Thermochemie die Resultate calorimetrischer Messungen in möglichst kurzer und übersichtlicher, einheitlicher Form darzustellen, wird in der Folge stets die Bezeichnungsweise von Jul. Thomsen (diese Berichte III, 187 u. Pogg. Ann. 88, 349) angewendet werden. Als Wärmeeinheit wird dagegen die von Berthelot u. A. benutzte sog. grosse Calorie dienen, die 1000mal grösser ist als die gewöhnliche Einheit, und darum überflüssig grosse Zahlen, durch Weglassung der ungenauen Decimalstellen, besser zu vermeiden gestattet. Die Zahlenangaben werden demnach die Wassermenge bedeuten, welche durch die bei dem betreffenden Vorgang entwickelte Wärme von 0° auf 1° C. erwärmt werden kann, ausgedrückt in Kilogrammen, wenn man sich die Gewichtsmengen der reagirenden Stoffe in Grammen angegeben denkt.

BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

festen Körper reagiren. Die Erklärung der völligen Umkehrbarkeit der Reaktion und der von St. Cl. Deville (*diese Berichte* III, C 428, 617, 622, 805) studirten Gleichgewichtserscheinungen erfordern dann nur noch die weitere Annahme, dass das Magneteisen sich in FeO und Fe_2O_3 dissociirt! Ob es nicht einfacher wäre, die einzige Annahme zu machen, die zugleich in vielen ähnlichen Fällen ausreichen würde, dass das Princip hier und da ein Loch hat? Horstmann.

Thermische Untersuchungen über die Sulfüre von M. Sabatier (*Ann. chim. phys.* (5) 22, 5—98). Die einzelnen Theile dieser Untersuchung sind im Laufe der letzten beiden Jahre in den *Compt. rend.* erschienen und daraus zum Theil in die Correspondenzen dieser *Berichte* XII, 1211a, 2088b, 2161b übergegangen. Hier möge eine Zusammenstellung der wichtigsten Resultate folgen. Direkt gemessen wurde:

$(CaS, 2HCl\ aq)$	bei 10.7^0	$= +26.3$ Cal.;
$(SrS, 2HCl\ aq)$	bei 10.5^0	$= +27.0$ Cal.;
$(BaS, 2HCl\ aq)$	bei 10.5^0	$= +27.2$ Cal.;
$(MgS, 2HCl\ aq)$	bei 13.0^0	$= +38.0$ Cal.;
(Na_2S, aq)	bei 14.5^0	$= +15.0$ Cal.;
$(K_2S?, aq)$	bei 18.0^0	$= +10.0?$ Cal.;
$(Al_2S_3, 3H_2O)$	bei 12.0^0	$= +74.0$ Cal.;
$(SiS_2, 2H_2O)$	bei 9.5^0	$= +38.8$ Cal.

Der entstehende Schwefelwasserstoff blieb gelöst, mit Ausnahme der beiden letzten Reaktionen, wo er gasförmig entwich. Schwefelkalium konnte nicht rein dargestellt werden. Mit Hülfe schon bekannter Daten berechnet Hr. Sabatier hieraus:

(Ca, S)	$+ 92.0$;	(CaS, aq)	$+ 6.1$; (CaS, O_4) $+ 227.0$.
(Sr, S)	$+ 99.2$;	(SrS, aq)	$+ 6.8$; (SrS, O_4) $+ 230.6$.
(Ba, S)	$+ 99.0$;	(BaS, aq)	$+ 7.0$; (BaS, O_4) $+ 236.5$.
(Mg, S)	$+ 79.6$;	(MgS, aq)	$+ 30.4$; (Na_2S, O_4) $+ 238.2$.
(Na_2, S)	$+ 88.4$;		
(K_2, S)	$+ 102.4?$;	(CaO, H_2S)	$+ 13.6$; $(CaCO_3, H_2S)$ $- 32.3$.
(Al_2, S_3)	$+ 124.4$;	(SrO, H_2S)	$+ 21.6$; $(SrCO_3, H_2S)$ $- 31.8$.
(Si, S_2)	$+ 39.8$;	(BaO, H_2S)	$+ 22.1$; $(BaCO_3, H_2S)$ $- 33.5$.

Das Silicium ist amorph zu nehmen. Die Energiedifferenz der verschiedenen Zustände des Schwefels ist vernachlässigt. Die Sulfüre von Ca, Sr und Ba sind dargestellt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Carbonate bei Rothgluth, also durch eine Reaktion, welche bei gewöhnlicher Temperatur Wärme absorbiren würde. Hr. Sabatier vermuthet bei Rothgluth die Mitwirkung der Dissociation der Carbonate, wodurch die Reaktion zwischen den Oxyden und dem Schwefelwasserstoff exothermisch vor sich gehen würde.

Gemessen wurde ferner:

(NaHS, aq) bei 17° + 4.4 Cal.; (KHS, aq) bei 17° + 0.8 Cal., woraus u. A. sich berechnet

(Na_2S, H_2S) + 18.6 (K_2S, H_2S) + 19.9?
$(NaHO, H_2S)$ + 8.1 (KHO, H_2S) + 14.5,

wenn H_2O als Dampf entweicht; ferner die Lösungswärmen verschiedener Hydrate der Schwefelalkalien zur Berechnung der Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Krystallwasser, und die Verdünnungswärme verschiedener Lösungen, um auf Veränderungen des Zustandes der gelösten Stoffe schliessen zu können. Untersucht wurde endlich die Bildungs- und Lösungswärme verschiedener Polysulfide von Na, K, NH_4 und H. Die unsichere Zusammensetzung der meisten dieser Verbindungen verbietet es, Zahlenresultate ausser dem Zusammenhang der Originalarbeit anzuführen. Es mag nur erwähnt werden, dass die Wärmeentwicklung für jedes neu hinzukommende Schwefelatom kleiner wird, und dass das Wasserstoffpersulfid aus Schwefel und Schwefelwasserstoff unter Wärmebindung sich bilden würde.

Horstmann.

Ueber die Bromüre und Jodüre des Phosphors von J. Ogier (*Compt. rend.* 92, 83—86). Jod und Phosphor werden bei Gegenwart einer möglichst kleinen Menge Schwefelkohlenstoff verbunden. Man findet (P, J_2) + 9.9; (P, J_3) + 10.9; (P, J_5) + 11.0. Vom dritten J an ist die Wärmeentwicklung verschwindend klein und die Bildung höherer Jodverbindungen als PJ_3 bleibt zweifelhaft. Im Gegensatz hierzu entwickelt die Reaktion (PCl_3, Cl_2) + 32.0 Cal. nach Berthelot und Louguinine (*diese Berichte* V, C. 727) und Hr. Ogier zeigt ähnliches auch für die Bromüre. Er findet (PBr_5, aq) = + 114.7 Cal., woraus (P, Br_5) = + 63.0. Da (P, Br_3) = + 42.6 nach früheren Versuchen, so folgt (PBr_3, Br_2) = + 20.4, welche Zahl durch direkte Messung bestätigt wird. Ferner wurde gemessen (PBr_3O, aq) = + 79.7, woraus die Bildungswärme des Oxybromürs (P, Br_3, O) = + 108.0 und (PBr_3, O) = + 65.6 sich berechnen lässt. Gelegentlich wurden bestimmt die Lösungswärmen in Schwefelkohlenstoff $(P, 34\,CS_2)$ = — 0.46; $(J, 34\,CS_2)$ = — 2.4; $(PJ_3, 34\,CS_2)$ = — 3.3 Cal.

Horstmann.

Benzol und Dipropargyl von Jul. Thomsen (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 157—163). Thomsen hat in *diesen Berichten* XIII, 1321—34, 1388—92, 1806—11 dargethan, dass sich die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs berechnen lässt, wenn man die Art der Bindung seiner Kohlenstoffatome kennt. Die Vergleichung des theoretischen Resultates mit der Beobachtung ist in solchen Fällen von besonderem Interesse, wo bei gleichem Molekulargewicht die Bindung in sehr verschiedener Art möglich und wahrscheinlich ist, wie z. B. bei den Kohlenwasserstoffen C_6H_6. Thomsen berechnet für

das Benzol nach der gewöhnlich angenommenen Kekulé'schen Formel mit 3 einfachen und 3 doppelten Bindungen die Verbrennungswärme = 844.5 Cal., und nach der Ladenburg'schen Formel mit 9 einfachen Bindungen = 800.4 Cal., und für das Dipropargyl mit 2 dreifachen und 3 einfachen Kohlenstoffbindungen = 888.4 Cal. Gefunden hat Thomsen für Benzol 805.8 Cal., was mit dem nach der Ladenburg'schen Formel berechneten Werthe übereinstimmt. Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 91, 781) haben nun neuerdings auch die Verbrennungswärme des Benzols und ausserdem diejenige des Dipropargyls gemessen. Ihre Zahlen (776.0 für Benzol und 853.6 für Dipropargyl) sind nach anderer Methode erhalten und dem absoluten Werthe nach nicht mit den Thomsen'schen vergleichbar. Aber die Differenz derselben ist in dem Sinne und von der Grössenordnung, wie es Thomsen's Theorie verlangt. Die Verbrennungswärme des Benzols fand sich um 77.6 Cal. kleiner als diejenige des Dipropargyls, während theoretisch der Unterschied in demselben Sinne 88.4 Cal. betragen sollte. Thomsen betrachtet wohl mit Recht diese Uebereinstimmung als eine vorzügliche Bestätigung seiner Theorie.

Horstmann.

Ueber die vermeintlichen isomeren Aethane von Jul. Thomsen (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 163—167). Berthelot hat (*Compt. rend.* 91, 737) gleichzeitig mit Thomsen die Verbrennungswärme verschiedener Kohlenwasserstoffe bestimmt und wie schon öfter nicht die gleichen Zahlen erhalten. Nach Thomsen's Ansicht rührt der Unterschied von Berthelot's ungenauerer Beobachtungsmethode her. Nur bei dem Aethan wäre es denkbar gewesen, dass ein anderer Umstand die Differenz hervorgebracht hätte, nämlich Isomerie in Folge der verschiedenen Darstellungsweise, wie man sie hier und da bei dem Aethan für möglich gehalten hat. Thomsen fand für Aethylwasserstoff, aus Zinkäthyl mit verdünntem Chlorwasserstoff entwickelt = 373.33 Cal., Berthelot dagegen für Dimethyl, aus Kaliumacetat elektrolytisch dargestellt, 389.3 Cal. Um dem Einwurf zu begegnen, dass der Unterschied durch Isomerie der beiden Präparate bedingt sein könne, hat Thomsen jetzt auch die Verbrennungswärme von elektrolytisch dargestelltem, sorgfältig gereinigtem Dimethyl bestimmt, mit denselben Apparaten wie vorher für Aethylwasserstoff. Er hat dabei dieselbe Zahl (373.17 Cal.) gefunden, wie bei den früheren Versuchen. Dadurch wird zugleich die Ansicht bestärkt, dass Berthelot's Zahlen weniger genau sind. Horstmann.

Untersuchungen über die Wirkung organischer Substanzen auf die ultravioletten Strahlen des Spectrums. 3. Theil: Prüfung von ätherischen Oelen von W. N. Hartley u. A. K. Huntington (*Royal soc.* 31, 1). Die Arbeit ist eine Fortsetzung zweier früher (*Royal soc.* 28, 233; 29, 290. — 1879) publicirten. Zur Prüfung der

Absorption ultravioletter Strahlen wurde das Spectrum eines starken elektrischen Funkens mittelst Quarzprismen und Quarzlinsen auf eine photographische Bromsilbergelatineschicht geworfen, und das Licht zuerst durch einen aus parallelen Quarzplatten gebildeten Trog geleitet, welchen man mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten füllte. Zur Orientirung im Spectrum dienten die Cadmiumlinien. Die gesammten Versuche haben folgende Resultate ergeben:

1) Die Alkohole $C_nH_{y_n}+{}_2O$ lassen die ultravioletten Strahlen in hohem Grade durch, der Methylalkohol fast ebenso stark wie das Wasser.

2) Die Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ zeigen für die brechbarern Strahlen im Ultraviolett ein stärkeres Absorptionsvermögen als ihre correspondirenden Alkohole.

3) Bei den Alkoholen und Säuren nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt das Absorptionsvermögen zu.

4) Die Aether und Ester sind für ultraviolette Strahlen ebenfalls sehr durchsichtig.

5) Ein Auftreten von Absorptionsstreifen findet bei den vorgenannten Körpern nicht statt.

6) Benzol und die Derivate desselben (Phenole, Säuren und Amine) absorbiren die ultravioletten Strahlen kräftig und zeigen starke Absorptionsbanden. Zur Prüfung dieser Stoffe müssen dünne Schichten sowie sehr verdünnte (alkoholische) Lösungen angewandt werden; es treten dann erst die Streifen hervor.

7) Isomere Körper aus der Benzolgruppe geben Spectra, welche sowohl in der Stärke als auch in der Lage der Absorptionsstreifen sehr von einander abweichen.

8) Terpene von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ besitzen in hohem Grade das Vermögen, die ultravioletten Strahlen zu absorbiren, doch stehen sie in dieser Beziehung unter dem Benzol und seinen Derivaten.

9) Terpene von der Formel $C_{15}H_{24}$ haben ein erheblich stärkeres Absorptionsvermögen als die vorhergehenden.

10) Weder die Terpene selbst, noch ihre Oxyde oder Hydrate zeigen, wenn sie rein sind, unter irgend welchen Umständen Absorptionsstreifen, sondern geben immer continuirliche Spectra.

11) Isomere Terpene geben Spectra, welche im allgemeinen entweder in ihrer Länge oder dem Grad der Schwächung von einander verschieden sind.

12) Nach Verdünnung mit Alkohol kann die Gegenwart von Benzolkörpern in ätherischen Oelen in Folge des Auftretens von Obsorptionsbanden erkannt, und in einigen Fällen deren Menge approximativ bestimmt werden. Die Originalabhandlungen enthalten zahl-

reiche graphische Darstellungen über die Absorptionserscheinungen, welche die obigen Substanzen in verschiedenen Verdünnungen mit Alkohol zeigen. Landolt.

Ueber die Absorptionsspectra der Kobaltsalze von W. J. Russel (*Royal soc.* XXXI, 51). Das Spectrum des wasserfreien Chlorides wurde festgestellt. Wird Kobaltchlorid mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorzink zusammengeschmolzen, oder in Amylalkohol, Glycerin, Salzäthern, Salzsäure gelöst, so tritt in allen Fällen das gleiche, jedoch von dem des Kobaltchlorides völlig verschiedene Spectrum auf. Dasjenige des in Salzsäure gelösten Chlorids ist für jede Concentration gleich und von besonderer Schärfe, so dass es eine empfindliche Reaktion darbietet. Die concentrirte wässrige Lösung giebt das Spectrum der vorgenannten Lösungen; sind dagegen in 100 ccm Wasser 25 g und weniger Chlorid enthalten, so tritt nur ein breites nach beiden Seiten verwaschenes Absorptionsband auf. Wärme oder wasserbindende Substanzen bringen in wässrigen Lösungen des Kobaltchlorides gleiche Wirkung hervor: sie zerstören das breite Absorptionsband des Hydrats und rufen das Bänderspectrum des gelösten wasserfreien Salzes hervor. Bromid und Jodid zeigen entsprechende Erscheinungen. Wird eine Kobaltchloridlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kali oder Natron versetzt, so entsteht ein Oxychlorid, dessen Bildung und Zersetzung mit Wasser durch die Aenderungen des Spectrums sichtbar wird. Der spektroskopischen Untersuchung wurden ferner unterworfen das blaue Oxyd, der mit kohlensauren Alkalien entstehende Niederschlag und die Veränderungen, welche das Spectrum des in Phosphorsalz gelösten Kobaltphosphates beim Erhitzen zeigt. Wegen aller Details und der genauen Beschreibung der Absorptionsspectra selbst verweist der Verfasser auf die später erscheinende ausführliche Abhandlung. Schertel.

Anorganische Chemie.

Einwirkung des Phosphors auf Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure von Albert Damoiseau (*Bull. soc. chim.* 35, 49—51, siehe *diese Berichte* XIII, 2410—11). Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Unterchlorsäure. 1) Ueber den Siedepunkt der Unterchlorsäure von G. Schacherl (*Ann. Chem.* 206, 68). In einem durch Zeichnung erläuterten Apparate, bei welchem jede Verbindung durch organische Substanz (Kork, Kautschuk) vermieden war, weil sich herausgestellt hatte, dass die gefährlichen Explosionen der Unterchlorsäure durch Berührung mit organischer

Substanz hervorgebracht werden, wurde der Siedepunkt der Säure bestimmt und gleich 9.9° gefunden. Versuche, die Tension des Säuredampfs bei etwas höherer Temperatur zu bestimmen, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Säure.

2) Ueber die Einwirkung der Unterchlorsäure auf übermangansaures Kalium von E. Fürst (*Ann. Chem.* 206, 75). Chamäleonlösung wird durch Unterchlorsäure sofort entfärbt, es entsteht Chlorsäure und Mangansuperoxyd nach der Gleichung $KMnO_4 + 3ClO_2 + H_2O = MnO_2 + KClO_3 + 2HClO_3$.

3) Ueber die Einwirkung von Unterchlorsäure auf Aethylen von demselben. (*Ann. Chem.* 206, 78). Leitet man durch Zersetzung eines Gemisches von chlorsaurem Kalium und Oxalsäure mit mässig verdünnter Schwefelsäure bereitete und daher mit Kohlensäure verdünnte Unterchlorsäure in überschüssiges Aethylen, so entfärbt sich im direkten Sonnenlicht das Gasgemenge schnell und es entsteht neben sehr geringen Mengen eines Oels, welches wahrscheinlich Aethylenchlorid ist, hauptsächlich Monochloressigsäure.

Pinner.

Ueber die Einwirkung der Kohlensäure auf gebrannten Kalk von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 92, 189). Leitet man Kohlensäure über zum lebhaften Glühen erhitzten Aetzkalk, so wird derselbe weissglühend und absorbirt hierbei genau 1 Molekül Kohlensäure für je 2 Moleküle CaO, so dass eine Verbindung $2CaO.CO_2$ entsteht. Dieses basische Carbonat vermag nur bei minder hoher Temperatur, bei ca. 550° (Dunkelrothgluth) noch langsam Kohlensäure zu absorbiren, in 12 Stunden so viel, dass auf $4CaO\ 3CO_2$ kommen, dann aber in einer vollen Woche kaum 1 pCt. Ferner verbindet sich Aetzkalk in dunkler Rothgluth mit Kohlensäure weit langsamer, wenn er vorher sehr hoch erhitzt worden ist. Der zu den Versuchen verwendete Kalk war aus dem Nitrat dargestellt worden. Pinner.

Einwirkung der Salzsäure auf Metallchloride von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 242). Vor Kurzem (*diese Berichte* XIV, 105) hat Herr Ditte unter derselben Aufschrift eine Abhandlung mitgetheilt, in welcher die Ursachen der leichteren Löslichkeit mancher Chloride in Salzsäure als in Wasser mitgetheilt waren. Verfasser hat jetzt die Gründe zu erforschen gesucht, warum andere Metallchloride in Salzsäure schwerer löslich sind als in Wasser. Leitet man in eine gesättigte Chlorcalciumlösung Salzsäuregas ein, so scheidet sich das Salz $CaCl_2.2H_2O$ in kleinen sehr hygroskopischen Krystallen ab. Dasselbe Salz erhält man, wenn man auf Chlorcalciumkrystalle $CaCl_2.6H_2O$ Salzsäuregas leitet, wobei das Salz zuerst schmilzt und dann glänzende Plättchen des wasserärmeren Salzes sich absetzen lässt. In gleicher Weise liefert Chlorstrontium das Salz $SrCl_2.2H_2O$. Chlorkobalt liefert bei 12° mit Salzsäuregas behandelt das Salz

$2CoCl_2 . 3H_2O$, bei 35° dagegen das Salz $CoCl_2 . H_2O$. In folgender Tabelle sind die Löslichkeitsverhältnisse (auf wasserfreies Salz berechnet) in 1 L Wasser und in bei 12° gesättigter Salzsäure von einer Anzahl solcher Salze gegeben:

Löslichkeit in Wasser:		in Salzsäure:	
$CaCl_2 . 6H_2O$	700 g	$CaCl_2 . 2H_2O$	270g
$SrCl_2 . 6H_2O$	500 -	$SrCl_2 . 2H_2O$	20 -
$MgCl_2 . 6H_2O$	720 -	$MgCl_2 . 2H_2O$	65 -
$CoCl_2 . 6H_2O$	415 - (roth)	$2CoCl_2 . 3H_2O$	205 - (blau)
		$CoCl_2 . H_2O$ g	(blau)
$NiCl_2 . 6H_2O$	600 - (grün)	$NiCl_2 . H_2O$	40 - (grünlichbr.)
$MnCl_2 . 4H_2O$	870 - (rosa)	$MnCl_2 . H_2O$	190 - (weiss)
$CuCl_2 . 2H_2O$	630 - (bläulichgr.)	$CuCl_2 . H_2O$	290 - (gelbbraun).

Bei den erwähnten Salzen, die sämmtlich sehr krystallwasserreich und sehr leicht löslich sind, bewirkt also die Salzsäure die Entstehung wasserärmerer und weniger leicht löslicher Salze. Aber es giebt eine zweite Reihe von Chloriden, die wasserfrei sind und deren Löslichkeit in Salzsäure geringer wird, proportional der Concentration der Säure, ohne dass die Zusammensetzung des Salzes sich ändert. Die Löslichkeit einiger solcher Salze in Wasser und gesättigter Salzsäure bei 17° ist in folgender Tabelle gegeben:

	Löslichkeit in Wasser:	in Salzsäure:
KCl	35	1.9 pCt.
NH_4Cl	33.7	3.7 -
$BaCl_2$	32.9	0.4 -
NaCl	27.0	0.0 -
TlCl	0.5	0.04 -

Planer.

Ueber den Verlust an Stickoxyden bei der Schwefelsäurefabrikation und ein Mittel, denselben zu verringern von Lasne und Benker (*Compt. rend.* **92**, 191 und *Chem. News* **48**, 78). Es ist dem Verfasser *geglückt*, durch Auffindung der Ursachen des Verlustes an Stickoxyden bei der Darstellung der Schwefelsäure diesen Verlust auf den dritten Theil herabzumindern. Da die Gase, welche aus den Bleikammern austreten, wenigstens 5 pCt. überschüssigen Sauerstoff enthalten, so würden die Stickoxyde hauptsächlich als Untersalpetersäure vorhanden sein. Nun kann zwar Schwefelsäure von 62° B. unter gewissen Bedingungen sich mit Untersalpetersäure verbinden, aber diese Verbindung wird schon durch einen Luftstrom zersetzt. Dagegen vereinigt sich Schwefelsäure mit salpetriger Säure zu der sehr stabilen und nur durch Wasser zersetzbaren Nitroschwefelsäure. Nach den Beobachtungen der Verfasser enthält die Schwefelsäure des Gay-Lussacthurms um so weniger Nitrose, je stärker gefärbt die Gase eintreten und es wird diese Thatsache in der Weise erklärt,

dass bei den nicht gefärbten, also schweflige Säure enthaltenden Gasen die Untersalpetersäure durch die schweflige Säure nur zu salpetriger Säure reducirt wird, weil die Gase ziemlich trocken in den Thurm eintreten, die salpetrige Säure aber verbindet sich sofort mit der Schwefelsäure und entgeht so weiterer Reduktion. Die Schwefelsäure des Thurms sammelt nur die so entstandene Nitroschwefelsäure. Bedingung ist, dass die Gase etwas, aber nur wenig feucht sind. Da aber unter gewöhnlichen Umständen die Fabrikation nicht so eingerichtet werden kann, dass ein sehr kleiner Ueberschuss von schwefliger Säure in den die Kammern verlassenden Gasen vorhanden ist, lassen die Verfasser schweflige Säure von passendem Feuchtigkeitsgrade und in regulirbarem Strome in den Fuss des Thurms hineinleiten und erreichen dadurch nicht nur, dass die Ausgaben für Salpeter sich auf ein Dritttheil reduciren, sondern dass man auch bei demselben Rauminhalt der Kammer eine weit grössere Menge Schwefelsäure in der Zeiteinheit darstellen kann. In der Fabrik von Javel, wo die Versuche im Grossen ausgeführt worden sind, hat man, ohne die Ausgaben für Nitrat zu vermehren, bis 2.4 kg Pyrit auf je 1 Cubikmeter der Kammer verbrennen können. Pinner.

Ueber phosphorsaure Thonerde von L. L. de Koningk und Thiriart (*Zeitschr. anal. Chemie* 20, 90). Phosphorsaure Thonerde ist bei Gegenwart eines Ueberschusses von Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien leicht in Ammoniak löslich. Durch Essigsäure ist sie aus der ammoniakalischen Lösung wieder fällbar. (S. a. Rivot Docimasie, II, 340.) Arsensäure und arsensaure Alkalien verhalten sich ebenso. Will.

Ueber die Zusammensetzung des Weldonschlammes und einiger ähnlicher Substanzen von Ch. Jezler (*Dingl. pol. J.* 239, 74). Weldon nimmt an, dass das bei seinem Braunsteinregenerationsverfahren aus den Manganchlorürlaugen der Chlorkalkfabrikation entstehende Mangandioxyd an Kalk gebunden sei zu einem Manganit $(MnO_2)_2 CaO$. Post bekämpft diese Annahme (siehe *diese Berichte* XII, 1454, XII, 1539, XIII, 50) während Lunge andererseits (siehe *diese Berichte* XIII, 935) für die Weldon'sche Theorie eintritt (siehe auch Weldon, *Chem. News* 42, 10 und Lunge, *Chem. News* 42, 19). Der Verfasser giebt zunächst, Bezug nehmend auf eine frühere Arbeit, (*Dingl. pol. J.* 1875, 215, 446) an, dass die von ihm zur völligen Oxydation der Kalkmanganniederschläge vorgeschlagene hohe Temperatur sich nicht als nothwendig erwies, wenn dieselben in geeigneter Weise vorbereitet sind. Die Untersuchung der ohne Anwendung hoher Temperatur erhaltenen Regenerationsprodukte zeigte, dass dieselben wechselnde Mengen von Mangansuperoxyd, aber immer mehr als 2 Moleküle MnO_2 auf 1 Molekül Basis enthielten. Wenn die Produkte nicht über 20° erhitzt waren, zeigten sie stets einen Wassergehalt,

welcher höher ist, als der Formel $CaMnO_6H_2$ (?) entspricht. Um die Menge der vorhandenen Kalkmanganverbindung zu bestimmen, musste eine Methode gefunden werden, welche eine Trennung des gebundenen und des fremden Kalkes gestattete. Es werden nun diese Verbindungen, wenn sie in fein vertheiltem Zustand in Wasser suspendirt sind, durch Kohlensäure zerlegt, indem der Kalk als Bicarbonat ausgezogen wird. Umgekehrt zersetzen Mangansuperoxyd, die von Gorgeu beschriebenen Körper, getrockneter Weldonschlamm u. s. w. beim Erwärmen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr das Calciumcarbonat unter Entbindung von Kohlensäure. Auf dieselben Verbindungen wirkt dagegen Kohlensäure, wenn sie in feuchtem nur bröcklichem Zustand damit in Berührung gebracht werden, nicht zersetzend ein. Dies Verhalten wurde benutzt, um den an Mangansuperoxyd gebundenen von dem fremden Kalk zu trennen. Die Substanzen wurden in feuchtem Zustand 12 Stunden in eine Kohlensäureatmosphäre gebracht, um etwa vorhandenes Kalkhydrat in Carbonat umzuwandeln, bei 110 — 120° getrocknet, um das gebildete Bicarbonat zu zersetzen, und dann aus der Bestimmung der Kohlensäure und des gesammten Kalkes der an MnO_2 gebundene Kalk berechnet. Bei Gegenwart von Kalk und Magnesiasilicaten wird die Methode ungenau; für die Praxis ist dies aber weniger von Bedeutung, da magnesiahaltige Kalke für die Regeneration nicht gesucht sind. Aus allen nach dieser Methode erlangten Resultaten ging hervor, dass die gefundenen Mengen MnO_2 sich nicht durch die Existenz von Verbindungen wie CaO, $2MnO_2$ oder Mn_3O_4 erklären lassen, vielmehr stehen die Resultate in überraschender Uebereinstimmung mit den Angaben von Post. Auch Verbindungen wie $MnO.5MnO_2$, $CaO.5MnO_2$ oder ähnliche konnten niemals von constanter Zusammensetzung erhalten werden. WIII.

Zur Darstellung von Ferricyankalium von K. Seuberlich (*Dingl. p. J.* **238**, 484). Die Angabe, dass aus Ferrocyankalium mit Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung Ferricyankalium dargestellt werden kann (s. über d. Gegenstand *Dingl. p. J.* 1857, **146**, 155 (Schönbein) 1859, **151**, 430 (Böttger) 1880, **238**, 75 (Lunge), wurde einer Prüfung unterworfen. Der Verfasser gelangte zu demselben Resultate wie Lunge, dass eine vollständige Umwandlung nur erreicht wird, wenn das frei werdende Alkali durch eine Säure gebunden wird. Die Umsetzung gelingt vollständig schon in der Kälte, wenn der Lösung von Ferrocyankalium Bleisuperoxyd und dann unter Umrühren verdünnte Salzsäure in kleinem Ueberschuss zugesetzt wird. Bei Anwendung von Mennige sind höhere Temperatur und grössere Mengen von Salzsäure nöthig. — Auch mit Mangansuperoxyd gelingt die Oxydation schon in der Kälte, wenn man auf 1 Molekül Ferrocyankalium 1 Molekül Mangansuperoxyd nimmt. In beiden Fällen erhält man nach dem Neutralisiren mit Soda aus dem Filtrat ein sehr reines

Salz, im zweiten Falle ist die Flüssigkeit aber schwer zu filtriren. Doch glaubt der Verfasser durch Zusatz von kohlensauren Salzen und Einblasen von Luft die entstandenen Manganoxyde so weit oxydiren zu können, dass das Auswaschen keine Schwierigkeit mehr bietet. Nach Zusatz einer Basis liesse sich der Manganschlamm dann leicht wieder in Superoxyd überführen. Jede der beiden Methoden erscheint geeignet das alte Chlorverfahren zu verdrängen. WIII.

Ueber die Umwandlung der Destillationsgefässe der Zinköfen in Zinkspinell und Tridymit von Hans Schulze und Alfred Stelzner (*Neues Jahrbuch f. Mineral.* 1881, I, 120—161). Die den Hüttenleuten längst bekannte Blaufärbung, welche die Chamotte der Zinkdestillationsgefässe bei längerem Gebrauche annimmt, hängt nach mikroskopischer und chemischer Untersuchung der Verfasser mit einer Umwandlung der kieselsauren Thonerde in Zinkspinell, $ZnO.Al_2O_3$, und freie Kieselsäure zusammen, und zwar vollzieht sich dieser Process unter dem Einflusse der die Chamotte durchdringenden Zinkdämpfe. Die Zinkoxydthonerde-Verbindung erscheint im Dünnschliffe unter dem Mikroskope in regulären Formen; sie lässt sich durch Flussäure isoliren und ist der Träger der blauen Färbung, deren Ursache indess noch unaufgeklärt ist. Die Kieselsäure erscheint in gut charakterisirter Tridymitgestalt. Schulze.

Beitrag zur Geschichte der Salpeterbildung von P. Hautefeuille und Chappuis (*Compt. rend.* 92, 134). In Verfolg ihrer Untersuchung über die Ozonisirung eines Gemenges von Sauerstoff und Stickstoff, wobei sie bei Anwendung eines völlig trockenen Gasgemenges im Spectralapparat eigenthümliche, nicht dem Ozon angehörende feine Absorptionslinien gefunden haben, die sie der Entstehung von Uebersalpetersäure zuschreiben, weil die diese Linien liefernde Verbindung durch Hitze in Untersalpetersäure, durch Wasser in Salpetersäure sehr leicht zersetzt wird (vergl. *diese Ber.* XIV, 357), haben die Verfasser beobachtet, dass die schmalen Linien auch auftreten, wenn man bei der Ozonisirung des Gasgemenges so schwache Ströme anwendet, dass in einer 2 Meter dicken Schicht die Streifen des Ozons noch nicht bemerkt werden können. Die Linien werden stärker bei Anwendung von Elektricität stärkerer Spannung. Ferner verschwinden die Linien beim Erhitzen des Gasgemenges auf 130° in wenigen Augenblicken. Leitet man einen langsamen, sehr feuchten Luftstrom durch den auf 100° erhitzten Ozonisator, so erhält man beträchtliche Mengen von Salpetersäure. So lieferten 3 L Luft 0.054 g Salpetersäure.

Bekanntlich hat Schönbein die Entstehung des Salpeters in der Natur der Einwirkung von Ozon auf Stickstoff zugeschrieben, Berthelot dagegen hat nachgewiesen, dass das Ozon überhaupt nicht auf Stickstoff wirkt. Verfasser glauben nun, dass möglicher Weise

die erwähnte Uebersalpetersäure als Mittelglied auftretend die Bildung des Salpeters zu erklären geeignet sei. Pinner.

Ueber einige neue Produkte der Sodafabrikation von C. Rammelsberg (*Monatsber. Berl. Akad.* 1880, 777). I. Vanadinhaltiges Natriumphosphat. — Gelbe und rothe oktaëdrische Krystalle aus Sodalaugen der Fabrik zu Schöningen wurden zuerst vom Verfasser (*Monatsber. Berl. Akad.* 1864, 680) als Vanadinsäure haltendes Natriumphosphat von der Formel Na_3PO_4 + 10 aq beschrieben; bald darauf stellte Baumgarten (*Dissert. Göttingen* 1865) für ein rothes Salz gleicher Herkunft die Zusammensetzung $(NaFl + 2\,Na_3PO_4) + 19$ aq fest. Durch Umkrystallisiren solcher Krystalle, welche in der Fabrik zu Schönebeck aufgetreten waren, erhielt der Verfasser farblose Oktaëder, welchen er die Formel $(NaFl + 2\,Na_3PO_4) + 18$ aq zuerkennt, weil aus gemischten Lösungen von Fluornatrium, Natriumvanadinat, Natriumphosphat und Aetznatron Oktaëder von der Zusammensetzung $\left\{\begin{matrix}6\,(NaFl + 2\,Na_3PO_4) + 18\,aq\\ (NaFl + 2\,Na_3VO_4) + 18\,aq\end{matrix}\right\}$ sich ausschieden. Das ursprüngliche rothe und gelbe Salz, das seine Farbe einer geringen Menge von Schwefeleisennatrium verdankt, enthält nicht unbeträchtliche Mengen Kieselsäure, welche in das farblose Salz nicht übergeht. Verfasser weist darauf hin, dass das von ihm beschriebene sowie auch das von Briegleb (*Liebigs Ann.* 97, 25) entdeckte Natriumfluophosphat $(NaFl + Na_3PO_4) + 12$ aq in der Form des Fluornatriums krystallisiren [1]).

II. Künstlicher Gay-Lussit. Die in einigen amerikanischen Salzseen vorkommende Verbindung $(Na_2CO_3 + CaCO_3) + 5$ aq hat Verfasser in Krystallen wieder erkannt, welche aus geklärten Sodalaugen der Fabrik zu Schönebeck sich ausgeschieden haben. Die Identität der Krystallform wurde von Arzruni festgestellt. Das Auftreten dieses Salzes ist eine der Ursachen des in der Fabrikation beobachteten Sodaverlustes. Schertel.

Einige Versuche zur Feststellung der Zusammensetzung der beim Causticiren der Soda mit Kalk zurückbleibenden natriumhaltigen Verbindungen von W. Smith und W. J. Liddle. (*Chem. News* **48**, 7). Der krystallinische Niederschlag, welcher beim Versetzen von Sodalösung mit Kalkwasser in den verschiedensten Verhältnissen entsteht, enthält 98.07 pCt. Calciumcarbonat und 1.93 pCt. Na_2CO_3. Dies Produkt, sowie der bei der Causticirung entstehende Kalkschlamm (derselbe enthielt 3 pCt. Soda in unlöslicher Form) wurden in ihrem Verhalten

---

[1]) T. E. Thorpe (*Chem. News* 25, 225; Jahresber. 1872, 207), hat für ein in der Fabrik von Tennant gefundenes rothes vanadinhaltiges Salz die von Baumgarten aufgestellte Formel bestätigt. Der Referent.

1) beim Erwärmen,
2) bei andauernder Behandlung mit siedendem Wasser,
3) bei Behandlung mit einer siedenden Lösung von Natriumsulfid

untersucht.

Beide Produkte verhalten sich ganz analog. Nach einstündigem Glühen lässt sich alles Natriumcarbonat durch verdünnten Alkohol leicht ausziehen. — Nach sechsstündigem Kochen mit Wasser war nur noch ein kleiner Rest der Natriumverbindung (0.2 pCt.) im Rückstand nachzuweisen. — Beim Kochen mit Natriumsulfidlösung blieb mehr Natrium im unlöslichen Rückstand, als bei Anwendung von reinem Wasser. — Aehnliche Resultate hat schon Kynaston veröffentlicht. Auch die von Fritsche (*Journ. pr. Chem.* 93, 339) mitgetheilte Untersuchung des künstlichen Gay-Lussit's ($CaCO_3 . Na_2CO_3 + 5\,H_2O$) führte zu gleichen Beobachtungen. Diese Verbindung wurde ebenfalls im entwässerten Zustande leicht zersetzt, so dass es scheint, als ob die beiden Carbonate durch das Krystallwasser zusammen gehalten würden.

In der Technik wird die beim Causticirungsprocess im Kalkschlamm zurückbleibende unlösliche Soda nicht verloren, wenn der Kalkschlamm bei Herstellung der Sodamischung wieder Verwendung findet. Andernfalls, z. B. in den Seifenfabriken, entsteht ein Verlust von etwa 7½ pCt. (berechnet für den trocknen Kalkschlamm). Der Verlust kann herabgedrückt werden, wenn bei der Darstellung der Mischung von Rohsoda eine möglichst kleine Menge von Kalk verwendet wird. (Vergl. das vorhergehende Referat.) Will.

Ueber eine feste Verbindung von Bor mit Wasserstoff von B. Reinitzer (*Monatshefte f. Chem.* 1880, 792—799). — Die durch Einwirkung von Kalium auf Borsäure oder Borfluorkalium entstehende Masse giebt, nachdem die Kalisalze ausgewaschen sind, an weitere Mengen Wasser Bor in dunkelgelber Auflösung ab. Nach Berzelius (*Lehrbuch*, 5. Aufl. I, 315) ist das gelöste eine allotropische Modification des Bors, nach dem Verfasser ein fester Borwasserstoff, entstanden durch die Wirkung des Wassers auf Borkalium. Aus den concentrirten Filtraten wurde durch Chlorcalcium ein zarter, grünlich brauner Rückstand abgesondert, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das grünschwarze Pulver, sowie die feinsten Theile des Rückstandes auf dem Filter zeigten beim Erwärmen in einem Glaskölbchen plötzliches Erglühen und aus dem zur feinen Spitze ausgezogenem Halse trat ein entzündliches mit grün umsäumter Flamme brennendes Gas. Erhitzte man die im Platinschiffchen befindliche Substanz in einer mit Kupferoxyd beschickten Röhre, so sammelte sich Wasser in der vorgelegten Chlorcalciumröhre. Erst

nach Verschwinden der grünen Flamme und Steigerung der Temperatur beginnt bei Ueberleiten von Sauerstoff die Verbrennung des Bors unter Verbreitung eines blendend weissen Lichtes. In drei Versuchen wurden 2.67, 2.35, 1.65 pCt. Wasserstoff erhalten. Die Unreinheit der Masse gestattete somit nicht die Aufstellung einer Formel.

Schertel.

Ueber einige Eigenschaften des Bromammoniums von J. M. Eder (*Monatshefte für Chemie* 1880, 948—951). Specifisches Gewicht des krystallisirten Bromammoniums 2.3270, des sublimirten 2.3394. Das Salz löst sich bei 10° in 1.51 Th. Wasser, bei 100° in 0.78 Th., bei 15° in 32.3 Th. Alkohol, bei Siedetemperatur in 9.5 Th.; eine wässerige Lösung desselben giebt bereits bei 30° C. an einen durchgeleiteten (von Ammoniak vorher befreiten) Luftstrom nachweisbare Mengen Ammoniak ab.

Schertel.

Ueber die basischen Sulfate des Eisens von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. soc.* 1880, 807—828). Der Verfasser sucht in seiner ausführlichen Abhandlung durch zahlreiche Versuchsreihen zu beweisen, dass von sämmtlichen bisher beschriebenen basischen Ferrisulfaten nur das Salz $2Fe_2O_3 . SO_3$, mit 80 pCt. Fe_2O_3, als eine wohl definirte Verbindung angesehen werden könne. Dieses Salz fiel durch blosse starke Verdünnung einer Ferrisulfatlösung (5 cc einer 20procentigen auf 2, 3.5, 6 L Wasser) oder wenn zu einer weniger verdünnten Lösung Natriumcarbonat, doch nicht mehr als 1.6 Molekül Na_2CO_3 auf 1 Molekül $Fe_2(SO_4)_3$, gegeben wurde. Werden aber gleiche Mengen der ursprünglichen 20proc. Lösung zu verschiedenen Mengen kochenden Wassers gefügt oder Lösungen von gleicher Verdünnung verschieden lang im Sieden erhalten, so erhält man Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung (80—84.4 pCt. Fe_2O_3 im wasserfreien Präcipitat). Trägt man die analytischen Ergebnisse jeder Versuchsreihe in Coordinatensysteme, in welchen die eine Ordinate die zur Verdünnung benutzten Wassermengen oder die Dauer des Siedens, die andere die gefundenen Gehalte an Eisenoxyd darstellt, so erhält man stetig, nicht sprungweise steigende Curven. In einer anderen Versuchsreihe wurden 17 Lösungen, deren Sulfatgehalt zwischen 0.5 und 5.0 pCt. lag, 30 Minuten im Kochen erhalten. Aus den schwächeren Lösungen, welche vor Beginn des Siedens schon sich trübten, fielen dunkel orangerothe Niederschläge mit 85 pCt. und mehr Eisenoxyd. Dieser Procentgehalt verminderte sich allmählich mit wachsender Stärke der Lösung, bis von dem Punkte an, bei welchem vor Eintritt des Kochens keine Trübung erfolgt, der Eisenoxydgehalt sehr rasch bis auf 65 pCt. und dann wieder langsam auf 57 pCt. herabsinkt. Die graphische Darstellung dieser Versuchsresultate giebt eine Curve, welche zwar in dem mittleren Verlaufe einen steilen Absturz, aber dennoch nirgends eine sprungweise Aende-

rung zeigt. Mannichfache Variationen der obigen Versuche, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muss, gaben wenig abweichende Ergebnisse. Auch die Versuche Scheerers (*Pogg. Ann.* 44, 453), welcher Ferrisulfatlösungen von verschiedenen Verdünnungsgraden zum Sieden brachte und in den abgeschiedenen basischen Salzen eine bestimmte chemische Verbindung, $3\,Fe_2O_3 . SO_3$ erhalten haben wollte, lieferten unter den Händen des Verfassers Präcipitate, deren Eisengehalte allmähliche Uebergänge zeigten. Ebenso die Versuche von Berzelius (*Gilb. Ann.* 40, 293), welcher metallisches Eisen auf eine Lösung von Ferrisulfat bei 30—40° C. einwirken liess und ein basisches Sulfat erhielt von der Formel $3\,Fe_2O_3 . 4\,SO_3$; bei Widerholung ergaben sich dem Verfasser nur Verbindungen, welche zwischen 82.16 und 77.80 pCt. Fe_2O_3 hatten. Als bestimmte chemische Verbindung war somit bei der Arbeit des Verfassers nur das basische Salz, $2\,Fe_2O_3 . SO_3$, mit 80 pCt. Fe_2O_3 erhalten worden; ein anderes mit weniger als 56 pCt. Fe_2O_3 war vielleicht den eisenoxydärmeren Niederschlägen in verschiedenen Verhältnissen beigemengt, wurde aber nie in reinem Zustande dargestellt. Schertel.

Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Chroms von Max Gröger (*Monatshefte für Chem.* 1880, 242—249). Als ein Gemenge von Chromhydroxyd mit Schwefel im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome erhitzt, die geglühte Masse wiederholt mit Schwefel zusammengerieben und geglüht wurde, erhielt der Verfasser bei mehren Operationen ein grauschwarzes, selbst in kochender Salzsäure fast unlösliches, in Salpetersäure ohne Schwefelabscheidung sich lösendes Pulver von der Zusammensetzung Cr_3S_4. Aus Lösungen, welche auf 1 Molekül $Cr_2(SO_4)_3$ etwas mehr als 1 Molekül $ZnSO_4$, beziehentlich $FeSO_4$ und $MnSO_4$ enthielten, wurden durch Ammoniak die Oxyde gefällt und dieselben wiederholt im Rose'schen Tiegel mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome erhitzt; die Zinkverbindung wurde noch in einer Kugelröhre im überströmenden Schwefeldampfe 4 Stunden geglüht. Nachdem den erhaltenen Massen durch Kochen mit Salzsäure die überschüssigen Sulfide, RS, entzogen worden, stellten sie nach Ausweis der Analysen Verbindungen dar von der Zusammensetzung $RS . Cr_2S_3$, welche bei weiterem Kochen an Salzsäure nichts mehr abgaben, beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen und Entwickelung von Schwefligsäure die entsprechenden Verbindungen $RO . Cr_2O_3$ bildeten. Die Zinkverbindung war ein violettbraunes, die Eisenverbindung ein schwarzes, die Manganverbindung ein chocoladebraunes (unkrystallinisches?) Pulver. Der Verfasser hat für jeden der Körper die Unlöslichkeit in Wasser, das specifische Gewicht aber nicht constatirt. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Ulminverbindungen, welche bei Einwirkung von Säuren auf Zuckerstoffe erzielt werden von F. Sestini (*Landw. Versuchsst.* 26, 285, siehe *diese Berichte* XIII, 1877).

Notiz über Waldivin von C. Tanret (*Soc. chim.* 1881, 104 siehe *diese Berichte* XIII, 2427).

Ueber Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren von Ad. Lieben (*Monatsh. f. Chem.* 1, 919—947). Vor mehreren Jahren hat Verfasser (*Liebigs Ann.* 187, 132) mitgetheilt, dass die Fettsäuren allgemein mit Chlorcalcium Verbindungen einzugehen vermögen und hat jetzt die Verbindungen, welche Chlorcalcium mit Buttersäure zu liefern vermag, eingehend studirt, dieselben bilden zuweilen grosse Krystalle, sind äusserst hygroskopisch und zerfliessen fast augenblicklich an der Luft, sie können nur durch Auswaschen mit Buttersäure selbst von anhängender Mutterlauge befreit werden, sind aber auch in reiner Buttersäure ziemlich löslich, sie können weder durch Erhitzen, noch durch längeres Stehen über Kalk getrocknet werden, weil sie sich leicht unter Säureabgabe zersetzen, sondern müssen auf Thonplatten (etwa 2 Tage) über Schwefelsäure getrocknet werden.

Lässt man eine Lösung von Chlorcalcium in reiner wasserfreier Buttersäure in mit Glasstopfen verschlossenem Gefässe an der Luft stehen, so scheiden sich nach mehr oder minder langer Zeit Krystalle aus, die ausser Chlorcalcium und Buttersäure noch Wasser enthalten, das sie aus der Luft angezogen haben müssen. Beim Aufbewahren der Gefässe im Chlorcalciumexsiccator bilden sich keine Krystalle. Andererseits erhält man aus einer solchen Lösung beim Verdunstenlassen im Trockenraum Krystalle, welche jedoch neben Chlorcalcium und Säure auch buttersauren Kalk enthalten, so dass das Chlorcalcium zum Theil durch die Säure zersetzt wird. (Als Trockenraum benutzt Lieben eine Glocke, in der sich Schwefelsäure und Kalk befindet, da er die Beobachtung gemacht hat, dass Schwefelsäure ebenso begierig Buttersäure zu absorbiren vermag, wie Kalk.) Endlich können die wasserhaltigen Krystalle durch Stehenlassen über Schwefelsäure wasserfrei gemacht werden. Die wasserhaltige Verbindung wurde gewonnen, indem eine durch lang dauernde Digestion in gelinder Wärme (höchstens 40°) bewirkte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure mit sehr wenig Wasser (auf 70 ccm 3 ccm) versetzt und der entstandene Niederschlag in trockener Atmosphäre abgesaugt und mit wenig Buttersäure gewaschen wurde. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $CaCl_2 . 2C_4H_8O_2 . 2H_2O$. Setzt man etwas mehr Wasser zu der Lösung, so verwandelt sich der anfangs voluminöse Niederschlag in ein grobkrystallinisches, sich schnell zu Boden senkendes

Pulver, welches ein Gemenge der vorhergehenden Verbindung mit Chlorcalciumhydrat ist. Auf weiteren geringen Wasserzusatz verschwindet auch dieser Niederschlag schnell und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, von denen die obere hauptsächlich aus Buttersäure, die untere aus Chlorcalciumlösung besteht. Die durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure und Kalk entstehenden Krystalle bilden sich hauptsächlich als Efflorescenz und sind $CaCl_2 . Ca(C_4H_7O_2)_2 \cdot 4C_4H_8O_2$ zusammengesetzt. Endlich geht die wasserhaltige Verbindung $CaCl_2 . 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$ beim langen Stehen über Schwefelsäure in die Verbindung $CaCl_2 . C_4H_8O_2$ über. Pinner.

Ueber einige Platincyandoppelverbindungen von Roman Scholz (*Monatsh. f. Chemie* 1, 900). Folgende Platincyandoppelsalze sind aus Baryumplatincyanür und den entsprechenden Sulfaten dargestellt worden. Hydroxylammoniumplatincyanür, $PtCy_2 . 2NH_4O . Cy + 2H_2O$, bildet dunkelorangegelbe, leicht zerfliessliche Prismen mit blauer Fluorescenz, ist sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich und wird bei 55° wasserfrei. Aethylammoniumplatincyanür, $PtCy_2 . 2NH_3C_2H_5 . Cy$, bildet grosse farblose, allmählich zerfliessende tetragonale Krystalle ($a:a:c = 1:1:0.7738$, optisch einaxig, positiv). Diäthylammoniumplatincyanür, $PtCy_2 . 2NH_2(C_2H_5)_2Cy$, farblose, bei 165° sich zersetzende Krystalle, triklin mit unebenen Flächen ($a:b:c = 1.75:1:1.39$; $\alpha = 83°.11$, $\beta = 93°.18$, $\gamma = 94°.6$). Triäthylammoniumplatincyanür, $PtCy_2 . 2NH(C_2H_5)_3Cy + 2H_2O$, farblose, monokline Krystalle, bei 80° schmelzend. Anilinplatincyanür, $PtCy_2 . 2NH_3(C_6H_5)Cy$, perlmutterglänzende, leicht lösliche trikline Blättchen. Paratoluidinplatincyanür, $PtCy_2 . 2NH_3(C_7H_7)Cy$, keilförmige, schwach rosenrothe, monokline Krystalle. α-Naphtylaminplatincyanür, $PtCy_2 . 2NH_3(C_{10}H_7)Cy$, graue, in Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Ammoniumhydroxylammoniumplatincyanür, $PtCy_2 . NH_4Cy . NH_4OCy + 3\frac{1}{2}H_2O$, gelbe Prismen mit zeisiggrünem Reflex in der Richtung der Hauptaxe, schon bei längerem Aufbewahren sich zersetzend. Lithiumhydroxylammoniumplatincyanür, $PtCy . LiCy . NH_4OCy + 3H_2O$, purpurrothe, hygroskopische Prismen mit grünem Reflex, bei 120° wasserfrei werdend. Die letzten beiden Salze sind durch Krystallisirenlassen der in äquivalenten Mengen vermischten Lösungen der Componenten dargestellt worden. Pinner.

Ueber Condensationsprodukte der Aldehyde und ihrer Derivate von Ad. Lieben und S. Zeisel, I. Abhandlung, Crotonaldehyd und seine Derivate (*Monatsh. f. Chemie* 1, 818—840, vergl. *diese Berichte* XII, 570). Der zu den Versuchen verwendete Crotonaldehyd wurde dargestellt, indem 1 Volum einer concentrirten Natriumacetatlösung mit ca. 10 Volumen Aldehyd in geschlossenen Gefässen 24 Stunden auf 100° erhitzt und das Produkt fraktionirt

wurde. Der Crotonaldehyd löst sich unter Erwärmen in concentrirter Natriumbisulfitlösung auf und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Aus dieser Verbindung lässt sich aber der Crotonaldehyd durch Sodalösung nicht wieder gewinnen. Für dieses Verhalten, welches auch das Acroleïn zeigt, wird weitere Untersuchung vorbehalten. Der Crotonaldehyd verbindet sich ferner leicht mit 2 Atomen Brom zu einer schweren, nicht destillirbaren und bei 35° noch nicht erstarrenden Flüssigkeit, die beim Stehen sich dunkel färbt und Bromwasserstoff abspaltet und die mit Natriumbisulfit sich leicht verbindet. Interessant ist die Reduction des Crotonaldehyds, die dem Verfasser auf folgendem Wege gelungen ist: 1 Theil (je 25 g) Crotonaldehyd wird in 15 Theilen 50procentiger Essigsäure gelöst und mit 3 Theilen feiner Eisenfeile versetzt, darauf unter häufigem Schütteln das Gemenge 8 Tage stehen gelassen, schliesslich einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt und destillirt. Es geht zuerst ein sehr leicht flüchtiges Oel über, welches zum Theil in dem wässrigen Destillat sich löst und aus demselben durch wiederholte Destillation gewonnen werden kann. Das Oel wird darauf aus dem Wasserbade destillirt, bei welcher Temperatur nur ein Theil übergeht, der Rückstand mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, der ungelöste Theil abgehoben, mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, destillirt und durch wiederholte Destillation und Pottaschezusatz aus der wässrigen Lösung gewonnen. Der aus dem Wasserbade abdestillirende Theil des Oels ist Normalbutyraldehyd (Siedep. 55—58°). Der höher siedende Theil kocht bei 117—117.5°, ist jedoch ein Gemenge von Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol. Aus diesem Gemenge kann der Butylalkohol leicht in reinem Zustande gewonnen werden, indem man zu der Flüssigkeit Brom bis zur Gelbfärbung setzt und den leicht siedenden Antheil im Vacuum abdestillirt (unter 50 mm Druck bei 56°), oder indem man das Bromadditionsprodukt mit der 20fachen Menge Wasser 30 Stunden lang am Rückflusskühler kocht (dadurch das Bromid in nicht flüchtiges Butenylglycerin überführt) und den Butylalkohol durch Destillation trennt. Die Reindarstellung des Crotonylalkohols aus dem Gemenge gelingt viel schwieriger. Das Bromadditionsprodukt, aus welchem im Vacuum (50 mm) der Butylalkohol abdestillirt ist, geht unter demselben Druck bei 120—130° über, zersetzt sich aber dabei zum grössten Theil in C_4H_7BrO. Es wird deshalb das unreine, nach dem Abdestilliren des Butylalkohols im Vacuum als Rückstand bleibende Bromid mit 40 Theilen Wasser übergossen und mit 1 proc. Natriumamalgam behandelt. Das gewonnene und durch wiederholte Destillation gereinigte bromfreie Oel ist nahezu reiner Crotonylalkohol (mit ca. 10 pCt. Butylalkohol). Es siedet bei 117.5—120°, besitzt einen, dem Allylalkohol ähnlichen, aber nicht stechenden Geruch und verbindet sich begierig mit Brom.

Mit Jodwasserstoffgas, ebenso mit Jod und Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, liefert das Gemenge von Butyl- und Crotonylalkohol ein Gemenge von normalem und secundärem Butyljodür, wie durch die V. Meyer'sche Nitrolsäurereaktion nachgewiesen wurde. Es wird also durch Jodwasserstoffsäure der Crotonylalkohol in secundäres Butyljodür übergeführt. Kocht man das Bromadditionsprodukt mit vielem Wasser, so entsteht aus dem Crotonylalkoholbromid Butenylglycerin, $C_4H_{10}O_3$. Man destillirt den beigemengten Butylalkohol ab, setzt zum Rückstand, um die entstandene Bromwasserstoffsäure zu entfernen, überschüssiges Bleioxyd, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und zieht den rückbleibenden Syrup mit absolutem Weingeist aus. Die alkoholische Lösung hinterlässt das Butenylglycerin als eine sehr dicke, rein süss schmeckende Flüssigkeit, die unter dem Druck von 27 mm unter sehr geringer Zersetzung bei 172—175° siedet und in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einer glasartigen Masse erstarrt. Durch 20stündiges Erhitzen mit 6—7 Theilen Essigsäureanhydrid auf 150° geht dieses Glycerin in das Triacetin, $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$, über, welches (bei 740.2 mm Bar.) bei 261.8° (corr.), bei 27 mm Druck bei 153—155° destillirt und eine farblose, etwasdickliche, schwach und angenehm riechende Flüssigkeit darstellt. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure, aus welcher es in der Kälte schon Jod abscheidet, auf 100° erhitzt, geht dieses Glycerin in secundäres Butyljodür über, mit Jod und Phosphor schwach erwärmt liefert es Crotonyljodür, C_4H_7J, welches bei 131—133° siedet und mit Quecksilber eine sehr leicht zersetzliche Verbindung eingeht, endlich nach der Methode von Tollens mit Oxalsäure auf 255° erhitzt, scheint es Crotonylalkohol zu liefern.

Pinner.

Reduction des Crotonchlorals (Butylchlorals) von Ad. Lieben und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chemie* 1, 840). Das Butylchloral lässt sich nach derselben Methode reduciren wie der Crotonaldehyd und liefert auch als Hauptprodukte dieselben drei Verbindungen: Butyraldehyd, Butylalkohol und Crotonylalkohol. Pinner.

Ueber die Darstellung des Crotonaldehyds von Newburg (*Compt. rend.* 92, 196). Verfasser giebt eine genaue Beschreibung der Methode von Wurtz, aus Aldehyd Crotonaldehyd darzustellen, durch welche eine Ausbeute von 10—12 pCt. erzielt werden soll. 2 Theile Salzsäure (Concentration ist nicht angegeben) 1 Theil Wasser und 1 Theil Paraldehyd werden 4—5 Tage bei ca. 25° zusammen stehen gelassen, von Zeit zu Zeit eine Probe mit Soda neutralisirt und wenn das sich abscheidende Harz eine dicke ölige, nicht krystallinische Masse bildet, die Gesammtmasse mit Sodalösung neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdampft, der Rückstand bei 20 mm Druck destillirt und die von 85—120° übergehende

Fraktion (Aldol) unter gewöhnlichem Druck auf 150° erhitzt, wobei das Aldol in Wasser und Crotonaldehyd zerfällt. Planer.

Untersuchungen über die ungesättigten Säuren v. Rud. Fittig, Vierter Theil, (*Ann. Chem.* 206, 1—68). In Fortsetzung der ausgedehnten Untersuchungen über die ungesättigten Säuren, welche Fittig in Gemeinschaft mit einer Anzahl seiner Schüler ausführt, werden jetzt folgende Resultate mitgetheilt.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Citra- und Mesaconsäure (S. 1—24) von Paul Krusemark. Als Ausgangsmaterial wurden die Bromadditionsprodukte der beiden Säuren gewählt. Die Additionsprodukte wurden aus 4 Theilen Säure, 5 Theilen Brom und 4 — 5 Theilen Wasser hergestellt. Bei der Citraconsäure erfolgte die Vereinigung rasch und bei gewöhnlicher Temperatur, bei der Mesaconsäure musste das Gemisch in geschlossenen Röhren auf 60—70° erwärmt werden. Die Citradibrombrenzweinsäure schmilzt, anscheinend ohne Zersetzung, bei 150°, die Mesadibrombrenzweinsäure schmilzt, je nachdem man die Temperatur des Bades langsam oder schnell steigen lässt, unter Zersetzung und Gasentwickelung bei 193—194° oder bei höherer Temperatur bis 204°. Beim Erwärmen der *Citradibrombrenzweinsäure mit* 2 Molekülen Natriumcarbonat (90 g Säure in 1 L Wasser gelöst, dazu 66 g Na_2CO_3) beginnt, nachdem die erste Kohlensäureentwickelung beendet ist, bei 60° energisch sich Kohlensäure zu entwickeln was erst, wenn die Flüssigkeit ins Sieden kommt, aufhört. Als Zersetzungsprodukte treten auf Propionaldehyd (Siedep. 48—49°), Brommethacrylsäure und Bromwasserstoffsäure, so dass zwei Arten von Zersetzungen nebeneinander verlaufen: 1) $C_5H_6Br_2O_4 = C_4H_5BrO_2 + HBr + CO_2$ und 2) $C_5H_6Br_2O_4 + H_2O = C_3H_6O + 2HBr + 2CO_2$. Zur Gewinnung der entstandenen Verbindungen wurde die alkalische Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand mit Salzsäure angesäuert. Dabei erstarrt die Flüssigkeit durch Abscheidung der Brommethacrylsäure zu einem Brei. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 63—64° gefunden, das Kalksalz ist $(C_4H_4BrO_2)_2Ca + 3H_2O$ zusammengesetzt und ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Die Citradibrombrenzweinsäure wird auch beim Kochen ihrer wässrigen Lösung (1 Theil Säure: 5 Theilen Wasser) leicht zersetzt und liefert dabei genau dieselben Produkte.

Die Mesadibrombrenzweinsäure zeigte bei der Zersetzung in alkalischer Lösung (2 Moleküle Na_2CO_3) genau dieselben Erscheinungen wie die isomere Säure. Als Zersetzungsprodukte traten hierbei auf Propionaldehyd, Brommethacrylsäure und Isobrommethacrylsäure. Die beiden gebromten Methacrylsäuren konnten durch ihre Kalksalze leicht getrennt werden, da das Salz der Isosäure sich als viel leichter löslich erwies. (100 Theile Wasser von

11° lösen brommethacrylsaures Calcium 5.37 Theile, isobrommethacrylsaures Salz bei 11° 44.97 Theile.) Das isobrommethacrylsaure Calcium enthält $2H_2O$, die freie Säure krystallisirt aus Wasser, worin sie viel leichter löslich ist als die isomere Säure, in grossen glänzenden Blättern, schmilzt bei 65—66° und bildet leicht übersättigte Lösungen. Beide Säuren, $C_4H_5BrO_2$, liefern bei der Reduktion mit Natriumamalgam Isobuttersäure, nur wird die zweite Säure weit langsamer und nur beim Erwärmen reducirt. Das Auftreten des Propionaldehyds bei der Zersetzung der gebromten Brenzweinsäuren ist nicht Folge einer secundären Reaktion, da weder die Brom- noch die Isobrommethacrylsäure unter den gegebenen Bedingungen sich weiter zersetzen. Kocht man die Mesadibrombrenzweinsäure mit Wasser, so entsteht neben wenig Kohlensäure Propionaldehyd und eine Verbindung $C_5H_3BrO_3$, welche sich als identisch mit dem von Kekulé zuerst dargestellten Bromcitraconsäureanhydrid erwies. Dasselbe schmilzt bei 99—100° und ist auch identisch mit dem durch Einwirkung von Brom auf Brenzweinsäure entstehenden Produkt, dessen Schmelzpunkt von Bourgoin = 104—105° angegeben worden ist. Das durch Erwärmen mit Baryumcarbonat aus dem Anhydrid entstehende Baryumsalz, $C_5H_3BrO_4Ba + H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln. Durch Kochen des Anhydrids mit Natriumcarbonat wird keine Zersetzung in Brommethacrylsäure bewirkt, es entsteht lediglich bromcitraconsaures Salz, das in das Calciumsalz umgesetzt wurde. Das Calciumsalz, $C_5H_3BrO_4Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet harte farblose Krystalle. Aus den gewonnenen Resultaten wird der Schluss gezogen, dass Citradibrombrenzweinsäure, $CH_3 . CH(CO_2H) . CBr_2 . CO_2H$, und Mesadibrombrenzweinsäure, $CH_3 . CBr(CO_2H) . CHBr . CO_2H$, constituirt sei, es kann daher aus beiden Säuren Brommethacrylsäure, $CH_3.C<^{CO_2H}_{CHBr}$, entstehen, aus der zweiten jedoch auch Isobrommethacrylsäure, $CH_3 . C<^{CO_2H}_{CH_2Br} = CH_2Br . C<^{CO_2H}_{CH_2}$. Die Bildung von Propionaldehyd wird in der Weise erklärt, dass sich zunächst durch Bromwasserstoff- und Kohlensäureabspaltung die Atomcomplexe $CH_3 . CH . C$ und $CH_3 . C . CH$ bilden, die im Momente des Freiwerdens die Elemente des Wassers aufnehmen und möglicher Weise (nach Erlenmeyer's Annahme) durch gleichzeitige Umlagerung in die gesättigte Verbindung $CH_3 . CH_2 . CHO$ übergehen. Pinner.

B. Ueber Atrolactinsäure, Phenylmilchsäure und Atroglycerinsäure (S. 24—34) v. Herm. Kast. Ein vergleichendes Studium der Atrolactinsäure und der Phenylmilchsäure hat ergeben, dass die beiden Säuren isomer, nicht identisch sind. Die Darstellung der Atrolactinsäure, $C_9H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, geschieht in der Weise, dass man gepulverte Atropasäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-

säure 24 Stunden stehen lässt und die entstandene Krystallmasse mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumcarbonat kurze Zeit kocht. Die mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure wird mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagung des Aethers aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet leicht übersättigte Lösungen und krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln ($a:b:c = 0.7253:1:0.5708$, beobachtete Formen: P, $\infty\overline{P}_2$, $\infty\breve{P}\infty$, zuweilen ∞P und $\infty\overline{\overline{P}}\infty$, tafelartig ausgebildet nach $\infty\breve{P}\infty$, Ebene der optischen Axen $\infty\overline{\overline{P}}\infty$ Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach 0P, deutlich nach $\infty\breve{P}\infty$). Die Phenylmilchsäure, $C_9H_{10}O_3$, krystallisirt wasserfrei in farblosen, glänzenden Nadeln, ihr Baryumsalz, $(C_9H_9O_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und wird erst bei 155—160° unter einiger Zersetzung wasserfrei, ihr Zinksalz, $(C_9H_9O_3)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein sehr schwer in Wasser lösliches Krystallpulver. Beim Kochen der Phenylmilchsäure mit Barytwasser entsteht zimmtsaurer Baryt, die Atrolactinsäure erleidet unter denselben Bedingungen keine Veränderung. Den drei isomeren Säuren, $C_9H_{10}O_3$, wird die Constitution zugeschrieben: $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$ Phenylmilchsäure, $C_6H_5.CH<^{CH_2OH}_{CO_2H}$ Tropasäure und $C_6H_5.C(OH)<^{CH_3}_{CO_2H}$ Atrolactinsäure. — Durch bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure wird die Atrolactinsäure leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Brombydratropasäure zurückverwandelt. In analoger Weise Jodhydratropasäure darzustellen gelingt nicht. Es wird Jod frei und schwarze, nicht erstarrende Oeltropfen scheiden sich ab. — Die Dibrombydratropasäure, das Bromadditionsprodukt der Atropasäure, wird beim Kochen mit Natronlauge und mit Natriumcarbonat in zweierlei Weise zersetzt. Bei Anwendung nicht überschüssigen Alkalis (3 Moleküle auf 1 Molekül Säure) entsteht hauptsächlich Acetophenon und Kohlensäure, dagegen bei Anwendung überschüssigen Alkalis hauptsächlich Atroglycerinsäure, $C_9H_{10}O_4$. Zu ihrer Darstellung wird am besten die Säure mit etwas mehr als der doppelten Menge Natriumcarbonat und 10 Theilen Wasser 24 Stunden lang stehen gelassen, durch Destillation im Dampfstrom die geringe Menge gebildeten Acetophenons verjagt, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und die nach Verjagung des Aethers zurückbleibende Säure aus Wasser umkrystallisirt. Sie scheidet sich in kleinen Warzen aus, ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und schmilzt bei 146°. Das Kalksalz, $(C_9H_9O_4)_2Ca$, bildet harte, rosettenartige Krystalldrusen, das Baryumsalz, $(C_9H_9O_4)_2Ba$, glänzende Blättchen. Die isomere Phenylglycerinsäure lässt sich auf analogem Wege aus der Dibromhydro-

zimmtsäure nicht gewinnen, sowohl durch überschüssiges, wie durch nicht überschüssiges Alkali entsteht Bromstyrol.

C. Ueber die Isatropasäure (S. 34—68) v. Rud. Fittig. Die Umwandlung der Atropasäure in Isatropasäure (vergl. *Ann.* 195, 148) kann sowohl durch Erhitzen der ersteren für sich, als auch mit Wasser ausgeführt werden. Jedoch ist nach letzterer Methode ein 24stündiges Erhitzen erforderlich, um 10 g vollständig umzuwandeln, und die Flüssigkeit stösst in Folge der ausgeschiedenen Isatropasäure sehr stark. Beim Erhitzen der Atropasäure für sich entsteht je nach der Höhe der angewendeten Temperatur ein mehr oder minder tief gefärbtes Produkt. In jedem Falle jedoch entstehen zwei Isomere, α- und β-Isatropasäure (die α-Säure stets in weit grösserer Menge), die durch Umkrystallisiren aus mit seinem halben Volum Wasser verdünntem Eisessig von einander getrennt werden können. Um die α-Säure zu gewinnen, erhitzt man langsam die Atropasäure in verschlossenen Kochflaschen auf 140°, dann allmählich auf 160°, lässt nach 24—36 Stunden erkalten, erwärmt die Masse mit wenig Eisessig oder Alkohol gelinde und giesst nach dem Erkalten die stark gefärbte Flüssigkeit ab. Die rückständige, fast farblose Krystallmasse wird umkrystallisirt, wobei die β-Säure in der Mutterlauge bleibt. Die α-**Isatropasäure**, $C_{18}H_{16}O_4$, scheidet sich in Krusten oder Warzen ab, schmilzt bei 237—237.5° und ist sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist und Eisessig löslich. Das **Kalksalz**, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 2H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zum Ammoniumsalz der Säure allmählich als undeutlich krystallinischer Niederschlag aus und ist in Wasser kaum löslich, das **Baryumsalz**, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, aus der Säure und Baryumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in Krusten aus und ist dann auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Der **Aethyläther**, $C_{18}H_{14}O_4 . (C_2H_5)_2$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, bleibt als zäher Syrup nach dem Verdunsten des Alkohols zurück, wird durch Waschen mit Soda fest und krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, weissen, bei 180—181° schmelzenden Krystallen. Die β-**Isatropasäure** krystallisirt entweder gemischt mit der α-Säure und ist dann von derselben nicht zu trennen, oder in wasserhellen, zwischen den Krusten der α-Säure eingelagerten Krystallen, die mechanisch getrennt werden müssen. Sie krystallisirt entweder in dicken, glänzenden, vierseitigen Tafeln, oder mit 1 Molekül Essigsäure in harten Drusen von glänzenden, anscheinend octaëdrischen Krystallen, die allmählich verwittern. Aus Wasser krystallisirt sie in kleinen, glänzenden, quadratischen Krystallen. Sie schmilzt bei 206°, färbt sich bei längerem Erhitzen auf 220—225° braun, wird schliesslich fest und geht dabei in die α-Säure über. Ihr **Kalksalz**, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3H_2O$, scheidet sich langsam in kurzen,

dicken, glänzenden, sternförmig gruppirten Prismen aus, ihr Baryumsalz scheidet sich beim Kochen des mit Chlorbaryum versetzten Ammoniumsalzes als schwerer, aus kleinen, glänzenden Prismen bestehender Niederschlag aus. Der Aethyläther konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Bei der Oxydation liefern α- und β-Säure in gleicher Weise Kohlensäure, Anthrachinon und Orthobenzoylbenzoësäure, $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass in die noch warme eisessigsaure Lösung von 1 Theil Isatropasäure 4 Theile Chromsäure allmählich eingetragen, der Eisessig zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, eine kleine Menge sich abscheidender, grüner, klebriger Masse getrennt und das Filtrat mit Aether ausgezogen wurde. Die grüne Masse wurde mit Soda ausgekocht und aus dem Rückstand durch Salzsäure das Chromoxyd entfernt. Es blieb Anthrachinon zurück. Die ätherische Lösung wurde verdampft, das zurückbleibende Oel in das Kalksalz verwandelt, dieses bis zur Bildung einer Haut verdunstet, dann mit dem doppelten Volum absolutem Weingeist versetzt, nach 12 Stunden filtrirt und das Filtrat nach Entfernung des Weingeistes mit Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich die Benzoylbenzoësäure als allmählich erstarrender Syrup aus. Sie wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 127—128°. — Erhitzt man die α-Isatropasäure über ihren Schmelzpunkt, so tritt ziemlich stürmische Gasentwickelung ein und es destillirt eine dicke Flüssigkeit über, welche aus einem Kohlenwasserstoff, Atronol, einer einbasischen Säure, Atronsäure, aus α- und β-Isatropasäure und einer nicht isolirten Säure besteht. Das Destillat wird mit Sodalösung erwärmt, nach dem Erkalten das Atronol in Aether aufgenommen, die alkalische Flüssigkeit etwas verdampft, mit Salzsäure angesäuert, der dicke, weisse Niederschlag, der schnell zu einer harten, aber klebrigen Masse zusammenballt, durch Zerreiben mit Wasser gewaschen, mit 30—40 Theilen Wasser übergossen und unter vorsichtigem Zusatz von Ammoniak gelöst. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung wird durch Chlorcalcium das in kaltem Wasser fast unlösliche atronsaure Calcium gefällt. Das Filtrat wird 5 Minuten gekocht und dadurch β-isatropasaurer Kalk gefällt, während das Salz der α-Säure durch die Gegenwart eines anderen Kalksalzes in Lösung gehalten wird. Die α-Säure kann durch Salzsäure gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt werden. — Die Atronsäure, $C_{17}H_{14}O_2$, fällt bei der Zersetzung ihres Kalksalzes als weisses, amorphes Pulver und krystallisirt aus Weingeist oder Eisessig in wasserhellen, durchsichtigen, dicken Prismen, die bei 164° schmelzen. Das Kalksalz, $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ca + 6H_2O$, krystallisirt aus kochendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in glänzenden Nadeln, das Baryumsalz, $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ba + 4H_2O$, ist in heissem Wasser leichter löslich. Die Entstehung der Atronsäure

nimmt Fittig nach der Gleichung $C_{18}H_{16}O_4 = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O + CO$ an. — Das Atronol, $C_{16}H_{14}$, ist ein farbloses Oel von schwachem, angenehmem Geruch, siedet bei 325—326° und wird bei — 18° zähe, aber nicht krystallinisch. Mit Salpetersäure giebt es eine ölige Nitroverbindung. Mit 2—3 Theilen Schwefelsäure auf höchstens 50° erwärmt geht es in eine Sulfosäure, $C_{16}H_{13}SO_3H$, über, die, durch das sehr schwer lösliche Baryumsalz gereinigt, farblose, bei 130—131° schmelzende, sehr leicht lösliche Nadeln bildet. Das Baryumsalz, $(C_{16}H_{13}SO_3)_2Ba$, ist in kaltem Wasser äusserst wenig löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in silberglänzenden Blättchen. Das Kalksalz, $(C_{16}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$, ist leichter löslich. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Atronol Orthobenzoylbenzoësäure. — Durch Schwefelsäure wird die α- und β-Isatropasäure in gleicher Weise zersetzt, und zwar verläuft die Reaktion anders unter 50° als in höherer Temperatur. Erwärmt man die Säure mit 8—10 Theilen Schwefelsäure auf 40—45°, bis die Gasentwickelung (CO) aufgehört hat, giesst in Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und dampft auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich eine Säure $C_{17}H_{14}O_2$, Isatronsäure, in Krusten ab. Durch Lösen in Soda, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt, bildet sie perlmutterglänzende, bei 156—157° schmelzende Blättchen und ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether und Essigsäure. Bei der Reaktion entsteht wahrscheinlich nicht direkt die Isatronsäure, sondern ihre Sulfosäure, die beim Abdampfen mit Wasser sich zerlegt. Das Calciumsalz, $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ca$, ist auch in kochendem Wasser sehr wenig löslich, das Baryumsalz, $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ba + 6H_2O$, ist ein amorpher Niederschlag, der aus kochendem Wasser in kleinen, dicken Prismen krystallisirt. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Isatronsäure in Kohlensäure und einen, wie es scheint, mit Atronol identischen Kohlenwasserstoff. — Lässt man bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Isatropasäure nach dem Aufhören der Gasentwickelung bei 40—45° die Temperatur langsam auf 90° steigen, so entwickelt sich von Neuem Gas. Giesst man nach Beendigung der zweiten Gasentwickelung die Masse in Wasser, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der in verdünnter Soda gelöst und sofort, da die Lösung sich bald zersetzt, in Salzsäure hineinfiltrirt wird. Diese Verbindung, Atronylensulfosäure, $C_{16}H_{11}SO_3H$, krystallisirt aus 50 procentiger Essigsäure in grossen, wasserhellen, stark glänzenden Prismen, ist fast unlöslich auch in kochendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, backt bei 230° zusammen, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 258° und wird durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure auf 150° nicht zersetzt. In Soda und Barytwasser löst sie sich leicht auf, und im Dunkeln hält

sich die Lösung unzersetzt, aber am Licht trübt sie sich sehr schnell und scheidet einen weissen, amorphen Niederschlag ab, der aus kochendem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt, die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}SO_2$, Atroninsulfon, besitzt und bei 193° schmilzt. Schliesslich bespricht Fittig die aus den erwähnten Zersetzungen ableitbaren, möglichen Constitutionsformeln der Isatropasäure und ihrer Zersetzungsprodukte. Pinner.

Ueber die β-Dipropyl- und β-Diäthyläthylenmilchsäure und über die Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols mit übermangansaurem Kalium von A. Schirokoff (*Journ. pr. Chemie, N. F.* 28, 196). M. u. A. Saytzeff haben das Allyldimethylcarbinol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu Oxyvaleriansäure oder β-Oxyisopropylessigsäure oxydirt (*Ann.* 185, 151). Eine bessere Ausbeute, statt 25 pCt. 38—42 pCt., hat der Verfasser mit fünfprocentiger Kaliumpermanganatlösung erzielt. Als Nebenprodukte treten Aceton, Ameisensäure und Oxalsäure auf. Mit demselben Oxydationsmittel wurde Allyldipropylcarbinol in **β-Dipropyläthylenmilchsäure**, $C_9H_{18}O_3$, übergeführt, eine dicke, syrupartige Flüssigkeit. Gleichzeitig entstehen Butyron, Kohlensäure und Oxalsäure. Allyldiäthylcarbinol liefert bei der Oxydation ausser Diäthylketon, Kohlensäure und Oxalsäure die **β-Diäthyläthylenmilchsäure**, $C_7H_{14}O_3$. Sie krystallisirt beim Verdunsten einer ätherischen Lösung in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei 38—39° schmelzen. Die Untersuchung des Oxydationsproduktes, des Diallylcarbinols, ist auch jetzt noch nicht abgeschlossen. Vergl. *diese Berichte* XII, 2374. Schotten.

Isobutyryl- und Butyrylameisensäure von E. Moritz (*Chem. soc.* 1881, I, 13). Die beiden neuen Homologen der Brenztraubensäure sind auf dieselbe Weise dargestellt worden, wie die von Claisen und Moritz (*diese Berichte* XIII, 2121) beschriebene Propionylameisensäure. Wird das durch Erwärmen von Cyansilber und Isobutyrylchlorid gewonnene, bei 117—120° siedende Isobutyrylcyanid oder das gleichzeitig in noch grösserer Menge entstehende Diisobutyryldicyanid, Siedepunkt 226—228°, mit Salzsäure erwärmt, das Reaktionsprodukt mit Aether extrahirt und der Destillation in vacuo unterworfen, so geht unter einem Druck von 45 mm bei 68° Isobuttersäure über, dann von 85—95° eine Säure, die rectificirt unter dem angegebenen Druck constant bei 92—93° siedet, sich aber trotzdem bei der Analyse als ein Gemisch von Isobuttersäure und der Ketonsäure erweist. Behandelt man das Isobutyrylcyanid mit kalter Salzsäure, so bildet sich das Amid der Isobutyrylameisensäure, Schmelzpunkt 125 bis 126°. Bei der gleichen Behandlung des Dicyanids und nachherigem Eingiessen in kaltes Wasser entstehen zwei krystallisirte, stickstoffhaltige Körper, die aber nicht näher untersucht werden konnten. Der

eine, Schmelzpunkt 188°, löst sich in Natriumcarbonat, der andere, Schmelzpunkt 208°, in Aetznatron. Das normale Butyrylcyanid siedet bei 133—137°, das Dibutyryldicyanid bei 232—235°. Die daraus gewonnene Butyrylameisensäure siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 180—185°; sie besitzt einen charakteristischen Geruch; nach kurzer Zeit zersetzt sie sich unter Bildung von Buttersäure. Das Amid schmilzt bei 105—106°. Schotten.

Ueber die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzcatechin und die Constitutionsformel des Benzols v. L. Barth (*Monatsh. f. Chem.* 1, 869). In diesen Berichten (XII, 514) hat Hr. Gruber mitgetheilt, dass durch anhaltende Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure eine Säure $C_4H_4O_7$, Carboxytartronsäure, entstehe, die er durch ihr schwer lösliches saures Natriumsalz $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ isoliren konnte und die in freiem Zustande äusserst leicht in Kohlensäure und Tartronsäure zerfällt. Hr. Barth hat jetzt nach derselben Methode aus Brenzcatechin (durch dreistündiges Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische und durch Eis gekühlte Lösung des Brenzcatechins (8 g), Schütteln des Aethers mit Eiswasser und Versetzen der filtrirten Lösung mit Soda) dieselbe Carboxytartronsäure gewonnen. Die Ausbeute betrug 40 bis 56 pCt. des verwendeten Brenzcatechins an Natronsalz. Durch tagelanges Trocknen bei 80—90° gelingt es, aus dem Salz von den drei Molekülen Wasser zwei Moleküle zu entfernen, das dritte geht erst unter Zersetzung und Umwandlung des Salzes in tartronsaures Salz fort. Es ist auch Hrn. Barth gelungen, das Baryumsalz der Säure darzustellen, indem er das in eiskaltem Wasser suspendirte Natronsalz vorsichtig mit verdünnter Salzsäure bis zur völligen Lösung versetzte und Barytwasser hinzufügte. Es entstand ein weisser voluminöser Niederschlag, der, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $(C_4HO_7)_2Ba_3 + 3H_2O$ zeigte. Das Barytsalz wird bei 215—220° wasserfrei. Das saure Natronsalz löst sich bei Zimmertemperatur allmählich in Natronlauge auf, erleidet aber hierbei schon Zersetzung.

Da in der durch Abbau des Benzolkerns entstandenen Carboxytartronsäure mit 1 C die drei anderen C verbunden sind, so hält es Barth für sehr wahrscheinlich, dass im Benzol selbst mit jedem Kohlenstoffatom drei andere Kohlenstoffatome verbunden sind, dass demnach keine alternirend einfachen und doppelten Bindungen im Benzol vorhanden sind und dass vorläufig die von Ladenburg vertheidigte Prismenformel als die mit den Thatsachen am meisten in Einklang stehende zu betrachten sei. Zu demselben Resultat ist bekanntlich J. Thomsen durch die Bestimmung der Verbrennungswärme des Benzols gekommen (*diese Berichte* XIII, 1808). Schliesslich wird bemerkt, dass bei der Behandlung von Phenol und Pyrogallol mit sal-

petriger Säure unter denselben Bedingungen wie beim Brenzcatechin keine Carboxytartronsäure beobachtet werden konnte. Pinner.

Ueber graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen von Rudolf Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 1, 908—918). In der keinen Auszug gestattenden, rein speculativen Abhandlung versucht Verfasser die Constitution einer grossen Reihe von Kohlenwasserstoffen (Naphtalin, Anthracen, Phenanthren u. s. w.) auf der Basis der Prismenformel des Benzols graphisch wiederzugeben. Pinner.

Ueber die Synthese der aromatischen Aldehyde mittelst Chromylchlorid von E. Paterno und S. Scichilone (*Gazz. chim.* XI, 53—55). A. Etard hatte durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol in Schwefelkohlenstofflösung einen bei 80° schmelzenden Körper erhalten, welchen er als Hydrat des Cuminaldehyds betrachtete. (*Compt. rend.* 87, 989). Nachdem die Verfasser sich vielfach vergeblich bemüht hatten, diesen für ihre Untersuchungen über die Cymole interessanten Körper darzustellen, hat jetzt Etard mitgetheilt, dass er durch Oxydation von Cymol mit Chromylchlorid den gewöhnlichen Cuminaldehyd und zwar aus 150 g Cymol, 140 g des Aldehyds erhalten habe (*diese Berichte* XIII, 929). Hieraus schliesst er, dass Chromylchlorid im Stande ist, die mit dem Benzolrest verbundene Methylgruppe zu COH zu oxydiren und dass dadurch eine bequeme Darstellungsweise der aromatischen Aldehyde gefunden sei. Bei mehrfach modificirter Wiederholung finden nun die Verfasser, dass sich durch die Einwirkung des Chromylchlorids auf das Cymol kein Cuminaldehyd bildet; dass die sich dabei, und zwar in viel geringerer Menge als Etard angiebt, bildende, sich mit Natriumhydrosulfit verbindende Flüssigkeit vor Ueberführung in diese Verbindung nicht bei 223°, sondern von 180—230° siedet, dass sie nur theilweise eine Verbindung mit Natriumhydrosulfit eingeht und aus dieser abgeschieden bei 208—211° siedet. An der Luft oxydirt sich diese Flüssigkeit nicht, wird aber durch Salpetersäure in Toluylsäure verwandelt. Sie ist daher kein Cuminaldehyd, sondern, falls sie die von Etard angegebene Zusammensetzung besitzt, wohl ein Keton. Eine Verantwortlichkeit wollen die Verfasser in Bezug auf ihre Zusammensetzung aber nicht übernehmen, da sie keine Elementaranalyse davon gemacht haben. Mylius.

Ueber die zwei Modificationen der Amidocuminsäure und die Acetylamidocuminsäure von M. Fileti (*Gazz. chim.* XI, 12—20). Paterno und Fileti hatten (*diese Berichte* VII, 81) durch Reduktion der Nitrocuminsäure zwei Amidosäuren, von den Schmelzpunkten 104° und 129° erhalten. Diese Angabe wurde als Irrthum dargestellt durch Lippmann und Lange (*diese Berichte* XIII, 1661, 1876), welche annehmen, dass die bei 104° schmelzende Säure nur durch ein Oel

verunreinigt ist, nach dessen Entfernung sie bei 129° schmilzt. Inzwischen hatte Fileti gefunden, dass sein ursprünglich bei 104° schmelzendes Präparat, indem die Krystalle matt und undurchsichtig geworden waren, sich in die Säure von 129° Schmelzpunkt verwandelt hatte. Das hier anfangs vorliegende Räthsel hat nun in folgender Weise seine Lösung gefunden. Beide Säuren sind Modificationen desselben chemischen Körpers und können in einander durch Krystallisation übergeführt werden, nur gelingt es nicht immer, die Modification von 104° Schmelzpunkt als die minder stabile zu erzeugen. Um letztere erhalten zu können, muss man eine kleine Menge reine Amidocuminsäure, etwa 0.4 g, in 20 g Wasser, welches am Rückflusskühler kochend erhalten wird, vollständig lösen und in der Ruhe erkalten lassen. Dadurch wird die Lösung milchig trübe, indem die Säure sich in Oelform ausscheidet. Wartet man bis zum folgenden Tag, so findet man entweder nur Krystalle vom Schmelzpunkt 129° oder mit diesen sehr zarte, biegsame, lange, durchsichtige, um einen Punkt gruppirte Tafeln von Schmelzpunkt 104°, oder endlich nur die letzteren und einige Oeltröpfchen. Wenn die zarten Blättchen sich gebildet haben, dann muss man sie, ohne sie zu drücken, mit einem Glasstab zum Absaugen auf Filtrirpapier legen, da sie sich durch Druck unter Trübwerden leicht in die bei 129° schmelzende Form umwandeln. Sollten einmal am zweiten Tage sich keine Krystalle gebildet haben, so kann man durch Zufügen eines noch klaren Krystalles von 104° Schmelzpunkt bewirken, dass die sich nun ausscheidenden Krystalle derselben Modification angehören. — Noch besser gelingt die Darstellung, wenn man 0.5 g Säure mit 10 g Wasser im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang auf 110° erhitzt und nach dem Erkalten 24 Stunden unberührt lässt. Sicher aber erhält man diese Form der Säure nicht, vielmehr muss man den Versuch oftmals wiederholen ehe er einmal gelingt. — Die bei 104° schmelzende Säure ist sehr unbeständig. Sie geht nach kurzer Zeit freiwillig unter Aenderung der Krystallform in die bei 129° schmelzende über. Diese Umwandlung vollzieht sich sehr rasch durch Druck mit einem harten Körper und theilt sich schnell fortschreitend dem ganzen Krystalle mit, wenn sie einmal an einem Punkte begonnen hat, so dass man sie leicht unter dem Mikroskop beobachten kann. — Bezüglich der Nitrocuminsäure wird noch mitgetheilt, dass dieselbe sich durch Lösen von 100 g Cuminsäure in 400 g rauchender Salpetersäure dargestellt, auf Zusatz von Wasser im Verlauf von 12 Stunden in grossen, gelben, sehr zarten Krystallen ausscheidet, welche in hohem Grade phosphoresciren, wenn sie gedrückt oder gerieben werden. Ihr Pulver und die aus Benzol krystallisirte Säure besitzt diese Eigenschaft nicht. Bei Gelegenheit der anfänglich vergeblichen Versuche, die Amidocuminsäure von 104° Schmelzpunkt zu erhalten, ist auch die Acetylami-

documinsäure dargestellt worden. Dieselbe ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, ausser in Alkohol, welcher bei 20.5° ungefähr 0.9 pCt. derselben löst. Sie bildet bei 248—250° schmelzende feine Nadeln. Mylius.

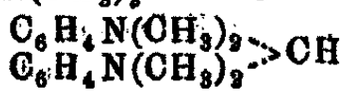
Notiz über Mononitropyrogallol von L. Barth (*Monatshefte f. Chem.* 1, 882). Leitet man in eine mit Eis gekühlte Lösung von 20—30 g Pyrogallol in 250—350 ccm Aether salpetrige Säure, bis vorgeschlagenes Barytwasser deutliche Trübung zu zeigen beginnt, schüttelt dann die dunkelbraun gewordene Lösung mit eiskaltem Wasser, lässt die abgehobene ätherische Lösung verdunsten, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, bis dasselbe gelb gefärbt abläuft, so bleibt Nitropyrogallol ungelöst, welches aus heissem Wasser in langen, dünnen, bräunlichgelben, rhombischen Nadeln krystallisirt, die Zusammensetzung $C_6H_5(NO_2)O_3 + H_2O$ besitzt, sein Krystallwasser schon an der Luft allmählich verliert und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser mit gelber Farbe sich löst. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Alkalien tief gelbroth, auf Zusatz von Kalkwasser tief dunkelroth, durch Eisenchlorid bräunlich grün, durch darauf folgenden Zusatz von Soda röthlich gefärbt. Das Nitropyrogallol wird durch Zinn und Salzsäure zu Amidopyrogallol reducirt, dessen Chlorhydrat, $C_6H_5(NH_2)O_3 . HCl$, jedoch nach Beseitigung des Zinns nur durch Fällen mit Salzsäuregas in reinem Zustande erhalten werden kann. Die wässrige Lösung des Salzes, welche beim Abdampfen sich zersetzt, giebt mit Kalilauge oder Natronlauge eine intensiv blaue, mit Ammoniak eine blaue, beim Schütteln tief dunkelroth werdende Färbung, wodurch die geringsten Mengen der Amidoverbindung nachgewiesen werden können. Pinner.

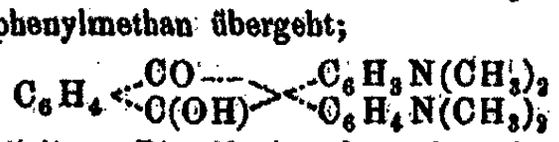
Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen von Otto Fischer (*Ann. Chem.* 206, 83—159). Aus der ausführlichen Untersuchung über Condensationsprodukte aromatischer Basen, von welcher Verfasser bereits eine Anzahl seiner Resultate der Gesellschaft (vergl. *diese Berichte* IX, 1753; X, 952, 958, 959, 1623; XI, 950; XII, 1684, 1693; XIII, 665) mitgetheilt hat, ist nachzutragen: das durch Erhitzen von Benzoësäure mit Dimethylanilin und Phosphorsäureanhydrid auf 180—200° dargestellte Benzoyldimethylanilin (*diese Berichte* IX, 958) wurde mit Natriumamalgam reducirt, aber ein nicht krystallisirendes und bei der Destillation, wie es scheint, sich zersetzendes Produkt (das Destillat wurde nach einiger Zeit grün, später blau) erhalten. Nach derselben Methode wurde Benzoyldimethylorthotoluidin, $C_6H_5 . CO . C_7H_6N(CH_3)_2$, als zwischen 350—360° destillirende und in Ligroïn lösliche, farblose, glänzende, zu Büscheln vereinigte, spiessige, bei 67° schmelzende Krystalle gewonnen. — Dimethylanilinphtaleïn. Das (in *diesen Berichten* IX, 1758) beschriebene grüne Produkt ist ein Gemenge zweier Körper, von denen

der eine farblos, der andere ein grüner Farbstoff ist (vergl. *diese Berichte* XII, 1691). Der farblose Körper ist Dimethylanilinphtaleïn, der gleich zusammengesetzte grüne Körper besitzt ganz andere Constitution. Um das farblose Phtaleïn zu erhalten, ist es trotz der geringen Ausbeute besser, vom Phtalsäureanhydrid und nicht vom Phtalylchlorid auszugehen. 1 Theil (30—40 g) Phtalsäureanhydrid und 2 Theile Dimethylanilin werden nach und nach mit 2 Theilen trockenem Chlorzink, welches frei von dem im käuflichen Salz häufig vorkommenden Zinkcarbonat sein muss, versetzt und einige Stunden unter Umrühren auf 100°, schliesslich 4 Stunden auf 120—125° erhitzt. Die erkaltete Masse wird in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, mit überschüssiger concentrirter Natronlauge gefällt, durch Wasserdampf das unverbundene Dimethylanilin abgetrieben und das Phtaleïn aus Benzol oder Weingeist mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet dicke farblose, glänzende Prismen, ist leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn, ziemlich schwer in Weingeist und Holzgeist, schmilzt bei 190—191° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sein Chlorhydrat färbt sich bei 160° grün. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothvioletter Farbe, bei 150° wird die Lösung braunroth bis schmutzigbraun und durch Wasser wird alsdann ein dunkelgrüner, flockiger Niederschlag erzeugt. Seine Salze sind meist leicht löslich. Das Dichlorhydrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 . 2HCl$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als farbloser, sehr hygroskopischer Niederschlag, der bei 100° unter Abgabe von Salzsäure in das ziemlich schwer lösliche Monochlorhydrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 . HCl$, übergeht. Das Pikrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 . 2C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe, sehr schwer in Wasser lösliche Nädelchen, das Platinsalz, $(C_{24}H_{24}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$, aus dem Monochlorhydrat dargestellt und das saure Salz, $C_{24}H_{24}N_2O_2 . 2HCl . PtCl_4$, sind Niederschläge. Das Jodmethylat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 . 2CH_3J$, durch Erhitzen des Phtaleïns mit Jodmethyl auf 100—110° dargestellt, bildet farblose Nadelgruppen, die sehr leicht in warmem, schwerer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Holzgeist sich lösen und beim Erhitzen auf 185° schmelzen und sich zersetzen. Das Hexanitrophtaleïn des Dimethylanilins, dessen Darstellung aus unreinem Material schon (*diese Ber.* X, 954) angegeben, zersetzt sich bei 230°. Das reine Phtalin (s. das. 952) krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättchen, ist leicht in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Weingeist löslich, schmilzt bei ca. 200°, zersetzt sich in höherer Temperatur und ist sowohl in verdünnten Alkalien wie in Säuren löslich. Mit Barythydrat vermischt und vorsichtig erhitzt geht es in Tetramethyldiamidotriphenylmethan über. — Bei der Darstellung des Phtaleïns aus Phtalylchlorid entsteht dasselbe Tetramethyldiamidotriphenylmethan als Nebenprodukt, welches nach

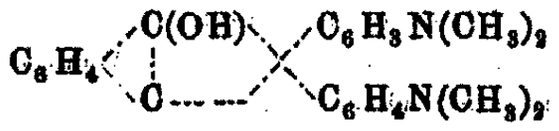
dem Phtalein aus Ligroïn (vgl. *diese Berichte* XII, 1692) auskrystallisirt und Phtalgrün, $C_{24}H_{24}N_2O_2$. Es lässt sich als Monochlorhydrat von dem beigemengten Phtaleïnsalz trennen, indem man das Salzgemenge in Alkohol löst und zur Lösung nicht zu viel Wasser zusetzt, wodurch das Salz der Farbbase niederfällt. Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer in Wasser löslich, bildet mit Chlorzink ein in messinggelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches in Wasser mit lebhaft grüner Farbe sich löst und Seide prachtvoll grün färbt. Die Leukobase, $C_{24}H_{24}N_2O$, lässt sich leicht gewinnen, indem man das Rohprodukt der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dimethylanilin in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub kocht, das Filtrat mit überschüssiger Natronlauge versetzt, mit Benzol ausschüttelt, die Benzollösung eindampft und mit überschüssigem Aether versetzt. Es scheidet sich die Leukobase aus. Sie bildet harte kleine Prismen, schmilzt bei 235—236°, ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in heissem Benzol, Toluol und Chloroform. Durch Oxydationsmittel geht sie in Phtalgrün wieder über. — Den besprochenen Verbindungen werden folgende Constitutionsformeln gegeben:



Dimethylanilinphtaleïn;  , Dimethylanilinphtalin, welches unter Kohlensäureabspaltung in Tetramethyldiamidotriphenylmethan übergeht;



phtalgrüntetramethylirtes Diamidophenyloxanthranol;



Leukophtalgrün = Tetramethyldiamidophenylanthranol.

Als Condensationsprodukte von Alkoholen mit tertiären aromatischen Basen (vergl. *diese Berichte* XI, 951) wird kurz erwähnt das zwischen 330—340° siedende Condensationsprodukt aus Benzylalkohol und Dimethylanilin, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem von Michler und Gradmann (*diese Berichte* X, 2078) dargestellten Dimethylamidodiphenylmethan. Das Condensationsprodukt aus Benzhydrol, das Dimethylamidotriphenylmethan, ist eingehender beschrieben. Sein Platinsalz, $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$, ist schwer in Wasser löslich, sein Jodmethylat bildet farblose, bei 184—185° schmelzende, glänzende Blättchen. Die Condensationsprodukte aus Methylal (*diese Berichte* XII, 1689), aus Chloral (das.), aus Bittermandelöl (X, 1624; XI, 950; XII, 1685), aus Cuminol (XII, 1688; XIII, 786) und Dimethylanilin, aus Bittermandelöl und

Dimethyltoluidinen (XIII, 807), aus Furfurol und Dimethylanilin (XI, 951) sind bereits mitgetheilt. Ueber das aus den beiden letzten Agentien entstehende Produkt, $C_{21}H_{24}N_2O$, ist nachzutragen, dass das Platinsalz, $(C_{21}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$, ein hellgelber, an der Luft roth werdender Niederschlag ist, dass das Pikrat, $C_{21}H_{24}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, in grünlich gelben Nädelchen sich abscheidet, und dass die Base sich direct mit Brom verbindet. Plancr.

Ueber Resorcinfarbstoffe von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. f. Chem.* I, 886—899). Um Aufschluss über die Constitution der Phenolfarbstoffe zu erlangen, haben Verfasser eine Reihe von Untersuchungen begonnen, deren Anfangsglied sie jetzt geben. Das von Weselsky früher dargestellte sogenannte Diazoresorcin (vergl. *diese Berichte* VII, 439), dem sie statt der dort angenommenen Zusammensetzung, $C_{18}H_{12}N_2O_6$, die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6$ zu geben geneigt sind, haben sie auch durch Einwirkung reiner Untersalpetersäure auf in absolutem Aether gelöstes Resorcin gewonnen und sie stellen daher die Bildungsgleichung $3C_6H_6O_2 + N_2O_4 = C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4H_2O$ auf. Als Nebenprodukte entstehen bei der Darstellung des Diazoresorcins in jedem Falle Nitroresorcine, die sie nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Diazoresorcin durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Kalilauge, Ansäuren der getrennten alkalischen Lösung mit Schwefelsäure, wodurch eine amorphe Verbindung abgeschieden wird, Wiederausschütteln der filtrirten Lösung mit Aether und Destillation nach dem Verjagen des Aethers mit schwach gespannten Wasserdämpfen gewonnen haben. Hierbei bleibt das bereits bekannte Nitroresorcin in der Retorte zurück und krystallisirt beim Erkalten grossentheils aus, während mit den Wasserdämpfen ein neues Nitroresorcin übergeht. Durch Erhitzen des Diazoresorcins mit mit Salzsäuregas fast gesättigtem Weingeist auf 100° wurde ein Diäthyläther des Diazoresorcins, $C_{22}H_{18}N_2O_6$, gewonnen. Der mit vielem Aether verdünnte Röhreninhalt wird mit schwacher Kalilauge geschüttelt, der Aether abgehoben und der nach dem Verjagen des Aethers bleibende Rückstand aus absolutem Weingeist umkrystallisirt. Der Diäthyläther bildet feine verfilzte, rothbraune Nadeln, schmilzt bei 202°, ist unzersetzt sublimirbar, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe gelb und durch Kalilauge wird in der Lösung ein brauner flockiger Niederschlag erzeugt. Von diesem Diäthyläther völlig verschiedene Verbindungen werden erzeugt, wenn man salpetrige Säure (mit Salpetrigsäuregas gesättigte Salpetersäure, Weselsky's Reagens) auf den Mono- oder Diäthyläther des Resorcins einwirken lässt. 8 g des Monäthyläthers werden in 500 g trockenem Aether gelöst und zu der mit Eis gekühlten Lösung 3 ccm des Reagens unter Um-

schütteln zugetropft. Innerhalb 24 Stunden scheidet sich eine dunkle Krystallmasse ab, die als ätherunlöslicher Farbstoff bezeichnet wird, während im Aether ein ätherlöslicher Farbstoff bleibt, der nach dem Schütteln der Lösung mit verdünnter Kalilauge, um saure Produkte zu entfernen, beim Verdampfen des Aethers zurückbleibt. Der Monomethyläther des Resorcins zeigt genau dieselben Erscheinungen, während beim Diäthyläther der ätherunlösliche Farbstoff sich nicht bildet. Der **ätherunlösliche Farbstoff** aus Monäthyläther, $C_{24}H_{20}N_2O_6$, ist auch unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in mikroskopischen, feinen bordeauxrothen Nadeln, schmilzt bei ca. 230°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen und löst sich in Schwefelsäure mit intensiver Purpurfarbe, die beim Verdünnen in Orange übergeht. Der **ätherlösliche Farbstoff**, $C_{14}H_{11}NO_3$, ist ziemlich leicht in Weingeist löslich, krystallisirt in orangerothen Nadeln, schmilzt bei 228°, sublimirt unzersetzt und löst sich in Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Als Nebenprodukt entstehen auch aus den Resorcinäthern ein mit Wasserdämpfen flüchtiger und ein nicht flüchtiger Nitroresorcinmonäthyläther. (Durch die salpetrige Säure wird ja, wie **Aronheim** [*diese Berichte* XII, 30], gezeigt hat, von dem Resorcindiäthyläther eine Aethylgruppe abgespalten). — Das oben erwähnte flüchtige **Nitroresorcin**, $C_6H_5(NO_2)O_2$, mittelst Aether dem Destillat entzogen, bildet orangerothe, intensiv dem Orthonitrophenol ähnlich riechende Prismen, schmilzt bei 85°, ist destillirbar und liefert mit Brom ein bei 117° schmelzendes **Dibromnitroresorcin**, $C_6HBr_2(NO_2)(OH)_2$. Der **nicht flüchtige Nitroresorcinmonäthyläther**, $C_6H_4(NO_2)O_2C_2H_5$, krystallisirt in Nadeln oder Blättern, schmilzt bei 131° und entsteht auch durch Oxydation des von **Aronheim** beschriebenen Nitroresorcinäthyläthers mittelst salpetriger Säure. Mit Brom liefert er ein bei 69° schmelzendes Dibromderivat. Der **flüchtige Nitroresorcinäthyläther** bildet weiche schwefelgelbe, intensiv riechende, bei 79° schmelzende, schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliche Nadeln. Er entsteht auch durch Aetherificirung des nicht flüchtigen Nitroresorcins. Mit Brom giebt er ein bei 114° schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisirendes Monobromderivat, $C_8H_8Br(NO_2)O_2$. Die beiden entsprechenden, nitrirten Resorcinmethyläther schmelzen bei 144° und bei 95° und gleichen sonst vollkommen den Aethyläthern. Die Verfasser schreiben dem nicht flüchtigen Nitroresorcin die Constitution $C_6H_3\overset{6}{N}O_2\,.\,\overset{1}{O}H\,.\,\overset{3}{O}H$, dem flüchtigen Nitroresorcin $C_6H_3\overset{2}{N}O_2\,.\,\overset{1}{O}H\,.\,\overset{3}{O}H$ zu, den nitrirten Aethern $C_6H_3.\overset{4}{N}O_2.\overset{1}{O}H.\overset{3}{O}C_2H_5$ (nicht flüchtig) und $C_6H_3.\overset{6}{N}O_2.\overset{1}{O}H.\overset{3}{O}C_2H_5$ (flüchtig).

Pinner.

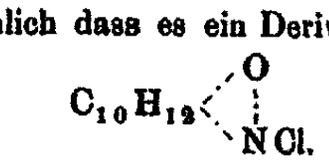
Ueber eine neue Classe von Phenolfarbstoffen von Raphael Meldola (*Chem. soc.* 1881, I, 37). Die neuen Farbstoffe, welche der Verfasser bereits in einer vorläufigen Notiz (*diese Berichte* XII, 2065) angekündigt hat, entstehen durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, die keine Methylgruppe enthalten. Der Sauerstoff der Nitrosogruppe tritt mit zwei Wasserstoffatomen aus dem Kern des Phenols als Wasser aus. Nitrosodimethylanilin wird dargestellt, indem z. B. 50 Gewichtstheile Dimethylanilin mit ebensoviel Salzsäure und 200 Theile Alkohol unter Abkühlen gemischt und mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt werden. Nachdem das Gemisch eine halbe Stunde gestanden, wird die zur Bildung des salpetersauren Salzes nöthige Menge Salpetersäure, mit Alkohol verdünnt und gut abgekühlt, zugesetzt. Das sich bald ausscheidende Nitrat wird mit Alkohol und Aether ausgewaschen und die freie Base daraus mittelst Natriumhydrat abgeschieden. Löst man nun ein Aeq. β-Naphtol in dem gleichen Gewicht heissen Eisessigs und trägt nach und nach 1 Aeq. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat ein, so nimmt das Gemenge bald eine schöne blaue Farbe und Bronzeglanz an. Nach beendeter Reaktion wäscht man die Schmelze mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol und setzt Salzsäure zu. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der neuen Base in starken Nadeln vom Aussehen des Kaliumpermanganats aus. Die wässrige Lösung ist intensiv violett; durch einen Ueberschuss von starker Schwefelsäure wird sie tiefblau. Das Sulfat und Nitrat bilden kleine bronze-grüne Nadeln; die freie Base ist ein dunkles, nicht krystallinisches Pulver, das sich in Benzol mit rother Farbe löst. Durch Reduktionsmittel wird eine Leukobase gebildet, die sich aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliren lässt. Das Acetat der Farbbase färbt Seide dunkelviolett, Wolle tief indigoblau. — Die Untersuchung der entsprechenden Farben aus Phenol, Resorcin und α-Naphtol ist noch nicht abgeschlossen. Schotten.

Nitroso-β-Naphtolsulfosäure von Raphael Meldola (*Chem. soc.* 1881, I, 40). Die Säure, deren Darstellung und Eigenschaften bereits (*diese Berichte* XIII, 1994) angegeben sind, liefert mit Phenolen, Mono- und Diaminen Farbstoffe, welche sich von den oben beschriebenen im Wesentlichen durch den Mehrgehalt der Sulfogruppe unterscheiden, dieselben an Werth aber nicht übertreffen. Wird das fein gepulverte Baryum- oder Calciumsalz der Nitrososäure zu einer Lösung von Resorcin in Eisessig gefügt und nach Zusatz von wenig Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine tiefblaue Farbe, die bei grosser Verdünnung in Roth übergeht. Diphenylamin giebt eine ähnliche Farbe, die bei der Verdünnung bleibt, aber durch Zusatz von Alkali in Roth übergeht. Benzyl-α-Naphtylamin liefert ein schönes Roth. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht die Nitrososäure in die, in

langen weissen Nadeln krystallisirende Amido-β-naphtolsulfosäure über. Die letztere lässt sich durch verdünnte Salpetersäure zu Phtalsäure oxydiren. Daraus schliesst der Verfasser, dass Nitroso-, Sulfo- u. Hydroxylgruppe in demselben Benzolkern sitzen. Mischt man eine Lösung des Ammoniumsalzes der Nitrososäure mit Ammoniumsulfit, so scheiden sich weisse Krystalle aus, die noch untersucht werden sollen. Weiter macht der Verfasser eine Mittheilung über jodirte Derivate des β-Naphtols, die er erhalten hat, indem er Jod in Gegenwart von Bleiacetat auf in Eisessig gelöstes β-Naphtol einwirken liess. Schotten.

Ueber die Bildung von Dihydroanthranol und Anthracen aus Anthrachinon von H. v. Perger (*Journ. pr. Chem.* N. F. 28, 137). Von C. Liebermann und dessen Mitarbeitern ist das Anthrachinon mittels Zinkstaub und Kalilauge zu Oxanthranol, $C_{14}H_{10}O_2$, mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Anthranol, $C_{14}H_{10}O$, und Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$, reducirt worden. (Vergl. *diese Berichte* III, 336; IX, 1201; XIII, 1596.) Verfasser hat durch fünfstündiges Erwärmen von 50 g Anthrachinon mit 100 g Zinkstaub, 300 ccm Ammoniakflüssigkeit und 200 ccm Wasser und nachheriges Extrahiren der abfiltrirten und getrockneten Masse mit Petroleumäther einen in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden, bei 76° schmelzenden Körper gewonnen. Derselbe ist Dihydroanthranol, $CH_2.(C_6H_4)_2CH.OH$, ein secundärer Alkohol, der schon an der Luft, leicht aber durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in Anthracen und Wasser zerfällt. Mit ganz concentrirter Aetzkalilösung erhitzt, liefert er in geringer Menge Anthranol, durch Brom wird er in das von Liebermann und Gräbe (*Ann. Suppl.* 7, 275) zuerst dargestellte Bibromanthracen übergeführt. Die Ausbeute an Dihydroanthranol beträgt 50—75 pCt. und erlaubt so, auf einfache Art reines Anthracen in grösserer Menge darzustellen. Schotten.

Ueber Thymochinonchlorimid und seine Umsetzungen von M. Andresen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 28, 167). Verfasser kommt durch das Studium der Umsetzungen jenes Chlorimids zu demselben Resultat, wie R. Hirsch (*diese Berichte* XIII, 1901) bezüglich des Chinonchlorimids, nämlich dass es ein Derivat des Chlorstickstoffs ist:



Herr Prof. Schmitt in Dresden, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt wurde, constatirt in einer „Bemerkung zu vorstehender Abhandlung", dass dieselbe bereits im Juni 1880 abgeschlossen war, die Resultate also unabhängig von denen von Herrn Hirsch gefunden wurden. — Zur Darstellung des Thymochinonchlorimids wurde Thymol nach den Angaben von Schiff (*diese Berichte* VIII, 1500) in Nitroso-

und Amidothymol übergeführt. In die salzsaure Lösung des letzteren wurde nicht zu verdünnte Chlorkalklösung getröpfelt, bis das Chlorimid sich als gelbes Oel am Boden abgeschieden hatte. Dasselbe erstarrt nicht selbst bei —21°; es verflüchtigt sich schon bei Zimmertemperatur; mit Wasserdämpfen lässt es sich unzersetzt destilliren, nicht aber für sich, indem es sich schon bei 160—170° unter Explosion zersetzt. Durch längere Berührung mit rauchender Salzsäure wird es zum Theil in das in Aether unlösliche salzsaure Monochloramidothymol, zum Theil in die in Aether löslichen Mono- und Dichlorthymochinone übergeführt. Das Dichlorthymochinon krystallisirt aus Alkohol oder Aether in rhombischen Tafeln, es schmilzt bei 99° und hat grosse Aehnlichkeit mit Carstanjen's (*Journ. pr. Chem.* [2] 3, 50) Dibromthymochinon. In den Mutterlaugen ist das Monochlorthymochinon enthalten, welches aber nicht frei von dem Dichlorprodukt erhalten werden kann. Die gechlorten Thymochinone entstehen durch das bei der Bildung von Monochloramidothymol frei werdende Chlor. Das aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch die berechnete Menge Natriumcarbonat ausgeschiedene Monochloramidothymol erscheint, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 100.5°; es verändert sich leicht an der Luft. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die kalte alkoholische Lösung und Ausfällen mit Aether wird die in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Diazoverbindung erhalten. — Bei der Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Thymochinonchlorimid werden die entsprechenden Bromprodukte erhalten. — Behandelt man Monochloramidothymol mit Chlorkalklösung, so bildet sich Monochlorthymochinonchlorimid, welches, wie das nicht im Kern gechlorte Chlorimid, durch Salzsäure in Monochloramidothymol und die gechlorten Thymochinone übergeführt wird. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, dass das mit dem Chlorkalk eintretende Chloratom an den Stickstoff tritt. Mit Alkohol oder Eisessig im geschlossenen Rohr auf etwa 140° erhitzt, geht das Thymochinonchlorimid in Thymochinon über; durch schweflige Säure wird es in Thymohydrochinon, durch Natriumbisulfit in Amidothymolsulfosäure, durch Zinn und Salzsäure in Thymohydrochinon und Paraamidothymol verwandelt. — Brom als unterbromigsaures Natron zu Amidothymol gebracht, bewirkt nicht die Bildung von Bromimid, sondern bildet Thymochinon und dem entsprechend aus Paraamidophenol gewöhnliches Chinon. Schotten.

Ueber Mesitylendisulfosäure von L. Barth und J. Herzig (*Monatsh. f. Chemie* I, 807). Die Darstellung dieser Säure gelingt, wenn 1 Theil Mesitylen in 10 Theilen rauchender Schwefelsäure gelöst, 2—3 Tage auf 30—40° erwärmt und der Lösung in Intervallen von ca. 10 Stunden 3—4 Theile Phosphorsäureanhydrid hinzu-

gefügt werden. Nach Verdünnung mit Wasser sättigt man mit Bleicarbonat, dampft das Filtrat zur Trockne, entzieht dem Rückstand etwa beigemengtes monosulfosaures Blei mit Alkohol, zersetzt das in Alkohol unlösliche disulfosaure Blei mit Schwefelwasserstoff, führt die Säure in das Kaliumsalz über, krystallisirt dieses aus Alkohol um, zersetzt es mit wenig überschüssiger Schwefelsäure, zieht die zur Syrupconsistenz eingedampfte Masse mit Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung und führt die zurückbleibende unreine Säure wieder in das Bleisalz über, aus welchem dann durch Schwefelwasserstoff die reine Säure gewonnen werden kann. Die Mesitylendisulfosäure krystallisirt in Nadeln, die an der Luft sich etwas röthen und sehr leicht zerfliesslich sind. Das Kaliumsalz, $C_9H_{10}(SO_3K)_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in sehr schönen Nadeln, das Natriumsalz, $C_9H_{10}(SO_3Na)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet weisse, nicht glänzende Nadeln, das Barymsalz, $C_9H_{10}(SO_3)_2Ba + 3H_2O$, kleine zugespitzte Nadeln, die sich schon bei 115° bräunen, das Kupfersalz gesteht nach dem Eindampfen seiner Lösung zu einem aus grünen Nadeln bestehenden Krystallbrei und verwittert sehr leicht. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert das mesitylendisulfosaure Kalium die von Fittig aus der Monosulfosäure dargestellte Oxymesitylensäure, bei deren Barymsalz der Wassergehalt zu $6H_2O$ (nicht $5H_2O$) gefunden wurde. Durch Schmelzen mit Natriumhydrat wird die Säure völlig verkohlt, durch Destillation mit Cyankalium hauptsächlich in Mesitylen zurückverwandelt, während nur eine sehr geringe Menge eines stickstoffhaltigen festen Körpers entsteht. Das Kaliumsalz der Säure liefert bei der trocknen Destillation fast quantitativ Mesitylen, durch Brom wird es in Dibrommesitylen übergeführt.

Pinner.

Ueber Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins von H. Weidel und A. Cobenzl (*Monatsh. f. Chemie* I, 844): Die Verfasser haben nach der Methode von Barth und Senhofer mit Erfolg die Darstellung einer Sulfocinchoninsäure versucht. 10 g Cinchoninsäure wurden mit 20 g Phosphorsäureanhydrid und 20 g Schwefelsäure in geschlossener Röhre auf 170—180° erhitzt und die zähe Masse nach dem Erkalten in ca. 150 ccm Wasser eingetragen. Hierbei schied sich die Sulfocinchoninsäure, als auch in heissem Wasser schwer löslich, krystallinisch ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser mit Hilfe von Thierkohle gereinigt, bildet die Säure durchsichtige, gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und kann nur durch längeres Kochen damit in Lösung gebracht werden, ist unlöslich in Weingeist, Aether, Benzol u. s. w., verträgt ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen, schmilzt nicht und sublimirt nicht und besitzt einen anhaltenden, intensiv bitteren Geschmack. Ihre Lösung giebt mit Blei-

zucker einen weissen, mit Kupferacetat einen grünen krystallinischen Niederschlag. Ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_6NO_2.SO_3H + H_2O$. Das Kaliumsalz bildet feine seidenglänzende Nadeln, das Ammoniumsalz, $C_{10}H_5NSO_5(NH_4)_2 + 2H_2O$, bildet monosymmetrische, sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösliche Tafeln, das Kalksalz, $C_{10}H_5NSO_5Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet kleine, schwach glänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln, die einmal abgeschieden, sehr schwer in Wasser löslich sind, das Barytsalz, $C_{10}H_5NSO_5Ba + 3H_2O$, scheidet sich in weissen, glänzenden, asymmetrischen körnigen Krystallen aus. Es verliert das letzte Molekül Wasser erst bei sehr hoher Temperatur. Das Kupfersalz, $C_{10}H_5NSO_5Cu + H_2O$, scheidet sich in grünen mikroskopischen zu Krusten vereinigten Krystallen ab, das Bleisalz, $C_{10}H_5NSO_5Pb + H_2O$, in langen feinen Nadeln. Alle diese Salze sind aus dem Ammoniumsalz dargestellt worden. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert diese Sulfosäure α-Oxycinchoninsäure. Man trägt 4 Theile der Säure in eine Lösung von 20 Theilen Kaliumhydrat in 75 Theilen Wasser, dampft rasch ein und erhitzt die schliesslich chromgelb gewordene Masse so lange, bis eine Probe sich in Wasser leicht löst und auf Zusatz von Schwefelsäure schweflige Säure entwickelt. Alsdann kühlt man rasch ab, löst die Schmelze in 150 Theilen Wasser und setzt die zur Sättigung des Kalis berechnete mit dem sechsfachen Gewicht Wasser verdünnte Menge Schwefelsäure zu. Es scheidet sich die Oxycinchoninsäure, $C_{10}H_7NO_3$, aus, die durch das basische Barytsalz gereinigt wird. Zu dem Ende wird die einmal umkrystallisirte Säure mit Hilfe von Baryumcarbonat in heissem Wasser gelöst und die stark verdünnte und erkaltete Lösung mit Barytwasser versetzt. Das niedergeschlagene Barytsalz wird dann durch Schwefelsäure in der Hitze zersetzt. Die Oxycinchoninsäure bildet ein lichtgelbes Krystallpulver, ist sehr schwer in heissem Wasser, etwas leichter in heissem Weingeist, Amylalkohol und Eisessig löslich, schmilzt bei 254—256°, sublimirt zum Theil schon vorher und verbindet sich sowohl mit Basen wie mit Säuren. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser. Das neutrale Barytsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$, aus der Säure und Baryumcarbonat dargestellt, bildet undeutliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle, das basische Barytsalz, $C_{10}H_5NO_3Ba + H_2O$, fällt in seidenglänzenden, fast unlöslichen Nädelchen nieder. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Säure scheidet sich das saure Silbersalz, $C_{10}H_6NO_3Ag + C_{10}H_7NO_3 + H_2O$, als lichtgelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus, während aus dem Barytsalz mit Silbernitrat das neutrale Salz, $C_{10}H_6NO_3Ag$, in gelblich weissen Nadeln erhalten wird. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_3.HCl + H_2O$, bildet stark glänzende, orangegelbe monosymmetrische Tafeln, die beim Erhitzen Salzsäure verlieren, das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2PtCl_4$

+ $2H_2O$, krystallisirt in asbestähnlichen Nadeln und wird durch Wasser, selbst durch Salzsäure schon zersetzt. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Oxycinchoninsäure in Kohlensäure und α-Oxychinolin, C_9H_7NO, α-Chinophenol. Dasselbe, durch wiederholte Destillation gereinigt, ist ein schwach safranähnlich riechender, in langen glasglänzenden Nadeln krystallisirender Körper, schmeckt bitter, hinterher brennend, schmilzt bei 69—70°, sublimirt in glänzenden Nadeln, siedet bei 257—260°, ist schwer in Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in Alkohol und giebt mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen der Flüssigkeit sich auflöst. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung. Charakteristisch ist seine Eisenreaktion. Mit Eisenchlorid giebt es intensiv grüne Färbung, die durch Natriumcarbonat in braungelb übergeht, mit Eisenvitriol giebt es eine röthliche Färbung, allmählich scheidet sich aber ein schwarzer Niederschlag ab. Es verbindet sich mit Säuren und mit Metallen. Das Chlorhydrat, $C_9H_7NO.HCl$, bildet glänzende, verfilzte, sehr leicht lösliche Nadeln, das Platinsalz, $(C_9H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, scheidet sich in hellgelben, seidenglänzenden, kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser löslichen Nadeln aus. Bei der Oxydation der α-Oxycinchoninsäure mit Kaliumpermanganat entsteht die bekannte Carbocinchomeronsäure, $C_8H_5NO_6$. Beim Erhitzen der Monosulfocinchoninsäure mit Schwefelsäureanhydrid auf 240° entsteht eine Disulfosäure, die noch nicht näher untersucht ist. Pinner.

Zur Stellungsfrage in der Pyridin- und Chinolinreihe von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chemie* 1880, 800). In der rein theoretischen und im Auszug kaum wiederzugebenden Abhandlung werden aus der mehr oder minder leichten Zersetzbarkeit der Pyridincarbonsäure und aus den Schmelzpunkten der Säuren folgende Constitutionsformeln als wahrscheinlich angenommen: N = 1.

Picolin 1.2	Nicotinsäure 1.3	γ-Pyridincarbonsäure 1.4
α-Picolin	β-Picolin	—
—	—	Lepidin (aus Cinchonin)
—	—	Cinchoninsäure.

Chinolinsäure 1. 2. 3, Lutidinsäure 1. 2. 4?, Cinchomeronsäure 1. 3. 4, Isocinchomeronsäure 1. 3. 5 oder 1. 3. 6, Pyridintricarbonsäure (aus Chinabasen) 1. 2. 3. 4. Pinner.

Ueber das Cholesten von W. E. Walitzky (*Compt. rend.* 92, 195). Erhitzt man Cholesterin mit Natrium lange Zeit auf 150—155°, bis der während der Reaktion auftretende Schaum sich gelegt hat und eine Probe nach dem Erkalten keine Spur von Krystallisation mehr zeigt, so entsteht Cholesten, welchem die Zusammensetzung $C_{26}H_{42}$ beigelegt wird. Man löst die Masse in Aether, schüttelt die Lösung wiederholt mit Wasser, fällt darauf durch Zusatz von Alkohol die

Verbindung aus der ätherischen Lösung, wäscht sie mit heissem Wasser und heissem Alkohol, löst sie wieder in Aether und schlägt sie mit Alkohol nieder. Das Cholesten ist ein weisses, schwach gelbliches Pulver, unlöslich in Alkohol, vollkommen löslich in Aether und scheint identisch zu sein mit dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin von Zwenger erhaltenen Cholesterilen und mit dem durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (D = 1.5) auf Cholesterin vom Verfasser erhaltenen Cholesten. Alle drei zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse, erweichen bei 68°, verwandeln sich bei 100° in ein dickes, wenig bewegliches Harz und geben mit überschüssigem Brom dieselbe Bromverbindung $C_{26}H_{34}Br_8$. Auch die durch Erhitzen des Cholesterins mit Natronkalk auf 250° entstehende Verbindung scheint mit Cholesten identisch zu sein. Planer.

Zur Constitution des Arbutins von Hugo Schiff (*Ann. Chem.* 206, 159). Durch eine Reihe von Analysen aus durch methodische Fraktionirung bereitetem Material wird nachgewiesen, dass das Arbutin, bei dessen Spaltung Hlasiwetz und Habermann neben Hydrochinon Methylhydrochinon erhalten haben und dem sie deshalb die Zusammensetzung $C_{25}H_{34}O_{14}$ zuschrieben, gewöhnlich ein Gemenge von Arbutin, $C_{19}H_{16}O_7$, und von Methylarbutin, $C_{13}H_{18}O_7$, ist. Die an Methylhydrochinon reicheren Gemenge schmelzen zwischen 142—162°, die fast nur Arbutin enthaltenden bei 165°, die letzteren erstarren beim Erkalten glasartig, werden bei erneutem Erhitzen bei 120—125° plötzlich krystallinisch und schmelzen dann erst wieder bei 187°. Planer.

Ueber die Einwirkung des Broms und des Chlors auf den Nitrocamphor von R. Schiff (*Gazz. chim.* XI, 21—27). In diesen Berichten XIII, 1402 hatte der Verfasser die Ansicht ausgesprochen, dass im Bromnitrocamphor das Brom an Sauerstoff gebunden sei. Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Anschauung wäre es willkommen gewesen, den Wasserstoff des im Nitrocamphor angenommenen Hydroxyls direkt durch Brom zu ersetzen, um so den Bromnitrocamphor wieder zu erhalten. Zu diesem Zwecke liess der Verfasser auf eine kalte wässrige Lösung von 1 Mol. Nitrocamphorkalium 1 Mol. Brom einwirken. Dadurch entstand als weisser Niederschlag ein in Alkalien und Säuren unlöslicher, aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirender Körper von 94—95° Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $C_{30}H_{43}N_3Br_2O_{14}$. Diese Zusammensetzung entspricht einem Additionsprodukt aus 2 Molekülen Bromnitrocamphor, 1 Molekül Nitrocamphor und 5 Atomen Sauerstoff:

$$2(C_{10}H_{14}\cdot NO_2\cdot BrO) + C_{10}H_{15}\cdot NO_2O + 5O = C_{30}H_{43}N_3Br_2O_{14}.$$

Durch alkoholische Kalilauge entsteht aus dieser Verbindung wiederum Nitrocamphor. Ihre Lösung in Toluol scheidet beim Kochen

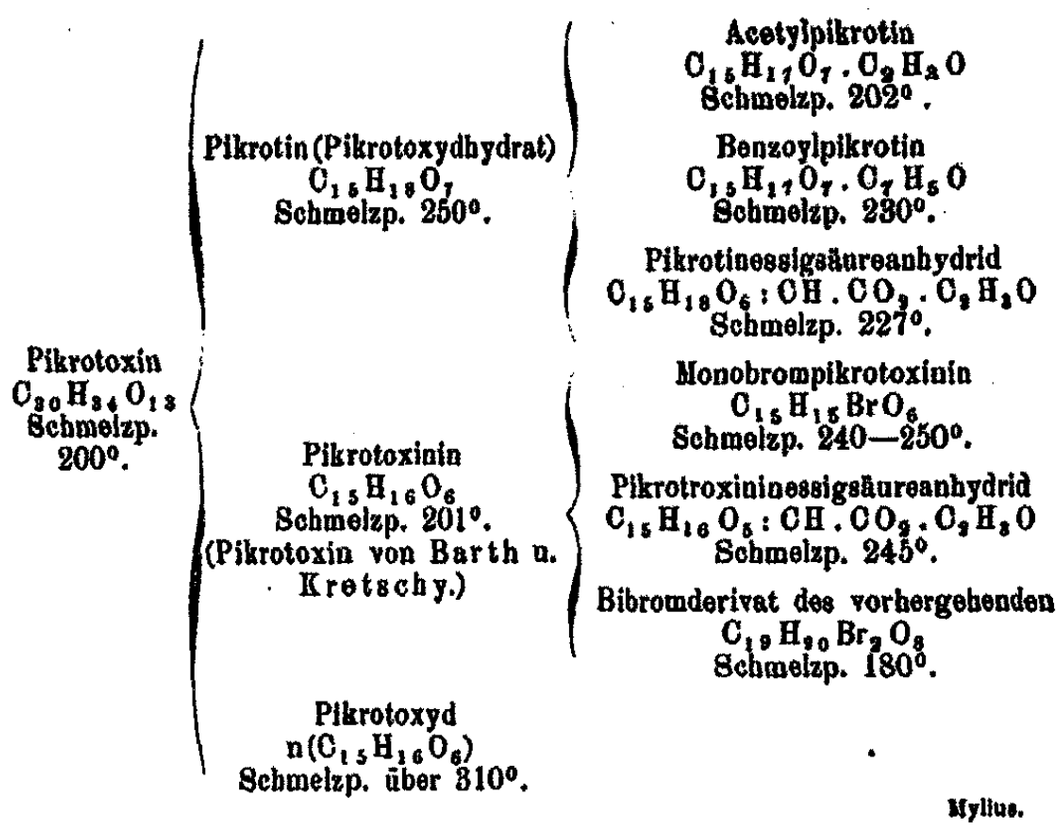
mit Natrium unter Gasentwicklung Nitrocamphornatrium aus, während Bromnitrocamphor vom Schmelzpunkt 104—105° gelöst bleibt. Brom im Ueberschuss und rauchende Salpetersäure sind auf sie ohne Einwirkung. — In gewisser Beziehung ähnlich ist die Einwirkung des Chlors auf kalische Lösung von Nitrocamphor. Hierdurch bildet sich ein aus Alkohol krystallisirbarer farbloser Körper vom Schmelzpunkt 110° und der Zusammensetzung $C_{30}H_{42}N_3Cl_2O_{11} = 2(C_{10}H_{14}.NO_2.ClO) + C_{10}H_{15}.NO_2.O + 2O$. Diese Substanz ähnelt der durch Brom erhaltenen in so fern, als bei ihr an Stelle von O_2 Cl_1 stehen müsste, wie oben an Stelle von O_5 Br_1, um in beiden Fällen den betreffenden Halogennitrocamphor zu bilden. Hierbei findet das merkwürdige Zusammentreffen statt, dass im ersten Falle das vermisste Br_1 dasselbe Atomgewicht 80 hat, wie die statt dessen vorhandenen 5O und im zweiten Falle das nicht eingetretene dritte Cl ebenfalls nahezu das gleiche Atomgewicht besitzt wie die hinzugetretenen 2O. Mylius.

Untersuchungen und Betrachtungen über die chemische Natur des Pikrotoxins von E. Paterno und A. Oglialoro (*Gazz. chim.* XI, 36—52). Die Verfasser hatten früher (*diese Berichte* X, 83) aus mehrmals umkrystallisirtem, constant bei 199—200° schmelzendem Pikrotoxin, dessen Formel sie damals $C_9H_{10}O_4$ schrieben, durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung das oberhalb 310° schmelzende Pikrotoxid, $C_{15}H_{16}O_6$ (*diese Berichte* X, 1100) erhalten, sowie das bei 246—248° schmelzende Hydrat des Pikrotoxyds, $C_{15}H_{18}O_7$, (*diese Berichte* XII, 685). Während sie ihre Arbeiten über das Pikrotroxin fortführten, haben Barth u. Kretschy (*diese Berichte* XIII, 1243) mitgetheilt, dass das Pikrotoxin des Handels aus 32 pCt. eines Körpers, $C_{15}H_{16}O_6$, vom Schmelzpunkt 201°, für welchen sie den Namen Pikrotoxin beibehalten, 66 pCt. Pikrotin vom Schmelzpunkt 250—251° und der Zusammensetzung $C_{25}H_{30}O_{12}$ und 2 pCt. Anamirtin, $C_{19}H_{24}O_{10}$, besteht. Während die Verfasser von dem letztern, dessen Existenz ihnen auch nicht sicher festgestellt zu sein scheint (hier siehe d. Original), absehen, sprechen sie die Ueberzeugung aus, dass ihr Pikrotoxydhydrat und das Pikrotin von Barth und Kretschy mit einander identisch sind (s. auch *diese Berichte* XIII, 1243). Indem sie ferner aus den Analysen des umkrystallisirten Pikrotoxins von Barth und Kretschy und den eigenen das Mittel nehmen, gelangen sie zu der Formel $C_{30}H_{34}O_{13}$ für das Pikrotoxin, welches sie auch jetzt für eine einheitliche Substanz halten. Sie sind der Ansicht, dass die beiden Körper von Barth und Kretschy, von denen der eine mit ihrem Pikrotoxydhydrat identisch ist, nicht im Rohpikrotoxin vorgebildet, sondern während der Behandlung erst aus ihm entstanden sind. Hinsichtlich der Gründe, auf welche sich diese Ansicht stützt, muss das

Original nachgesehen werden, da sie zum grossen Theil aus den Analysen von Barth und Kretschy selbst genommen sind und unter Einsicht in die Originalabhandlung der letzteren studirt werden müssen. Für das Pikrotin, ihr Pikrotoxydhydrat, berechnen sie aus sechs von den Analysen von Barth und Kretschy die Formel $C_{15}H_{16}O_6$, dieselbe, zu welcher ihre eigenen Bestimmungen führen, während Barth und Kretschy ihre Formel $C_{35}H_{30}O_{12}$ aus denjenigen Analysen berechneten, welche den geringsten Kohlenstoffgehalt gegeben haben. Sie glauben für dasselbe um so mehr ihre Formel aufrecht erhalten zu können, als diese auch durch die Analyse der bereits früher beschriebenen Derivate bestätigt wird. Das von Barth und Kretschy entdeckte neue „Pikrotoxin", welches bei 201° schmilzt, steht nach den Verfassern in naher Beziehung zu ihrem Pikrotoxyd, vom Schmelzpunkt über 310°, in so fern letzteres das Polymere des Pikrotoxins von Barth und Kretschy ist. Sie schlagen für dieses den Namen Pikrotoxinin vor, um dem ursprünglichen Pikrotoxin seinen alten Namen zu erhalten. Die Einheitlichkeit des Pikrotoxins erwiesen sie noch durch folgende Versuche: Sie zogen Pikrotoxin mehrmals mit dem 80fachen Gewicht Wasser aus und schüttelten die Lösungen durch Aether aus. In letzteren müsste Pikrotin (Schmelzpunkt 250°) übergehen, wie früher für das damit identische Pikrotoxydhydrat bereits nachgewiesen worden ist. Allein der Versuch lehrte, dass sowohl das Wasser als der Aether eine Substanz vom Schmelzpunkt 200° aufgenommen hatte, während auch das im Wasser ungelöst bleibende Rohpikrotoxin diesen Schmelzpunkt noch besass. Ferner lösten sie 100 g Pikrotoxin durch Zusatz von 50 g Kalihydrat in 1 L Wasser. Diese Lösung fällten sie durch Salzsäure in Fraktionen und schüttelten die letzte Mutterlauge mit Aether aus. Auch diesmal erhielten sie nur Produkte, welche, wie die ursprünglich angewendete Substanz, bei 195—200° schmolzen. Wenn sie dagegen die alkalische Pikrotoxinlösung einige Stunden stehen liessen, so färbte sie sich gelb und liess auf Zusatz von Salzsäure Pikrotoxydhydrat vom Schmelzpunkt 247° auskrystallisiren, dem Gewicht nach etwa $\frac{1}{3}$ des angewendeten Pikrotoxins betragend. — Aus allem vorhandenen Material schliessen nun die Verfasser, dass das Pikrotoxin, für welches sie die Formel $C_{30}H_{34}O_{13}$ für definitiv festgestellt betrachten, leicht zerfällt, indem es Pikrotoxin von Barth und Kretschy (Pikrotoxinin) und Pikrotin von Barth und Kretschy liefert oder Pikrotoxyd und Pikrotin:

$$C_{30}H_{34}O_{13} = C_{15}H_{18}O_7 + C_{15}H_{16}O_6.$$

Demnach existiren jetzt folgende Verbindungen:



Mylius.

Mekonsäure von D. B. Dott (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 576). Der Verfasser hat den Versuch gemacht, um sich zu überzeugen, ob die Mekonsäure wirklich dreibasisch ist, ein dreibasisches Silbersalz darzustellen. Dies ist ihm jedoch auf keine Weise gelungen. Der Silbergehalt der gefällten Salze war nach der Darstellungsweise sehr schwankend, von 35—56 pCt., und konnte durch Kochen mit Wasser bis auf 88 pCt. erhöht werden. Aehnlich verhält sich das Bleisalz. Er glaubt daher, dass man nicht berechtigt ist, die Mekonsäure für dreibasisch zu halten, umsomehr als sie nur zwei Aethyläther bildet. Vielmehr sei der hohe Gehalt der Silbersalze und Bleisalze an Metall auf eine Neigung der Mekonsäure zur Bildung basischer Salze zurückzuführen. Mylius.

Chemische Untersuchung der Stamm- und Wurzelrinde des Nerium odorum von H. Greenish (*Pharm. Zeit. f. Russl.* 1881, 80). Vorläufig wird mitgetheilt, dass sich aus dem wasserlöslichen Theil des weingeistigen Extraktes von der Wurzelrinde des Nerium odorum durch Chloroform ein Bitterstoff, Neriodorin, ausschütteln lässt, während ein zweiter Bitterstoff, Neriodoreïn, im Wasser gelöst bleibt. Ersteres ist ein amorphes Glycosid, welches mit Fröhde's Reagens grünblau wird. Neriodoreïn ist ebenfalls ein nicht krystallisirbares stickstofffreies Glycosid. Es wird durch Fröhde's Reagens anfänglich violett, dann grün gefärbt. Beide Glycoside sind, wie die meisten Gifte der Apocyneen, starke Herzgifte. Mylius.

Bemerkungen über „einige Experimente mit Maltose“ von J. Steiner (*Chem. News* 43, 54). Aus dem von Yoshida in seiner

Abhandlung (*diese Berichte* XIV, 365) angeführten Zahlenmaterial wird die spec. Drehung der Maltose nicht zu $[\alpha]_j = 150.25$, sondern $= 148.3$ und $[\alpha]_D = 131.3$ berechnet, Werthe, welche sehr niedrig erscheinen. Da aber Yoshida nicht angiebt, ob er wasserfreie Maltose oder krystallwasserhaltige angewendet hat, so würden sich, angenommen den letzten Fall, jene Zahlen für wasserfreie Maltose auf $[\alpha]_D = 138.2$ und $[\alpha]_j = 156.1$ erhöhen. Diese Werthe stimmen überein mit dem vom Verfasser selbst an einem von Soxhlet erhaltenen Maltosemuster beobachteten Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 138.9$ für wasserfreie Maltose. (Vergl. Külz, *diese Berichte* XIV, 365.) — Bezüglich der Wirkung auf alkalische Kupferlösung wird auf die Angaben von Soxhlet hingewiesen (*diese Berichte* XIII, 828), und aus Yoshida's Angaben geschlossen, dass sich dieselben auch hier auf krystallisirte Maltose beziehen. Endlich wird in Erinnerung gebracht, dass Monacetylmaltose im krystallisirten Zustande nach dem Acetylirungsverfahren von Liebermann und Hörmann gewonnen werden kann.

Myllus.

Destillation von Cinchonin über Zink von M. Fileti (*Gazz. chim.* XI, 20). Durch Destillation von Cinchonin mit seinem zehnfachen Gewicht Zinkstaub aus einer Retorte im Eisenfeilenbad ist ein grösstentheils sehr hoch siedendes Destillat erhalten worden, in welchem neben wenig Chinolin und Picolin zwei hoch siedende Basen enthalten sind, während aus dem Rückstand sich durch Salzsäure unter Cyanwasserstoffentwicklung eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz gewinnen lässt. Weiteres konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden.

Myllus.

Erwiderung auf die Antwort des Prof. Zinno in Bezug auf die Synthese der Glycose von L. Valente (*Gazz. chim.* XI, 52). Erledigt sich durch Bezugnahme auf diese Berichte XIII, 2431.

Myllus.

Physiologische Chemie.

Ueber die als Fermente wirkenden Bestandtheile des Pankreas von A. Béchamp (*Compt. rend.* 92, 142—144). Bei einiger Sorgfalt gelingt es durch Zerreiben und Schlämmen mit alkoholhaltigem Wasser, Filtriren und Waschen, besonders bei Winterkälte, die die Fermente enthaltenden Zellen des Pankreas, welche Verfasser Mikrozyme nennt, zu isoliren. Durch Waschen mit alkoholhaltigem Aether und zuletzt mit Wasser werden sie vom Fett und den in Wasser löslichen Stoffen befreit. 20 Stück Rindspankreas lieferten über 130 g feuchte Mikrozyme, welche ungefähr 12 pCt. feste Stoffe

enthielten. Diese Mikrozymen rufen die von den Fermenten des Pankreas bekannten Umwandlungen von Stärke und Eiweiss hervor; in den ersten 24 Stunden der Einwirkung derselben auf Eiweissstoffe ist keine Spur von Fäulnisserscheinungen bemerkbar. Baumann.

Ueber ein krystallinisches Eiweiss der Kürbissaamen von Georg Grübler (*Journ. pr. Chem.* N. F. **23**, 97—137). Maschke (*Journ. pr. Chem.* **74**, 436) hatte durch Ausziehen von Paranüssen mit Wasser von 40 bis 50°, Filtriren und Verdunsten zuerst künstliche Eiweisskrystalle erhalten; Schmiedeberg (*Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 205) gewann krystallinische Verbindungen von Pflanzeneiweiss durch Behandeln des letzteren mit Magnesia. Drechsel (*diese Ber.* XII, 1470) erzielte durch Alkoholdialyse die Magnesiumverbindung des Paranusseiweisses und hat neuerdings durch langsames Erkalten von in der Wärme gesättigten Lösungen von Eiweiss in Salzlösung sehr gut ausgebildete Eiweisskrystalle dargestellt. — Die zerkleinerten Kürbissaamen wurden mit 10 procentiger Chlornatriumlösung nach den Angaben von Weyl (*Zeitschr. phys. Chem.* 1, 205) extrahirt; das mit Ammoniak neutralisirte Filtrat wurde durch Sättigen mit Chlornatrium von einem myosinartigen Eiweissstoffe befreit; das klare Filtrat gab mit viel Wasser einen flockigen Eiweissniederschlag (Vitellin von Weyl l. c.). Zur Darstellung der Krystalle wird der frisch gefällte Eiweissniederschlag in wenig Wasser vertheilt und unter Erwärmen auf 40° mit so viel 10 procentiger Salzlösung versetzt, dass alles Eiweiss gelöst wird. Die durchscheinende Flüssigkeit wird filtrirt und möglichst langsam erkaltet. Nach dem Erkalten der Lösung auf 6—8° hat sich der grösste Theil des Eiweisses in mikroskopisch kleinen Krystallen am Boden und den Wänden des Gefässes abgeschieden. Gleichmässig gut ausgebildete Krystalle erhält man durch Lösen des ausgewaschenen Eiweissniederschlages bei gewöhnlicher Temperatur in 20 procentiger Chlornatriumlösung und Zusatz von Wasser, bis eine milchige Trübung eintritt, welche durch Erwärmen auf etwa 30° wieder verschwindet. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Krystalle sind reguläre Oktaëder und stimmen in Form und Eigenschaften mit den natürlichen Eiweisskrystallen der Kürbissaamen überein, sie lösen sich getrocknet ebenfalls in neutralen Salzen und verdünntem Alkali, in Wasser sind sie unlöslich. Die über Chlorcalcium getrockneten Krystalle verlieren bei 110° im Mittel 5.31 pCt. Wasser; beim Liegen an der Luft nehmen sie in kurzer Zeit wieder 9 bis 10 pCt. Wasser auf. Die Lösung derselben in concentrirter Salzlösung (1 Gew. Th. Chlornatrium und 3 Gew. Th. Wasser) coagulirt bei 95° in verdünnterer Salzlösung (1 Th. Salz und 12 Th. Wasser) bei 78°. Bei der Darstellung der Eiweisskrystalle können statt des Chlornatriums auch Lösungen von essigsaurem, salpetersaurem

und phosphorsaurem Natrium, Brom- und Jodkalium, Chlorammonium und oxalsaurem Ammon, Chlorbaryum und Chlorcalcium, schwefelsaurem Magnesium und Ferrocyankalium verwendet werden; die dabei erhaltenen Krystalle sind durchgängig Oktaëder. Die Asche der Krystalle enthält neben Eisen, Kalk, Magnesia immer noch das beim Lösen verwendete Salz, Spuren von Kupfer und Phosphorsäure; die Menge der letzteren kann durch Umkrystallisiren bis auf kaum erkennbare Spuren verringert werden. Die Mittelwerthe der Analysen der aus verschiedenen Salzlösungen gewonnenen Krystalle sind folgende:

Eiweiss-krystalle:	aus Chlornatrium-lösung	aus Magnesiumsulfat-lösung	aus Chlorammonium-lösung
C	53.21	53.29	53.55 pCt.
H	7.22	6.99	7.31 -
N	19.22	18.99	19.17 -
S	1.07	1.13	1.16 -
O	19.10	19.47	18.70 -
Asche	0.18	0.13	0.11 -

Das krystallinische Eiweiss unterscheidet sich von dem amorphen 1) durch einen weit geringeren Asche- und Phosphorsäuregehalt, 2) durch einen höheren Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel. Durch Digestion von Eiweissniederschlag mit Wasser von 40° unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen von Magnesia wurde eine Magnesiumverbindung des Eiweisses erhalten, welche sich aus der noch warm filtrirten Lösung in kleinen durchsichtigen Krystallkörnern, zum Theil auch in deutlich ausgebildeten Oktaëdern ausschied; aus 400 ccm der warmen Lösung krystallisirten beim Erkalten 5.5 g der Eiweissverbindung aus; die Zusammensetzung ist im Mittel von 2 Analysen: C 52.66, H 7.20, N 18.92, S 0.96, O 19.74, Asche 0.52 pCt. (Magnesia 0.4 ⁰⁄₀ pCt.). Die Kalkverbindung, welche im Aussehen der Krystalle mit der Magnesiumverbindung übereinstimmt, gab 1.2 pCt. Asche (1.09 pCt. Ca O). — Mit den Salzen schwerer Metalle konnten krystallinische Eiweissverbindungen nicht erhalten werden; der durch Kupfersalz in der Chlornatriumlösung des Eiweisses erhaltene bläulich weisse Niederschlag enthielt 1.8 pCt. Asche (0.82 pCt. Kupfer) und war stark phosphorsäurehaltig. Das Kupfersulfat und einige andere Metallsalze lösen frisch gefälltes Eiweiss auf; in dieser Lösung entsteht auf Zusatz von wenig Chlornatrium sofort eine flockige Ausscheidung des Eiweisses. Baumann.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Aleuronkörner von S. H. Vines (*Royal soc.* **31**, 59—63). Nachdem die Resultate der Untersuchung von den in den Samen des Helianthus annuus und der Bertholletia excelsa enthaltenen Aleuronkörner mitgetheilt worden sind, werden die in 80 Pflanzensamen vorkommenden Aleuronkörner nach den Eiweisskörpern, welche aus ihnen ausgezogen werden können, klassificirt. Mylius.

Analytische Chemie.

Trennung von Kupfer und Zink durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff von G. Larsen (*Dingl. p. J.* **239**, 239). Die Scheidung gelingt leicht, wenn die Fällung und das Auswaschen in der Wärme geschieht. Durch Schwefelwasserstoff in stark salzsaurer Lösung wird mit Kupfer das Zink nicht niedergerissen, es kann aber nachträglich beim Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt werden, wenn der grösste Theil der Salzsäure schon in das Filtrat gegangen ist. Man vermeidet dies, indem man anfangs mit warmer schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure auswäscht. Will.

Ueber eine Methode zur völligen Zerstörung organischer Materie bei der Untersuchung auf giftige Mineralsubstanzen von A. G. Pouchet (*Compt. rend.* **92**, 252). Die Zerstörung der organischen Substanz wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure und saurem Kaliumsulfat bewirkt. 100—500 g der verdächtigen Masse wird in geräumiger Porcellanschale mit 25 pCt. reinem saurem Kaliumsulfat vermischt und ein der organischen Masse gleiches Gewicht rauchender Salpetersäure hinzugefügt. Die anfangs sehr heftige Einwirkung muss schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. (Bei der Untersuchung auf Arsen oder Antimon wird die Operation hiermit unterbrochen.) Darauf setzt man zur Masse einen grossen Ueberschuss reiner concentrirter Schwefelsäure, so dass die Masse ganz flüssig wird und erhitzt bis fast zum Kochpunkt der Schwefelsäure so lange und nöthigenfalls unter Hinzufügung neuer Mengen Schwefelsäure, bis sämmtliche Kohle oxydirt ist. Um ganz sicher die letzten Spuren organischer Substanz zu zerstören, wirft man in die erkaltete Masse einige Salpeterkrystalle und erhitzt wieder bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Die Salzmasse wird nach dem Erkalten in kochendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf circa 1 L verdünnt und ohne zu filtriren der Elektrolyse unterworfen. Für die Untersuchung auf Quecksilber wählt man als Elektrode für den negativen Pol eine Goldplatte, auf andere Metalle eine Platinplatte. — Hat man auf Arsen oder Antimon zu prüfen, so erhitzt man nicht mit Schwefelsäure, sondern zieht die erkaltete und gepulverte kohlige Masse mit kochendem Wasser aus und untersucht das Filtrat auf diese beiden Metalle. Plauer.

Ueber die Anwendung des Baryts zur Erhaltung des Arsenspiegels aus arseniger Säure und Arsensulfiden von Ch. Brame (*Compt. rend.* **92**, 188). Verfasser schlägt vor, zur Hervorbringung des Arsenspiegels statt des Cyankaliums oder Kienrusses und Kali, welche beide wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften unangenehm sind, pulverförmiges Baryumhydrat zu verwenden. Es bildet sich bei

der arsenigen Säure Arsenmetall als schöner Ring und arsensaurer Baryt. Auch die Sulfide des Arsens geben mit Baryt den Arsenring, aber weniger leicht. Pinner.

Arsenikuntersuchungen von Tapeten führt E. Lüttkens (*Landw. Versuchsstat.* 26, 305) mit dem eingedampften wasserlöslichen Zerstörungsrückstand mittels eines ganz kleinen aus einem Reagensrohr hergestellten Marsch'schen Apparats aus. Myllus.

Methode zur direkten Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd von Ed. Donath (*Monatshefte f. Chemie* 1880, 785—88). Die Thatsache, dass aus einer Lösung von Eisenoxydul und Thonerde in überschüssigem Cyankalium durch Essigsäure Thonerdehydrat gefällt wird, bildet die Grundlage der vorgeschlagenen Methode, welche die Bestimmung des Eisens in der gleichen Menge Substanz nicht zulässt, und laut beigefügter Belege Resultate von wünschenswerther Schärfe nicht giebt. Schertel.

Trennung des Silbers, insbesondere von Blei, von Ed. Donath (*Monatshefte f. Chemie* 1880, 789—91). Eine ammoniakalische Silberlösung mit völlig reinem Glycerin und darauf mit Kalilauge versetzt, scheidet alles Silber als feines graues Pulver aus, während Blei, auch Wismuth und Kupfer unter gleichen Umständen in Lösung bleiben. Zur Trennung des Silbers von diesen Metallen wird die Lösung derselben mit 4—5 cc Glycerin, dann mit Ueberschuss von Ammoniak und 10—15 cc concentrirter Kali- oder Natronlauge versetzt und nach erfolgter klarer Lösung unter häufigem Umrühren 4—5 Minuten im Kochen erhalten. Das ausgeschiedene Silber wird mit heissem Wasser und verdünnter heisser Essigsäure gewaschen und aus dem angesäuerten Filtrate das Blei u. s. w. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Beleganalysen zeigen zufriedenstellende Resultate. Schertel.

Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zur Trennung von Kupfer und Cadmium von G. Vortmann (*Monatshefte für Chemie* 1880, 953). Die verdünnte schwefelsaure oder salzsaure Lösung der beiden Metalle wird mit unterschwefligsaurem Natron bis zur völligen Entfärbung versetzt und zum Kochen erhitzt, wodurch das Kupfer als Sulfür abgeschieden wird, alles Cadmium dagegen in Lösung bleibt. Die Zahlenbelege erscheinen befriedigend. Schertel.

Einen neuen Apparat, mit welchem die Dissociation der Ammoniaksalze gezeigt werden kann, stellt D. Tommasi folgendermassen dar (*L'Orosi* 1871, 17): Blaues Lakmuspapier wird mit kalt gesättigter, neutralisirter Salmiaklösung getränkt, zwischen Filtrirpapier oberflächlich abgetrocknet und ein Streifen davon an einem Platindraht hangend in ein Glasrohr eingeschmolzen. Taucht man das Rohr nun in kochendes Wasser, so wird der Streifen roth, um nach dem Erkalten wieder seine blaue Farbe anzunehmen. (Auch

enthalten in *Chem. News* 43, 66; *Compt. rend.* 92, 299. Inzwischen als Original abgedruckt *diese Berichte* XIV, 353.) Mylius.

Beiträge zur Gasanalyse von Fileti (*Gazz. chim.* 1881, 1—12). Es wird empfohlen (was freilich bereits durch C. Ludwig, *Ann. Chem.* 162, 47, geschehen ist) absorbirende Substanzen in Gasgemenge mittels Gypskugeln statt der Cokekugeln einzuführen. Die Brauchbarkeit dieser Methode wird durch Analysen belegt. Die von C. Ludwig in der citirten Abhandlung empfohlene Methode, Kohlenoxyd neben Wasserstoff dadurch zu bestimmen, dass man es mittels Chromsäure (1 Volum gesättigte Chromsäurelösung mit 2 Volumen Wasser verdünnt) in Kohlensäure überführt, wird verworfen, weil diese Lösung Kohlenoxyd nur sehr langsam und in gleicher Zeit auch merklich Wasserstoff oxydirt. — Zur Sättigung mit Feuchtigkeit bringt der Verfasser eine mit Wasser getränkte Gypskugel in das Gas.

Schertel.

Ueber die Gallensäuren, ihre Aufsuchung im gallenhaltigen Urin und über die Pettenkofer'sche Reaktion von Diosc. Vitali (*L'Orosi* III, 397). Um die von Pettenkofer entdeckte Rothfärbung der Lösung von Gallensäuren in Schwefelsäure mit Zucker zur Auffindung derselben im Urin benutzen zu können, ist vorgeschlagen worden, den Abdampfrückstand der ätherischen Ausschüttelung des Urins anzuwenden. Da aber Aether aus neutralem Urin sehr wenig von diesen Säuren, aus angesäuertem viel Farbstoff aufnimmt, so wird die Unlöslichkeit des gallensauren Chinins in Wasser und seine Löslichkeit in Aether zur Abscheidung der Säuren benutzt. Man versetze zu dem Zwecke den fraglichen Urin mit einer Lösung von Chininbisulfat (wohl besser Chlorhydrat?), neutralisire, wenn erforderlich, durch sehr wenig Ammoniak, schüttle mit dem dreifachen Volum Aether aus, verdunste diesen, nehme den Rückstand mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf und setze unter Rühren mit einem Glasstab einige Körnchen Zucker und dann einige Tropfen Alkohol zu. Die hierbei frei werdende Wärme reicht aus, die Färbung hervorzurufen. Für ganz sicher hält der Verfasser diese Probe aber nicht, da auch normaler Urin Substanzen an Aether abgiebt, welche die Pettenkofer'sche Reaktion liefern. Bei dieser Gelegenheit wurde folgende Farbreaktion des Chinins beobachtet: Wird Chinin in concentrirter Schwefelsäure gelöst, welcher eine Spur Kaliumchlorat zugegeben war, und zur gelben Lösung Ammoniak im Ueberschuss gefügt, so erhält man einen dunkel blaugrünen, flockigen Niederschlag, welcher sich nach dem Abdampfen zur Trockne mit schön rother Farbe in Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure löst. Ferner wurde bemerkt, dass Amylalkohol, wenn er der Lösung von Gallensäure in Schwefelsäure zugesetzt wird, darin ebenfalls eine rothe Farbe hervorruft, welche aber auf vermehrten Zusatz des Alkohols

durch Violett in blau und schliesslich in grün übergeht. An Stelle der Gallensäuren kann mit ähnlichem doch minder brillantem Erfolge eine Menge kohlenstoffreicher organischer Stoffe treten. Dieses Verhalten schlägt der Verfasser zur Auffindung des Amylalkohols im Weingeist vor. Man soll dessen Mischung mit Wasser durch Chloroform ausschütteln, dasselbe verdunsten lassen und den Rückstand nach Zusatz von etwas Aethylalkohol zu einer Lösung von Gallensäuren in Schwefelsäure geben. — Der Verfasser beobachtete weiter, dass die Pettenkofer'sche Gallensäurenreaktion auch mit anderen Stoffen — Cholesterin, Oelen, Harzen u. s. w. — eintritt (dies ist in Deutschland bereits bekannt; s. *diese Berichte* X, 298, Kingzett u. Hake). Um durch derartige Substanzen beim Aufsuchen von Gallensäuren nicht irre geführt zu werden, schlägt er vor, die betreffende Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig abzudampfen, bis die Färbung durch violettroth in gelb übergegangen ist, allgemach Wasser zuzusetzen, wodurch bei Vorhandensein von Gallensäuren eine gelbgrüne Färbung und endlich ein blaugrüner Niederschlag hervorgerufen wird, von diesem abzugiessen, ihn unter Zusatz von sehr wenig Zucker in Alkohol zu lösen und nun in der Porcellanschale in gelinder Wärme zu verdunsten. Sind Gallensäuren vorhanden gewesen, so wird der Rückstand (wie man dies aus Neubauer und Vogel ja wohl entnehmen kann) nach Verdunsten alles Alkohols prächtig rothviolett und beim Stehen an der Luft durch Wasseranziehung blau. Die übrigen Substanzen, welche mit Zucker und Schwefelsäure sonst die Pettenkofer'sche Reaktion geben, lassen die Rothfärbung nach obigem Verfahren gar nicht oder nur in geringem Maasse eintreten. Myllus.

Ueber den Nachweis der Salicylsäure im Harn von A. Borntträger (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 87). In Uebereinstimmung mit Pagliani (*Zeitschr. anal. Chem.* 18, 475) und im Widerspruch mit Marty (*Compt. rend.* 85, 92) hat der Verfasser gefunden, dass die von Robinet (*Compt. rend.* 84, 1321) angegebene Methode zum Nachweis der Salicylsäure im Harn, wonach zunächst mit überschüssigem Bleiacetat gefällt wird und nach Entfernung des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelsäure mit Eisenchlorid geprüft wird, gute Resultate lieferte. Noch 0,002 pCt. Salicylsäure konnten so deutlich nachgewiesen werden. Die Reaktion tritt erst nach einiger Zeit auf und verschwindet nicht bei stärkerem Säurezusatz. Bei Anwendung von Bleizucker werden schönere Reaktionen erhalten, als bei Anwendung von Bleiessig, doch ist letzterer in einigen Fällen vorzuziehen, da die Filtrate der Bleizucker-Fällung häufig sehr rasch dunkel werden. Will.

Zur Glycerinbestimmung im Bier von F. Clausnitzer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 58—82). Der Verfasser hat die bekannteren Methoden

zusammen gestellt (s. *diese Berichte* XI, 292. XIII, 1370. Ferner: Liebermann. *Ueber die Methoden von Griessmayer und Lallieu zur Bestimmung von Glycerin im Bier. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1880 p. 143, 1879 p. 2 u. 152*) und empfiehlt auf Grund eingehend mitgetheilter Versuche folgendes Verfahren: 50 ccm des Bieres werden auf dem Wasserbad in einer mit Glasstab tarirten Schale erwärmt, sobald die Kohlensäure entwichen ist mit ca. 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft und nach Zugabe von 10 g grobgepulvertem Marmor unter Umrühren getrocknet, bis die Masse klingend hart wird. Dann wird die Schale wieder gewogen, der Inhalt zum Pulver zerrieben und ein abgewogener Theil im Extraktionsapparat durch 20 ccm Alkohol von 88—90 pCt. (R) 4—6 Stunden extrahirt. Das Extrakt wird nach dem Erkalten mit 25 ccm wasserfreien Aethers versetzt, der Niederschlag nach dem Absitzen durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen filtrirt, mit Aether-Alkohol (3:2) ausgewaschen, dann das Filtrat im schiefliegenden Kolben auf dem Wasserbad langsam verdunstet und das rückständige Glycerin bei 100—110° so lange getrocknet, bis die Gewichtsabnahme in 2 Stunden nur noch 2 mg beträgt. Das Trocknen dauert 2—4, höchstens 6 Stunden. Ein eigens construirter Extraktionsapparat, eine Modification des von Soxhlet (*Dingl. p. J.* 232 p. 461) beschriebenen Szombathyschen Apparats ist in Abbildung beigefügt. Derselbe ist bei Optikus Mollenkopf in Stuttgart käuflich. Will.

Zur Gerbstoffbestimmung von J. Loewenthal (*Zeitschr. anal. Chemie* 20, 91). Der Verfasser theilt mit, dass nach der Angabe von Dr. Seippel bei seiner Gerbstoffbestimmung durch 5 Minuten dauerndes starkes Rühren nach Zusatz des sauren Wassers zu der Mischung von Gerbstoff- und Leimlösung eine klare leicht filtrirbare Flüssigkeit erhalten wird. Will.

Erkennung des denaturirten Alkohols von P. Cazeneuve und S. Cotton (*Bull. soc. chim.* 35, 102—104). Da gewissenloser Weise in Frankreich statt reinen Alkohols denaturirter Alkohol in der Pharmacie und Liqueurfabrikation verwendet oder den Steuerbehörden zu nochmaliger Denaturirung vorgelegt wird, so ist die Erkennung denaturirten Alkohols von hohem Werth. Die bisherige Prüfung besteht darin, dass man den Alkohol mit Schwefelsäure behandelt und an der auftretenden bräunlichen Färbung den (stets unreinen) Methylalkohol erkennt, man verlässt sich ausserdem auf den Geruch. Die Verfasser verwerfen dies ungenaue Verfahren und schlagen als Prüfungsmittel eine Tausendstel-Kaliumpermanganatlösung vor, sie stützen sich darauf, dass dies Reagens auf reinen Aethylalkohol und allerdings auch auf reinen Methylalkohol nur langsam, aber augenblicklich auf die fremden Stoffe einwirkt, welche im gewöhnlichen, zum Denaturiren gebräuchlichen Methylalkohol selbst nach Rektification über Kalk zurückbleiben.

Sie verfahren zur Prüfung ihrer Methode wie folgt: 10 ccm reiner Aethylalkohol bei 20° wurden mit 1 ccm $\frac{1}{1000}$ Chamäleonlösung versetzt, nach 20 Minuten war völlige Reduktion (Braunfärbung) eingetreten. 10 ccm Aethylalkohol mit 1 ccm käuflichen, über Kalk destillirten Holzgeistes gaben unter denselben Bedingungen sofort Braunfärbung; die Reduktion war bei 2 ccm Chamäleon momentan und vollständig, bei 4 ccm erhielt man ein tiefes Caramelbraun, mit 10 ccm entstand sofort ein Mahagonibraun. Vergleichende Versuche an Alkoholen mit 10—$\frac{1}{2}$ pCt. Holzgeist ergaben, dass 1 pCt Holzgeist leicht erkannt wird, es entsteht mit Permanganat eine Färbung, welche bei reinem Aethylalkohol erst nach 5 Minuten auftreten würde. Die Prüfung findet in einseitig geschlossenen Glasröhren statt, welche gegen eine weisse Unterlage betrachtet werden. Es wurde festgestellt, dass die käuflichen Alkohole verschiedenster Herkunft niemals stark reducirend auf Chamäleon wirken, weil sie durch die Rektificatoren und Dephlegmatoren von fremden (reducirenden) Stoffen genügend gereinigt sind; die gleiche Reinigung eines denaturirten Alkohols ist mit den einfachen Mitteln eines Gewerbtreibenden nicht zu bewerkstelligen. Das angegebene Reagens wird noch besser wirken, wenn wie früher vorgeschlagen ist, ein Methylalkohol zum Denaturiren verwendet wird, der nur 40 pCt. Holzgeist und 60 pCt fremder mehr oder weniger reducirender Stoffe enthält. Die Chamäleonlösung dient nur zum Nachweis des Methylalkohols; die quantitative Bestimmung desselben erfolgt alsdann nach den üblichen Methoden (vergl. Berthelot, *diese Berichte* VIII, 696; Riche und Bardy, *ibid.* VIII, 697; IX, 638). Gabriel.

Ueber die Anwendungen der Bleikammerkrystalle von Ch. Girard und J. A. Pabst (*Bull. soc. chim.* 35, 98—100). Die Bleikammerkrystalle, deren Verwendung für Herstellung von Azo- und Nitrosoverbindungen früher (vergl. *diese Berichte* XII, 365) empfohlen wurde, zerlegen methylirte Amine unter Gasentwicklung, Zerstörung von Methylgruppen, und Bildung von Diazo- und Amidoazokörpern, wenn man nicht mit verhältnissmässig dünnen und gut gekühlten Lösungen arbeitet. Ebenso werden Schwefelwasserstoff (unter Abscheidung von Schwefel) und viele aromatische Sulfide zerlegt; Verfasser empfehlen daher nitröse Schwefelsäure, um die Gase, welche beim Trocknen der Abfallstoffe, oder bei Umwandlung derselben in Ammoniumsulfat, sowie beim Verkohlen animalischer Materieen durch Glühen oder vermittelst Schwefelsäure entweichen, zu oxydiren, d. i. zu desinficiren: strömten z. B. die Gase schlecht ventilirter Kloaken und Düngergruben durch eine dem Gay-Lussac-Thurm ähnliche Vorrichtung, in welcher nitröse Schwefelsäure über Cokesstücke rieselte, so wurden sie vollkommen geruchlos und von Infektionsstoffen befreit. Dabei zeigte es sich, dass die Gase, welche durch den Apparat des-

inficirt werden sollen, einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt, welcher ungefähr dem Sättigungspunkt für die herrschende Temperatur entspricht, besitzen müssen; etwaiger Ueberschuss an Wasserdampf wird durch geeignete Kühlvorrichtungen entfernt. Zur Beschickung des Apparates kann die nitröse Schwefelsäure, welche bei der Herstellung von Schiessbaumwolle oder Nitrobenzol hinterbleibt, verwendet werden. Der von den geringen Mengen gelösten Nitrobenzols herrührende Geruch ist unschädlich; die aus dem Apparat ausfliessende Säure dient zur Herstellung von Ammoniumsulfat, Superphosphat u. s. w. Da sich der Preis der nitrösen Schwefelsäure überdies auf höchstens 10—12 Fr. per 100 kg stellt, so verdient sie dem Chlorkalk gegenüber den Vorzug, welcher theurer ist und schon durch Kohlensäure und Wasserdampf zersetzt wird. Eine Desinfektion durch Verbrennung, wie sie von Anderen vorgeschlagen wird, erfordert kostspielige, complicirte Oefen, und ist überdies nicht in allen Fällen anwendbar.

Gabriel.

Ueber die alaunhaltige Quelle in Harrogate von Hayton Davis (*Chem. soc.* 1881, 1, 19). Das Wasser ist schwach röthlichbraun, reagirt stark sauer auf Lakmus und besitzt einen adstringirenden Geschmack. Beim Stehen an der Luft scheidet es basisches Eisensulfat aus, indem ein Theil in Ferrisalz übergeführt wird. Der die Quelle umgebende Boden ist auch nach andauerndem, starkem Regen sauer und adstringirend. Dieser Umstand und dass die Quelle fast ringsum von Schwefelquellen umgeben ist, bekunden, dass das Alaunwasser noch fortwährend gebildet wird. Die Analyse ergab in 1 Gallone bei einem spec. Gewicht 1.00543 an Trockensubstanz 397 g und zwar:

Ferrisulfat	78.76	pCt.
Ferrosulfat	69.33	-
Aluminiumsulfat	89.47	-
Calciumsulfat	56.91	-
Magnesiumsulfat	57.38	-
Kaliumsulfat	3.14	-
Ammoniumsulfat	2.19	-
Natriumchlorid	33.96	-
Kieselsäure	3.27	-

Schotten

105. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

G. Borsche und J. Brünjes in Leopoldshall. **Neuerungen bei der Verarbeitung des Kainits.** (D. P. 12875 vom 17. April 1880.)

Das im Patent Nr. 10701 (vergl. S. 345) beschriebene Verfahren ist zu einem annähernd continuirlichen umgestaltet.

Ein cylindrisches eisernes Gefäss ist mit Kainitstücken gefüllt. Durch ein im Boden angebrachtes Rohr tritt dann heisses Wasser

langsam ein. Wenn dasselbe den oberen Rand des Kessels erreicht hat, lässt man es kurze Zeit stehen. Es bildet sich rasch eine gesättigte Kainitlösung, die man in das Krystallisirgefäss ablässt. Der Kessel wird dann wieder mit Kainit voll gefüllt. Bei diesem Verfahren enthält die Lösung nicht, wie bei dem gewöhnlichen Auslaugen, einen grossen Ueberschuss des am leichtesten löslichen Chlormagnesiums, sondern sie enthält die Kainitbestandtheile in dem ursprünglichen Verhältniss, da das Wasser zunächst mit Kainit in Berührung kommt, der seines Chlormagnesiums beraubt ist, und erst später mit frischem Kainit.

Hugo Müller in Kohlscheid bei Aachen. Gewinnung von Thonerdehydrat und event. Alkalien aus natürlichen Thonerdesilicaten. (D. P. 12947 vom 13. April 1880.) Thonerdesilicate werden mit Kalkstein, oder Magnesit oder Dolomit, und ferner mit ätzenden oder kohlensauren, oder schwefelsauren Alkalien (in letzterem Falle unter Zusatz von Kohle) innig gemischt und bis zu heller Rothgluth erhitzt. Durch Auskochen der Masse wird eine Lösung von Alkalialuminat erhalten, aus der in bekannter Weise Thonerdehydrat und Alkalicarbonat gewonnen wird. Der unlösliche, aus den Silicaten von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd u. s. w. bestehende Rückstand wird mittelst Wasserglas zu künstlichen Steinen geformt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole und Naphtosulfosäuren. (D. P. 12451 vom 3. Januar 1879.) Die Amidoderivate der Phenoläther werden in Diazoverbindungen umgewandelt und können dann als solche oder in Form von Sulfosäuren mit Aminen und Phenolen unter Bildung von Azofarbstoffen combinirt werden. Zur Darstellung der Diazoanisole bzw. deren Sulfosäuren werden besonders namhaft gemacht: Amidoanisol, Amidophenetol, Amidophenamylol, die Methyl- u. s. w. Aether des Amidocressols und der Amidonaphtole, bzw. die Sulfosäuren dieser Verbindungen. Diese geben mit je einem Molecul β-Naphtol- oder Naphtolsulfosäure rothe und violette Azofarbstoffe. Ein scharlachrother Farbstoff z. B. wird folgendermaassen erhalten. 10 kg Anisidin werden mit 30 kg conc. HCl in 200 l Wasser gelöst und durch Zusatz von 5.61 kg Natriumnitrit in salzsaures Diazoanisol verwandelt. Bei dem Eintragen dieser Lösung in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 18.20 kg β-naphtolsulfosaurem Natrium scheidet sich das „Anisolroth“ ab. Die Aether der Amidonaphtole erzeugen violette Farbstoffe.

Die Amidoanisolsulfosäuren werden so dargestellt, dass entweder Anisidin sulfurirt oder Anisolsulfosäure nitrirt und amidirt wird. Diese geben nach der Umwandlung in Diazokörper mit β-Naphtol oder dessen Mono- oder Disulfosäure rothe, cochenilleähnliche Farb-

stoffe. Die Aether der Amidonaphtolsulfosäuren erzeugen wiederum violette, orseilleähnliche Farbstoffe.

Da die Einwirkung der β-Naphtoldisulfosäure auf die Diazoverbindungen der Phenole und ihrer Aether bereits Meister, Lucius und Brüning patentirt worden ist (vgl. D. P. 3229 vom 24. April 1878 und D. P. 7217 vom 3. December 1878; diese Ber. XII, 144 u. 2108), so beziehen sich die Patentansprüche der Ludwigshafener Fabrik auf die Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoanisole auf β-Naphtolmonosulfosäure und der Diazoanisolsulfosäuren auf Naphtole, Naphtolmonosulfosäuren und Naphtoldisulfosäuren, soweit letztere nicht nach D. P. 3229 gewonnen sind.

K. Oehler in Offenbach. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Anwendung der Lauth'schen Reaktion. (D. P. 12932 vom 14. Juli 1880.) Sulfanilsäure wird in die Diazoverbindung umgewandelt und mit einer salzsauren Lösung von Aethylanilin zusammengebracht. Die so erhaltene Aethylanilindiazobenzolsulfosäure $C_6H_4\langle^{SO_3H}_{N_2-C_6H_4.N\langle^{H}}{}^{C_2H_5}$ wird mit Zinn und Salzsäure reducirt und zerfällt dabei in Sulfanilsäure und Amidoäthylanilin $(C_6H_4\langle^{NH_2}_{NH.C_2H_5})$.

Diesen Körper erhält man auch dadurch, dass salzsaures Aethylanilin mit Natriumnitrit behandelt wird, darauf das entstandene Nitrosoäthylanilin $(C_6H_5.N\langle^{NO}_{C_2H_5}$ nitrirt wird und der entstandene Nitrokörper $C_6H_4(NO_2).N\langle^{NO}_{C_2H_5}$ reducirt wird zu

$$C_6H_4.(NH_2).NH:C_2H_5.$$

Dies Amidoäthylanilin wird nach dem Verfahren von Lauth mit Schwefelwasserstoff und Oxydationsmitteln (Eisenchlorid) behandelt, wobei es sich wie Phenylendiamin verhält und einen blauen Farbstoff liefert.

Cyrus M. Warren in Paris. Verfahren zur Gewinnung von Anthracen aus Steinkohlentheer. (D. P. 12933 vom 16. Juli 1880.) Der Rückstand von der Destillation des Steinkohlentheers wird mit Petroleumrückständen innig gemischt und wiederum destillirt. Hierbei erhält man noch Anthracenöl, gemischt mit Zusetzungsprodukten des Petroleumrückstandes. Das auskrystallisirte Anthracen wird durch Auspressen gewonnen. Feste Paraffine, die darin enthalten sind, werden durch Petroleumöl und dergleichen extra-

birt und durch Auspressen mittelst der hydraulischen Presse vollends entfernt. Der Destillationsrückstand kann wie Asphalt zur Pflasterung und Bedachung verwendet werden.

Albert Domeier und C. J. Marzell in London. Verfahren zur Darstellung des künstlichen Alizarins. (D. P. 12938 v. 11. August 1880.) Wenn die Alizarinschmelze mit heissem Wasser behandelt wird, so wird schweflige Säure in die Lösung geleitet, bis alles Alkali gesättigt ist. Das ausgeschiedene Alizarin wird abfiltrirt, und die Mutterlauge wird mit Aetzkalk behandelt, d. h. kaustificirt. Das kaustische Alkali findet zur Darstellung des Alizarins wieder Verwendung, während der gefällte schwefligsaure Kalk oder Baryt, mit Schwefelsäure behandelt, die nöthige schweflige Säure wieder liefert. Die Schwefelsäure wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Anthrachinons gewonnen.

J. Streuli u. Co. in Horgen, Schweiz. Universal-Malerfarbe, welche zu Wasser-, Lack- und Oelfarben verwendbar ist. (D. P. 12925 v. 8. Juni 1880.) Eine Abkochung von Panamaholz und Leinsamen wird mit einer Lösung von Kautschuk in Leinöl versetzt. Dazu kommen beliebige Farben. Diese Mischung lässt sich sowohl mit Wasser, als auch mit Oel auftragen.

L. J. Duroux in Paris. Neuerungen in der Herstellung von Copallack. (D. P. 12497 vom 20. Januar 1880.) Terpentingeist wird mit Pulver von Bleiglätte, Braunstein oder andere Oxyde geschüttelt. Derselbe nimmt Sauerstoff auf. Er wird dann mit geschmolzenem Copal und Leinölfirniss vermischt.

Paul Gondolo in Paris. Verfahren zur Extraction des Tannins. (D. P. 12876 v. 23. April 1880. Zusatz zu D. P. 7864 v. 2. April 1879.) Die tanninhaltigen Rinden und Hölzer werden mit Wasser extrahirt, welches ein schweflig- oder doppelschwefligsaures Salz (Natrium) aufgelöst enthält. Dadurch werden die schädlich wirkenden Kalksalze entfernt. Die Lösung wird durch Schwefelsäure leicht angesäuert, dann mit Blut geklärt, filtrirt und eingedampft.

Niels Georg Sörensen in Stockholm. Schwarzfärben von Leder. (D. P. 13185 vom 13. October 1880.) Rothgares Leder wird einer einprocentigen neutralen Lösung von vanadinsaurem Ammoniak in der Wärme behandelt.

Victor von Schlippe in Moskau. Patronen zum Feuerlöschen. (D. P. 12800 vom 2. September 1880.) Die Patronen werden mit Natrium-Thonerdesulfat und, durch Pergamentpapier davon getrennt, mit Natriumsulfit gefüllt. Beim Gebrauch wird der Inhalt in das Löschwasser entleert.

Paul Richter und W. Triebel in Berlin. Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas durch Verdunstung flüssiger Kohlenwasserstoffe. (D. P. 12150 vom 22. Juni 1880.) Ein Gebläse

treibt Luft in den Carburirapparat, ein anderes saugt die carburirte Luft ab. Letzteres fördert mehr in der Zeiteinheit, als ersteres. Der Carburirapparat enthält unten einen grösseren Behälter und darüber eine Reihe Teller mit Gasolin angefüllt. Letztere sind abwechselnd mit dem Mantel des Gefässes oder einem centralen Rohr verbunden. Die unten eintretende Luft passirt die Teller und tritt oben in das centrale Rohr, welches sie unten verlässt. Dies Rohr ist mit Ventilen versehen. Diese stehen mittelst einer Stange in Verbindung mit einer Taucherglocke, welche den Apparat oben abschliesst. Wenn die Kohlenwasserstoffe sehr flüchtig sind, so wird durch die zunehmende Spannung im Innern die Taucherglocke und damit die Ventilstange gehoben. Letztere hebt zunächst das oberste, danach successive die unteren Ventile. Infolge dessen wird die Luft veranlasst, nicht die ganze Reihe der Teller zu passiren, sondern nun einen kürzeren Weg zurückzulegen, um in das centrale Ableitungsrohr zu gelangen. Es wird dadurch eine gleichmässige Sättigung der Luft erzielt.

Franz Littmann in Halle. Eisbildner zur Erzeugung von Klareis und für chemische Zwecke. (D. P. 11970 vom 7. Februar 1880.) In dem Wasserkasten, dessen Wasser gefrieren soll, liegt der Gefrierkasten. Der untere Boden desselben berührt die Wasserfläche. Die Rohre, welche das zur Kälteerzeugung dienende Mittel in diesen Kasten ein- und ausführen, sind so angeordnet, dass letzterer sich um dieselben als um seine Axe drehen kann. Wenn sich an den Kasten genügend Eis angesetzt hat, so schlägt man denselben um und lässt durch einen durch die Rohre und den Kasten gehenden warmen Strom den Eisblock abthauen. Der Wasserkasten ist mit einem Ueberlaufrohr versehen, durch welches das durch das Eis verdrängte Wasser ablaufen kann.

Nächste Sitzung: Montag, 14. März 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 14. März 1881.

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

Der Vorsitzende bedauert, die Sitzung mit der Anzeige von dem erfolgten Ableben eines Mitgliedes der Gesellschaft eröffnen zu müssen. Hr. Dr. J. Cohen, der Leiter einer grossen Anstalt für Theerdestillation in Amsterdam, welcher sich in dieser Stellung hervorragende Verdienste um die Entwickelung der Anthracenindustrie erworben habe, sei gestorben.

Die Gesellschaft erhebt sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von den Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst sodann die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, nämlich die HHrn.: A. Horstmann aus Heidelberg, W. v. Miller aus München und Ph. Schreiner aus Triesdorf, sowie Hrn. Winkelmann aus Hohenheim, welcher der Sitzung als Gast beiwohnt.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu ausserordentlichen Mitgliedern proclamirt die Herren:

Schulz, Marburg;
G. Reinders, Wageningen;
Carl Scriba, Reinheim;
Carl Pahl, Berlin;
Oscar Schmerber,
Georg Wacker,
Alfred Weill,
Georg v. Georgievics,
Ignacy Bendetson,
Sylvin Golkowsky,
Eduard Metzger,
Emil Praetorius,
Robert Biedermann,
Joseph Hechinger,
Joseph Riedel,
} Mülhausen i./E.;

Prof. Charles E. Munroe, Annapolis, Maryland;
Prof. Wm. R. Nichols, Boston;
Alfred Fürth, Wien;
Dr. Stanislaus Przybytek, Petersburg;
Dr. Arthur Krause, Berlin;
Dr. Henry M. Rau, München;
Joseph Brandl, München;
A. Deichert, Erlangen;
Albert Baur, Georg Kumpf, Eugen Sapper, } Tübingen;
Wm. Rupp, New-York;
Alfred Waage, Ludwig Haitinger, Gustav Snoeck, } Wien;
Carl Schulte, Ludwig Czimatis, } Aachen;
Spiridon A. Oeconomides, Paris;
Richard Kraaz, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Fritz Rettig, Chimiste chez Mill. Heilmann et Cie., Mülhausen i./E. (durch Otto N. Witt und E. Nölting);
Dr. Klippel, Mainz (durch C. Engler und E. Herbst);
Dr. Jean Krutwig, Liège, rue des Augustins 6 / Zaron d'Otreppe de Bouvette, Liège, rue des larmes 5 / Camille Winsinger, Bruxelles, St. Gilles } (durch O. Wallach und H. Klinger);
Dr L. Schäfer, Chem. Inst., Kiel (durch A. Ladenburg und L. Rügheimer);
E. Mennel, Behrend, P. Prinz, Klinghardt, T. Reibstein, T. Curtius, } Univers.-Laborator. zu Leipzig (durch E. Carstanjen und H. Ost);
C. H. Slaytor, W. G. Brown, } Heidelberg, Bismarkplatz 11 (durch L. Schreiner und F. Tiemann);
Moses Merkin, Tübingen, Neuestr. 11 (durch Lothar Meyer und W. Staedel);

F. W. Morse, Assistant in Agricultural Chemistry, Berkeley, University of California (durch W. B. Rising und J. M. Stillman);
Dr. G. W. Bremer, Rotterdam (durch C. Liebermann und A. von Dorp);
H. Wolff, Winterthur (durch H. Abeljanz und C. Huggenberg);
Hans Pauckseh, Berlin, Auguststr. 1 (durch G. Weiss und P. Koppe);
Ilinski, Berlin, Klosterstr. 36
Dr. Schüler, Sternstr. 11,
Dr. Pawolleck, } Stockmannsmühle 16, } Elberfeld (durch J. Philipp und E. Bamberger).
Dr. A. Goldschmiedt,

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

67. American Chemical Journal. Vol II. No. 6. (Vom Redacteur.)
376. Naumann, Alexander. Die Heizungsfrage, mit besonderer Rücksicht auf Wassergaserzeugung und Wassergasheizung. Giessen 1881. (Verf.)
375. Müller, Max. Die Fabrikation der für die Glasmalerei, Emailmalerei und Porcellanmalerei geeigneten Farben. 4. Aufl. Weimar 1880. (Verf.)
1183. Herrmann, Felix. Ueber das Product der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester. Habil.-Schr. Würzburg 1881. (Verf.)
1184. Arata, Pedro N. Estudio químico de la Persea Lingue. — Nota sobre la Thevetia Iccotli Dc. — Nota sobre la pretentida identidad de la Paitina con la Aspidosperming. Sep.-Abdr. (Verf.)
1185. Müller, Max. Ueber die Färbungen, welche Eisen- und Manganverbindungen dem Glase ertheilen, und deren Mischfarben. — Ueber eine einfache Methode zur schnellen Nachweisung des Bleis und Kupfers in Gläsern und Emaillen und sicheren Unterscheidung grüner und rother Farbengläser. Sep-.Abdr. (Verf.)
1186. Leeds, Albert R. The litterature of ozone and peroxide of hydrogen. Sep.-Abdr.
1187. —. On peroxide of hydrogen and ozone. — On the action of hyponitric anhydride on organic bodies. — Laws governing the decomposition of aequivalent solutions of iodides under the influence of actinism. — Action of light on the soluble iodides, with the outlines of a new method in actinometry. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
H. Landolt.

Mittheilungen.

106. Fr. Gantter u. Carl Hell: Zur Kenntniss der Azelaïnsäure.

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.

Die zweite Säure, mit deren Studium wir uns im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Oxydation der Fette und höheren Fettsäuren näher beschäftigt haben, war das nächste Homologe der Korksäure die Azelaïnsäure. Wir haben die Eigenschaften derselben und der Mehrzahl ihrer Salze in ebenso eingehender Weise untersucht, wie früher[1]) die der Korksäure und geben im Nachstehenden eine gedrängte Uebersicht über die bis jetzt erhaltenen Resultate.

Die zu unseren Versuchen dienende Azelaïnsäure wurde durch Oxydation des Ricinusöls, des nach unseren Erfahrungen wie auch nach den bisherigen Angaben geeignetsten Ausgangsmaterials, mittelst Salpetersäure erhalten. Die Trennung der hierbei entstehenden wesentlichsten Oxydationsprodukte — Korksäure und Azelaïnsäure — bewerkstelligten wir durch combinirte Anwendung der beiden schon von Arppe angewandten und neuerdings wieder von Schorlemmer empfohlenen Methoden: Behandlung des geschmolzenen und feingepulverten Säuregemisches mit kaltem Aether und mehrmals wiederholte fractionirte Fällung des in Aether leicht löslichen Theiles als Kalksalz.

Die so erhaltene Azelaïnsäure besass alle Zeichen der Reinheit. Sie krystallisirte aus Wasser in grossen äusserst dünnen Blättern von prächtigem Perlmutterglanz; aus Aether in compacteren prismatischen, unter sich verwachsenen und daher schwierig zu bestimmenden Formen. Sie schmolz genau bei 106° und erstarrte wieder grossblätterig krystallinisch. Das Aussehen der geschmolzenen und wieder erstarrten Säure ist besonders charakteristisch für die Azelaïnsäure und bezeichnend für ihre Reinheit. Die ganz reine Säure bildet nach dem Erstarren einen Krystallkuchen, der aus grösseren zusammenhängenden, aber deutlich begrenzten nahezu quadratischen Blättchen besteht und dessen Oberfläche daher schachbrettartig gezeichnet erscheint. Schon Spuren von Korksäure lassen diese Krystallblätter bedeutend kleiner erscheinen; steigt aber der Korksäuregehalt nur auf einige Procente, so erstarrt die geschmolzene Säure nicht mehr blätterig, sondern undeutlich krystallinisch in kugeligen oder warzenförmigen Aggregaten mit gleichzeitig auftretenden, den Zusammenhang der Fläche unterbrechenden Höhlungen.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1165.

Sie ist in Wasser schwerer löslich als die Korksäure, in Aether dagegen leichter als diese; in Alkohol löst sie sich sehr leicht auf. 100 Thl. Wasser lösen bei 12° 0.108 Thl. der Säure; 100 Thl. Aether bei 11° 1.88, bei 15° 2.68 Thl. der Säure.

Mit den Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Für sich erhitzt destillirt sie unter gewöhnlichem Luftdruck bei einer mit Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmbaren Temperatur zum grössten Theile unzersetzt und ohne Bildung eines Anhydrids. Erst gegen das Ende der Destillation treten braune, ölige, auf Wasser schwimmende Zersetzungsprodukte von brenzlichem Geruche auf, während eine geringe Menge kohliger Substanz im Rückstand bleibt. Von heisser, starker Salpetersäure wird sie sehr langsam angegriffen. Selbst nach mehrtägigem Kochen krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil der Säure unverändert heraus. Unter den Oxydationsprodukten konnte bis jetzt nur Bernsteinsäure nachgewiesen werden; daneben entstehen noch andere in Wasser und Aether leichter lösliche Produkte, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die Anwesenheit selbst minimaler Mengen von Korksäure konnte dagegen nicht constatirt werden.

Neutrales Kaliumsalz. Wird durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kaliumcarbonat als undeutliche, aus feinen fettglänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse erhalten, welche an feuchter Luft zerfliesst. (Kaliumgehalt: gefunden 29.73 pCt., die Formel $K_2C_9H_{14}O_4$ verlangt 29.54 pCt.)

Saures Kaliumsalz. Neutralisirt man eine Lösung der Säure mit soviel Kaliumcarbonat, als zur Bildung des sauren Salzes nöthig ist, so erhält man beim Abdampfen der Lösung bis zur Trockene eine weisse Krystallmasse, welche an Alkohol keine freie Säure abgiebt und welche die Zusammensetzung des sauren Kalisalzes besitzt. (Kaliumgehalt: gefunden 17.42 pCt., berechnet für $KHC_9H_{14}O_4$ = 17.25 pCt.) Verdampft man dagegen nicht bis zur Trockene, sondern lässt die Lösung erkalten, so krystallisirt zuerst freie Säure heraus, dann folgen bei weiterem Eindampfen und Krystallisirenlassen schwer lösliche, kugelig sich ausscheidende Salze, welche im Kaliumgehalt einem vierfach sauren Salze entsprechen (Kaliumgehalt: gefunden 8.73 und 9.95 pCt., berechnet für $KHC_9H_{14}O_4 + H_2C_9H_{14}O_4$ = 9.44 pCt.), hierauf solche mit dem Kaliumgehalt des zweifach sauren Salzes, und schliesslich bleibt in der Mutterlauge zerfliessliches neutrales Salz zurück.

Es scheint demnach das saure Kaliumsalz in wässeriger Lösung nicht zu existiren, sondern sich in freie Säure und neutrales Salz zu spalten; diese Annahme wird noch durch die Beobachtung bestätigt, dass sich, wenn man das durch Abdampfen erhaltene und zur Entfernung von etwa beigemengter freier Säure mit Alkohol behandelte

saure Salz aus heissem Wasser umkrystalliren will, dieselben Erscheinungen, Spaltung in freie Säure und Abscheidung von saurem und neutralem Salz, wiederholen.

Neutrales Natriumsalz, dargestellt wie das neutrale Kaliumsalz, krystallisirt in undeutlichen glänzenden Blättchen mit 1 Molekül Wasser; es ist leichtlöslich in Wasser aber nicht zerfliesslich. (Gewichtsverlust des lufttrockenen Salzes bei 111° 7.13 pCt., die Formel $Na_2C_9H_{14}O_4 + H_2O$ verlangt 7.13 pCt. Natriumgehalt: gefunden = 19.56 und 19.80 pCt., berechnet für $Na_2C_9H_{14}O_4$ = 19.82 pCt.)

Saures Natriumsalz wurde in derselben Weise wie das saure Kaliumsalz durch unvollständige Neutralisation der freien Säure mit Natriumcarbonat darzustellen gesucht; aber auch hier zeigten sich ähnliche Erscheinungen, wie bei dessen Darstellung. Lässt man die heisse wässerige Lösung des sauren Natriumsalzes erkalten, so krystallisirt zuerst freie Säure heraus, die zweite Krystallisation enthält kugelförmige Krystalle, deren Natriumgehalt annähernd dem eines sauren Salzes entspricht (Natriumgehalt: gefunden 13.1 pCt., die Formel $NaC_9H_{15}O_4$ verlangt 10.95 pCt.); der Natriumgehalt der dritten und vierten Krystallisation nähert sich demjenigen des neutralen Salzes. (Natriumgehalt der dritten und vierten Krystallisation gefunden: 18.89 pCt. und 19.43 pCt., die Formel $Na_2C_9H_{14}O_4$ verlangt 19.82 pCt.)

Neutrales Ammoniumsalz lässt sich nur durch Abdunsten der mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure in einer Ammoniakatmosphäre über Kalkhydrat in grösseren glänzenden Blättchen erhalten. Durch Trocknen bei 100° verliert es sein Ammoniak langsam, sehr rasch und vollständig dagegen bei 110°, wobei es zugleich schmilzt und in die freie Säure übergeht. In Wasser ist es sehr leicht löslich, genau lässt sich die Löslichkeit wegen der schon während des Lösens eintretenden theilweisen Dissociation nicht bestimmen. (Ammoniumgehalt: gefunden = 15.95 pCt., berechnet für $(NH_4)_2C_9H_{14}O_4$ = 16.21 pCt.)

Saures Ammoniumsalz bildet sich immer beim Abdampfen einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Azelaïnsäure auf dem Wasserbad, oder beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure oder an der Luft, in fettglänzenden Blättchen, die sich beim Trocknen wie das neutrale Salz verhalten; in Wasser löst es sich schwerer als Letzteres. (Ammoniumgehalt: gefunden = 8.80 und 8.62 pCt., berechnet für $(NH_4)C_9H_{15}O_4$ = 8.78 pCt.).

Bariumsalz. Wird durch Fällung der Alkalisalze durch Chlorbarium oder durch Abdampfen der mit kohlensaurem Baryt neutralisirten Lösung der Säure in undeutlichen Krystallkrusten mit 1 Molekül Wasser erhalten. 100 Thl. Wasser lösen bei 16.5° 0.650 Thl., bei 100° 0.628 Thl. wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 5.34 und 5.13 pCt.; die Formel $BaC_9H_{14}O_4 + H_2O$

verlangt 5.27 pCt. Bariumgehalt: gefunden 42.21 und 42.44 pCt., berechnet für $BaC_9H_{14}O_4$ = 42.41 pCt.)

Strontiumsalz lässt sich wie das Bariumsalz erhalten. Es krystallisirt undeutlich mit 1 Mol. Wasser. 100 Thl. Wasser lösen bei 18° 0.930, bei 100° 1.853 Thl. wasserfreies Salz. Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 6.32 pCt., berechnet für $SrC_9H_{14}O_4 + H_2O$ = 6.17 pCt. Strontiumgehalt: gefunden 31.75 pCt., berechnet für $SrC_9H_{14}O_4$ = 31.99 pCt.)

Calciumsalz wird wie das Bariumsalz entweder durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Azelaïnsäure durch Chlorcalcium oder durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen als wasserfreies krystallinisches Pulver erhalten. 100 Thl. Wasser lösen bei 17.5° 0.186 Thl., bei 100° 0.193 Thl. Salz. (Calciumgehalt: gefunden 17.40 pCt., berechnet für $CaC_9H_{14}O_4$ = 17.69 pCt.)

Magnesiumsalz wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurer Magnesia und Eindampfen der Lösung in grösseren, fettglänzenden, blätterigen Krystallen mit 3 Molekülen Wasser erhalten; das bei 110° getrocknete Salz nimmt beim Liegen unter Wasser sein Krystallwasser wieder vollständig auf. 100 Thl. Wasser lösen bei 18° 3.63, bei 100° 4.74 Thl. wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes 20.12 und 20.62 pCt., berechnet für $MgC_9H_{14}O_4 + 3H_2O$ = 20.45 pCt. Magnesiumgehalt: gefunden 11.51 und 11.32 pCt., berechnet für $MgC_9H_{14}O_4$ = 11.43 pCt.)

Aluminiumsalz wird als weisser voluminöser Niederschlag beim Fällen der Alkalisalze mit Aluminiumsulfat erhalten. 100 Thl. Wasser lösen bei 13° 0.0011 Thl. Salz.

Eisenoxydsalz wird in derselben Weise durch Fällen mit Eisenchlorid als rothbrauner Niederschlag erhalten. 100 Thl. Wasser lösen bei 14.5° 0.0018 Thl. Salz.

Manganoxydulsalz fällt in der Kälte erst nach einiger Zeit, in der Hitze sogleich, als weisser, ins Röthliche spielender, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag mit 3 Molekülen Wasser aus. 100 Thl. Wasser lösen bei 14° 0.206, bei 100° 0.108 Thl. wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes beim Trocknen bei 110° 17.96 pCt., berechnet für $MnC_9H_{14}O_4 + 3H_2O$ = 18.30 pCt. Mangangehalt: gefunden 22.97 u. 22.74 pCt., berechnet für $MnC_9H_{14}O_4$ = 22.81 pCt.)

Nickeloxydulsalz wird durch Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Nickeloxydul und langsames Verdunsten der Lösung im Vacuum in gut ausgebildeten, apfelgrünen, prismatischen Krystallen mit 6 Molekülen Wasser erhalten. 100 Tb. Wasser ösen bei 16° 0.683, bei 100° nur 0.563 Theile wasserfreies Salz. Durch Trocknen bei 110° wird das Salz gelb; beim Liegen unter Wasser nimmt das getrocknete Salz nur 1 Molekül Wasser wieder

auf. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 30.42 pCt., ber. für $Ni\,C_9\,H_{14}\,O_4 + 6\,H_2\,O = 30.59$ pCt. Gewichtsverlust des getrockneten Salzes nach dem Liegen unter Wasser 6.85 pCt., das Salz mit 1 Molekül Wasser verlangt 6.84 pCt., Nickelgehalt gefunden: 23.93 und 23.78 pCt., berechnet für $Ni\,C_9\,H_{14}\,O_4 = 34.08$ pCt.).

Kobaltoxydulsalz wird wie das Nickeloxydulsalz in noch besser ausgebildeten, hellrothen, sechsseitigen, langen, tafelförmigen Krystallen, ebenfalls mit 6 Molekülen Wasser erhalten.

100 Theile Wasser lösen bei 13° 0.693 Theile, bei 100° nur 0.225 Theile wasserfreies Salz. Durch Trocknen bei 110° wird das Salz blauviolett; das getrocknete Salz nimmt unter Wasser nur 3 Moleküle Wasser wieder auf und färbt sich dabei purpurroth. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 30.47 pCt., ber. für $Co\,C_9\,H_{14}\,O_4 + 6\,H_2\,O = 30.59$ pCt. Gewichtsverlust des getrockneten Salzes nach dem Liegen unter Wasser 18.14 pCt., das Salz mit $3\,H_2\,O$ verlangt 18.06 pCt. Kobaltgehalt: gef. 23.82 pCt., ber. für $Co\,C_9\,H_{14}\,O_4 = 24.08$ pCt.)

Zinksalz ensteht als wasserfreier, krystallinischer Niederschlag durch Fällung in der Kälte. 100 Theile Wasser lösen bei 12° 0.026 Theile Salz (Zinkgehalt: gef. 25.94 pCt., ber. für $Zn\,C_9\,H_{14}\,O_4 = 25.89$ pCt.).

Cadmiumsalz. Wird durch Fällen als weisser, aus wasserfreien, feinen, glänzenden Krystallnädelchen bestehender Niederschlag erhalten. 100 Theile Wasser lösen bei 18.5° 0.064 Theile Salz (Cadmiumgehalt: gef. 37.18 pCt., ber. für $Cd\,C_9\,H_{14}\,O_4 = 37.58$ pCt.).

Kupfersalz. Der durch Fällung erhaltene blaugrüne, ziemlich voluminöse Niederschlag ist wasserfrei und nimmt auch bei längerem Verweilen unter Wasser kein Krystallwasser auf, wodurch er sich wesentlich von dem korksauren Kupfer unterscheidet. 100 Theile Wasser lösen bei 23° 0.010 Theile Salz (Kupfergehalt: gef. 25.41 und 25.53 pCt., ber. für $Cu\,C_9\,H_{14}\,O_4 = 25.42$ pCt.).

Bleisalz ist ein wasserfreier, weisser, schwerer, pulvriger Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei 24° 0.006 Theile Salz (Bleigehalt gef. 52.32 und 52.36 pCt., ber. für $Pb\,C_9\,H_{14}\,O_4 = 52.67$ pCt.).

Das Quecksilberoxydsalz wird als weisser, kryptokrystallinischer, das Quecksilberoxydulsalz als weisser, feinpulvriger Niederschlag erhalten. 100 Theile Wasser lösen von ersterem 0.001, von letzterem 0.0003 Theile Salz.

Silbersalz. Es entsteht beim Fällen als weisser, pulvriger, voluminöser Niederschlag, der sich am Lichte etwas bräunt. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 0.0015 Theile Salz (Silbergehalt: gef. 53.48 pCt., ber. für $Ag_2\,C_9\,H_{14}\,O_4 = 53.70$ pCt.).

	Korksäure	Azelainsäure	Löslichkeits-Coëfficient
Freie Säure	bei 15° = 0.142	bei 12° = 0.108	1.3
	$BaC_8H_{12}O_4$	$BaC_9H_{14}O_4 + H_2O$	
Baryumsalz	bei 7.5° = 2.19	bei 16.5° = 0.650	3.3
	bei 100° = 1.80	bei 100° = 0.628	2.8
	$SrC_8H_{12}O_4$	$SrC_9H_{14}O_4 + H_2O$	
Strontiumsalz	bei 14° = 2.9	bei 18° = 0.930	3.0
	bei 100° = 1.9	bei 100° = 1.353	1.0
	$CaC_8H_{12}O_4 + H_2O$	$CaC_9H_{14}O_4$	
Kalciumsalz	bei 14° = 0.620	bei 17° = 0.186	3.3
	bei 100° = 0.423	bei 100° = 0.193	2.2
	$MgC_8H_{12}O_4 + 3H_2O$	$MgC_9H_{14}O_4 + 3H_2O$	
Magnesiumsalz . . .	bei 20° = 13.45	bei 18° = 8.62	3.7
		bei 100° = 4.73	
	$MnC_8H_{12}O_4 + 3H_2O$	$MnC_9H_{14}O_4 + 3H_2O$	
Mangansalz	bei 13° = 1.080	bei 14° = 0.206	5.1
		bei 100° = 0.108	
	$NiC_8H_{12}O_4 + 4H_2O$	$NiC_9H_{14}O_4 + 6H_2O$	
Nickelsalz	bei 7.5° = 0.791	bei 16° = 0.683	1.9
	bei 18° = 1.260	bei 100 = 0.563	
	$CoC_8H_{12}O_4 + 4H_2O$	$CoC_9H_{14}O_4 + 6H_2O$	
Cobaltsalz	bei 18° = 1.98	bei 13° = 0.693	1.6
	bei 100° = 0.85	bei 100° = 0.224	3.8
	$ZnC_8H_{12}O_4$	$ZnC_9H_{14}O_4$	
Zinksalz	bei 14° = 0.041	bei 12° = 0.027	1.5
	$CdC_8H_{12}O_4 + H_2O$	$CdC_9H_{14}O_4$	
Cadmiumsalz	bei 17° = 0.080	bei 18° = 0.065	1.2
	$CuC_8H_{12}O_4 + H_2O$	$CuC_9H_{14}O_4$	
Kupfersalz	bzw. $CuC_8H_{12}O_4 + 2H_2O$		
	bei 16° = 0.024	bei 23° = 0.010	2.4
	$PbC_8H_{12}O_4$	$PbC_9H_{14}O_4$	
Bleisalz	bei 16° = 0.008	bei 24° = 0.006	1.3
	$Ag_2C_8H_{12}O_4$	$Ag_2C_9H_{14}O_4$	
Silbersalz	bei 8° = 0.0075	bei 14° = 0.0015	5.0

Zur besseren Uebersicht geben wir schliesslich noch eine Zusammenstellung über die Löslichkeitsverhältnisse der Korksäure und Azelaïnsäure, sowie ihrer wichtigsten Salze. Die in der vorstehenden Tabelle angeführten Zahlen geben die von 100 Theilen Wasser gelöste Menge wasserfreien Salzes an; die in der letzten Spalte angeführten Coëfficienten drücken das Löslichkeitsverhältniss, zwischen den beiden Säuren und ihren Salzen aus; sie zeigen an, um wieviel löslicher die korksauren Salze gegenüber den azelaïnsauren sind.

Bei näherer Betrachtung dieser Tabelle treten die eigenthümlichen Unterschiede, welche die Salze der beiden Säuren sowohl in ihrer Löslichkeit als auch häufig genug in ihrem Krystallwassergehalte zeigen, deutlich hervor. Es ergiebt sich, dass die korksauren Salze im Durchschnitt etwa dreimal löslicher sind als die azelaïnsauren. Ein bemerkenswerther Unterschied zeigt sich namentlich auch bezüglich der Löslichkeit in der Hitze. Während die korksauren Salze soweit bis jetzt untersucht, in der Siedhitze durchgängig schwerer löslich sind, als bei gewöhnlicher Temperatur, ist dies nur bei einem Theile der azelaïnsauren Salze der Fall, bei andern ist dagegen die Löslichkeit in der Hitze und in der Kälte nahezu gleich und bei noch andern tritt sogar das umgekehrte Verhältniss ein, wie dies besonders das Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalz beweisen.

In Betreff des Unterschiedes im Krystallwassergehalt sind auch wieder die Erdalkalisalze charakteristisch. So krystallisirt der azelaïnsaure Baryt und Strontian mit 1 Molekül Wasser, während die entsprechenden korksauren Salze wasserfrei sind; umgekehrt enthält der korksaure Kalk 1 Molekül Krystallwasser, während der azelaïnsaure Kalk wasserfrei krystallisirt.

Weitere Unterschiede zeigen sich noch bei den Kobalt- und Nickel- sowie bei den Kupfer- und Cadmiumsalzen. Das korksaure Kobalt- und Nickeloxydul krystallisiren mit 4, die azelaïnsauren Salze mit 6 Molekülen Wasser; das korksaure Cadmium enthält 1 Molekül, das azelaïnsaure kein Wasser. Das korksaure Kupfer fällt als ein blaugrünes Salz mit 1 Molekül Wasser aus und nimmt beim Liegen im Wasser unter Veränderung seiner Farbe in ultraminblau, noch 1 weiteres Molekül Wasser auf. Das azelaïnsaure Kupfer dagegen ist und bleibt wasserfrei.

Auf die aus diesen Untersuchungen sich ergebenden praktischen Consequenzen hinsichtlich der Trennung und Unterscheidung der beiden Säuren werden wir in einer späteren Mittheilung zurückkommen, wenn wir noch einige weitere zu diesem Zwecke unternommenen Versuche vollendet haben werden.

Stuttgart, Febr. 1881. Chem. Labor. der techn. Hochschule.

107. A. W. Hofmann und W. v. Miller: Ueber Cresolderivate.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXLVI; vorgetragen in der Sitzung von Herrn W. von Miller.]

Der schöne, blaue Farbstoff, welchen der Eine von uns vor einiger Zeit[1]) durch die Einwirkung von Ammoniak auf Eupittonsäure gewonnen hat, lässt sich als ein sechsfach methoxylirtes Pararosanilin auffassen und es lag daher die Möglichkeit vor, — auf welche bereits hingedeutet worden ist, — diesen Körper auch durch Oxydation einer Mischung der dimethoxylirten Derivate des Anilins und Toluidins zu gewinnen.

Versuche in dieser Richtung, welche noch nicht zu einem Abschlusse gekommen sind, haben uns veranlasst, die methoxylirten Basen überhaupt näher zu studiren. Einige bei diesen Versuchen gewonnene Ergebnisse, zumal einige Erfahrungen über die Nitrirung der Cresole, erlauben wir uns der Gesellschaft schon heute mitzutheilen.

Ueber die Nitrocresole liegen nur vereinzelte Angaben vor. Von den zahlreichen Nitroderivaten, welche die Theorie andeutet, sind bisher nur fünf, eine Mono-, drei Dinitro- und eine Trinitroverbindung bekannt.

Die ersten Beobachtungen über Nitrirung der Cresole rühren von Duclos[2]) her. Derselbe hat durch Behandlung von Cresol (Siedepunct 203°) mit ganz verdünnter Salpetersäure bei 70° ein schweres Oel erhalten, welches er seinen Eigenschaften nach als Mononitrocresol ansprechen zu dürfen glaubte.

Genauere Angaben über Mononitrocresol verdanken wir P. Wagner[3]), welcher die bei 33° schmelzende Verbindung durch Kochen des acetylirten Nitroparatoluidins mit wässriger Kalilauge darstellte, bei welcher Behandlung sich die Hydroxylgruppe der Amidogruppe unter Ammoniakentwicklung substituirte.

Endlich haben Armstrong und Thorpe[4]) ein mit dem Wagner'schen identisches Nitrocresol durch Nitrirung von reinem Paracresol erhalten.

Wir haben zunächst den Wagner'schen Versuch wiederholt und können die Angaben desselben in jeder Beziehung bestätigen, die

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XI, 1459.
[2]) Duclos, Ann. Chem. Pharm. CIX, 185.
[3]) Wagner, „Ueber einige durch Einwirkung der Alkalien auf die entsprechenden Nitramine erhaltenen Nitrophenole." Inauguraldissertation, Berlin 1874.
[4]) Armstrong u. Thorpe, Rep. Br. Assoc. 1875, 112. Jahresber. 1876, 452.

Ausbeute an Nitrocresol nach dieser Methode ist indess so unbefriedigend, dass wir uns alsbald nach einer anderen Darstellungsweise umsehen mussten.

Nitrirung des käuflichen Cresols.

Es schien zweckmässiger für die Darstellung der Nitrocresole, von dem Cresol selber auszugehen. Das von uns studirte Material stammte aus der Fabrik von Kahlbaum und war, wie uns Hr. Dr. Bannow mittheilte, aus rohem Toluidin, das der Hauptmenge nach aus Orthotoluidin bestand, gewonnen worden.

Wir versuchten zunächst den von Duclos eingeschlagenen Weg der directen Nitrirung, gelangten aber auf diesem nicht zum Ziele, obwohl wir Säuren von sehr verschiedener Concentration bei sehr verschiedenen Temperaturen in Anwendung brachten.

Die Nitrirung verläuft dagegen in erwünschter Weise, wenn man zu 3 Theilen Salpetersäure (Vol. Gew. 1.4), die in der doppelten Menge Eisessig gelöst ist, 2 Theile Cresol in der gleichen Menge Eisessig gelöst langsam und unter starker Abkühlung zutropfen lässt.

Durch Wasserzusatz fällt aus der so gewonnenen Flüssigkeit ein schweres Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf einer vorläufigen Reinigung unterworfen wird. Hierbei bleiben harzartige Producte in der Retorte, welche zu einer näheren Untersuchung nicht einladen, dagegen lassen sich aus dem Destillat nicht weniger als vier verschiedene, wohl characterisirte Körper, drei Mononitroverbindungen und ein Dinitroderivat, gewinnen.

Dinitroverbindung.

Was zunächst die Dinitroverbindung anlangt, so kann sie leicht von den übrigen Nitroverbindungen getrennt und rein erhalten werden, denn sie geht mit den Wasserdämpfen zuletzt über. Dieser Körper schmilzt bei 83° und ist offenbar identisch mit dem Dinitrocresol, welches von Beilstein und Kreusler[1]) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol, von Armstrong und Field[2]) durch Behandlung von nitrirtem α-cresolsulfosaurem Salz mit Salpetersäure und von rohem Cresol mit verdünnter Salpetersäure, von Martius und Wichelhaus[3]) durch Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Toluidin, von Wichelhaus[4]) aus dem sogen. Goldgelb, von Wagner[5]) beim Erhitzen von Dinitrotoluidin mit

---

[1]) Beilstein u. Kreusler, Jahresber. 1866, 860.
[2]) Armstrong u. Field, Jahresber. 1874, 476.
[3]) Martius u. Wichelhaus, diese Berichte II, 207.
[4]) Wichelhaus, diese Berichte VIII, 176.
[5]) Wagner, Dissert., Berlin 1874.

schwacher Natronlauge, von Pechmann [1]) aus Paracresolmetasulfosäure mittelst Salpetersäure, von Piccard [2]) aus sogen. Saffransurrogat erhalten worden ist.

Mononitroverbindungen.

Nitrocresol vom Schmelzpunkt 69.5°. Die zuerst übergehenden Nitroproducte stellen ein gelbes Oel dar, aus dem sich beim Stehen schöne Krystalle absetzen. Durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt stellen sie gelbe oft zolllange Prismen dar, deren Schmelzpunkt bei 69.5° liegt. Sie lösen sich mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether, sind aber unlöslich in Wasser. Die Elementar-Analyse characterisirt sie unzweifelhaft als Mononitrocresol $C_7H_7NO_3 = C_6H_3CH_3NO_2OH$.

	Theorie	Versuch
C	54.9	54.24
H	4.57	5.13

Die Kaliumverbindung bildet granatrothe rhombische Tafeln. Das Silbersalz krystallisirt in zu Büscheln vereinigten rothen Nadeln.

Für die Umwandlung dieses Nitrocresols in den Amidocresolmethyläther boten sich die verschiedenen Wege, die bei der entsprechenden Ueberführung des Nitrophenols mit Erfolg betreten worden sind, aber es zeigte sich bald, dass die Methylirung des Nitrocresols ungleich schwieriger erfolgt, als die des Nitrophenols. Als man versuchte das Nitrocresol mit methylschwefelsaurem Kalium zu destilliren, ein Verfahren, welches das Nitrophenol glatt in den Aether überführt, fand eine explosionsartige Einwirkung statt und die Substanz wurde alsbald unter Ausscheidung von Kohle vollständig zersetzt.

Durch Digestion von Cresol mit überschüssigem Jodmethyl, Aetzkali und Methyalkohol im geschlossenen Rohr bei 130° konnte der gesuchte Aether allerdings, aber immer nur in geringer Menge, erhalten werden. In dem Digestionsrohr zeigte sich in Folge reichlicher Bildung von Methyläther stets ein starker Gasdruck.

Ein befriedigendes Ergebniss erzielt man aber, indem man die Kaliumverbindung des Nitrocresols mit dem doppelten Gewichte von Jodmethyl ohne Zusatz von Methylalkohol im zugeschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 115—120° erhitzt.

Der auf diese Weise gewonnene flüssige Nitroäther ist nicht näher untersucht worden; er wurde vielmehr nach dem Waschen mit Kalilauge sofort reducirt und die entstandene Amidoverbindung durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. So wurde eine farb-

---

[1]) Pechmann, Ann. Chem. Pharm. CLXXIII, 205, diese Berichte VIII, 719.
[2]) Piccard, diese Berichte VIII, 685.

lose in Wasser unlösliche flüssige Verbindung erhalten, welche indess am Lichte bald dunkelte.

Sie siedete bei 223° und gab bei der Analyse Zahlen, die unzweifelhaft auf den gesuchten Amidocresolmethyläther von der Zusammensetzung $C_8H_{11}NO = C_6H_3CH_3NH_2OCH_3$ hinwiesen.

	Theorie	Versuch	
C	70.07	69.45	69.49
H	8.03	8.72	8.35

Nur wenige Versuche waren nöthig, um einen Einblick in die Constitution des diesem Amidoäther entsprechenden Nitrocresols zu erlangen. —

Vor Allem war festzustellen, ob es sich vom Ortho- oder Paracresol herleite. Ein Nitrirungsversuch, den wir mit ganz reinem, starren Orthocresol (aus völlig reinem Orthotoluidin gewonnen) unter den oben angegebenen Bedingungen anstellten, lieferte alsbald dasselbe bei 69.5° schmelzende Nitroproduct mit allen Eigenschaften der aus dem rohen Cresol gewonnenen Verbindung.

Ueber die Stellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe durfte man einigen Aufschluss erwarten, indem man versuchte ein Methenylderivat aus der entsprechenden Amidoverbindung darzustellen.

Nach den Erfahrungen von Hübner[1]) und von Ladenburg[2]) liefern nur solche Amidophenole Methenylverbindungen, in welchen sich Amidogruppe und Hydroxylgruppe in der Orthostellung zu einander befinden. Methenylverbindungen entstehen ferner, wie der Eine[3]) von uns vor Kurzem nachgewiesen hat, auch aus den Amidomercaptanen nur dann, wenn die Amidogruppe zur Sulfhydrylgruppe die Orthostellung einnimmt.

In dem vorliegendem Falle gab der Versuch alsbald eine entsprechende Antwort auf die gestellte Frage. Die Darstellung einer Methenylverbindung gelingt ohne Schwierigkeit, wenn das salzsaure Salz der aus dem oben beschriebenen Nitrocresol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellten Amidoverbindung mit ameisensaurem Natrium (1 Mol. auf 1 Mol.) destillirt wird. Das Destillat erstarrt alsbald zu Krystallen, welche nach dem Abpressen und nach einmaligem Ueberdestilliren vollständig farblos erhalten werden. Diese Krystalle schmelzen bei 38—39°, ihr Siedepunkt liegt bei 200°; sie besitzen den charakteristischen dieser Klasse von Verbindungen eigenthümlichen

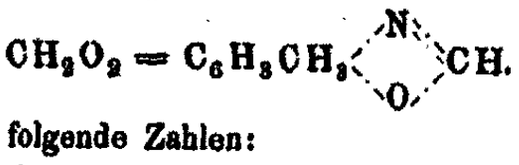
---

[1]) Hübner, diese Berichte VI, 795, 1128, VII, 468, 1814, VIII, 471, IX, 174, X, 1711.

[2]) Ladenburg, diese Berichte IX, 1524.

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

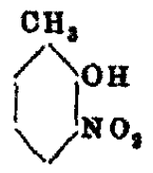
Geruch. Die Analyse derselben zeigte, dass die Reaction in der That unter Bildung einer Methenylverbindung verlaufen sei.



Der Formel entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch	
C	72.18	72.11	—
H	5.26	5.96	—
N	10.53	—	10.23

Für das bei 69.5° schmelzende Nitrocresol ergiebt sich demnach unzweideutig die Formel



Flüssiges Nitrocresol. Das Oel, aus dem das soeben beschriebene starre Nitrocresol sich abgeschieden hatte, wurde wiederholt der Einwirkung einer starken Kältemischung unterworfen, um die letzten Reste des noch aufgelösten starren Nitrocresols nach Möglichkeit zu trennen. Das Oel siedete unter Bräunung bei 226—230°. Seine Untersuchung ergab, dass auch hier ein Mononitrocresol vorlag, dessen Metallverbindungen in der That mit denen des starren Nitrocresols die grösste Aehnlichkeit hatten.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe gefunden:

	Theorie	Versuch
C	54.9	54.41
H	4.57	4.63

Auch aus diesem Mononitrocresol wurde der zugehörige Amidomethyläther in oben beschriebener Weise dargestellt. Es ist eine schön krystallisirte, farblose Substanz, welche bei 52—53° schmilzt. Seltsam genug liefert das flüssige Nitrocresol einen starren Aether, während der von dem starren Nitrocresol sich ableitende Aether eine Flüssigkeit ist.

Die Elementaranalyse ergab Werthe, welche der Formel:

$$C_8H_{11}NO = C_6H_3CH_3NH_2OCH_3$$

entsprechen.

	Theorie	Versuch
C	70.07	—
H	8.03	—
N	10.22	9.87

Auch dieses Nitrocresol leitet sich vom Orthocresol ab, wie ein directer Nitrirungsversuch mit absolut reinem Orthocresol unzweifelhaft ergeben hat.

Was die Stellung der Nitrogruppe in diesem Cresol zur Hydroxylgruppe anlangt, so haben wir bis jetzt keine bestimmten Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage finden können, welche von den drei der Theorie nach bleibenden Möglichkeiten vorliegt. Im Hinblick auf Analogiefälle darf man indess wohl aller Wahrscheinlichkeit nach annehmen, dass Nitrogruppe und Hydroxylgruppe in der Parastellung zu einander stehen.

Wie dem aber auch sein mochte, jedenfalls konnte die diesem Nitrocresol entsprechende Amidoverbindung eine Methenylverbindung nicht liefern. Der Versuch wurde indess gleichwohl angestellt.

Als die mittelst Zinn und Salzsäure aus dem flüssigen Nitrocresol dargestellte salzsaure Amidoverbindung mit ameisensaurem Natrium destillirt wurde, gingen aber neben einer grossen Menge eines braunen undefinirbaren Oeles gleichwohl Krystalle über, die den charakteristischen Geruch der Methenylverbindungen besassen. Sie konnten durch Abpressen und Umdestilliren leicht gereinigt werden.

Der Gedanke lag nahe, dass sie die dem starren Nitrocresol entsprechende Methenylverbindung darstellten, da für die absolute Scheidung der starren von der flüssigen Verbindung keine Garantie gegeben war. In der That lieferte auch die Elementaranalyse Werthe, welche mit den bei der früher erhaltenen Methenylverbindung C_8H_7NO gewonnenen übereinstimmten.

	Theorie	Versuch
C	72.18	72.07
H	5.26	5.58

Aber der Schmelzpunkt der Krystalle, welcher bei 45—46° gefunden wurde, während die dem Orthonitrocresol entsprechende Methenylverbindung bei 38—39° schmilzt, zeigte, dass hier eine neue Methenylverbindung vorlag. Diese Methenylverbindung musste sich, da Metacresol in dem Ausgangsproduct nicht wohl angenommen werden konnte von einem orthonitrirten Paracresol ableiten.

Nitrocresol vom Schmelzpunkt 33°. Es wurde daher sofort reines Paracresol (aus reinem Paratoluidin dargestellt) nitrirt und es bildete sich den Angaben von Armstrong und Thorpe entsprechend ein bei 33° schmelzendes Nitrocresol.

Dieses Nitrocresol liess sich nach der Reduction durch Destillation der Salzsäureverbindung des Amidocresols mit ameisensaurem Natrium unschwer in eine Methenylverbindung überführen, die durch wiederholtes Umdestilliren in schönen, farblosen Krystallen erhalten wurden und den Schmelzpunkt 45° zeigten.

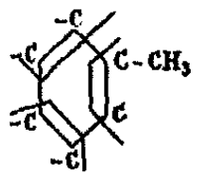
Der Geruch sowohl als die übrigen Eigenschaften characterisiren sie unzweifelhaft als eine Methenylverbindung, deren Zusammensetzung C_8H_7NO überdies durch die Elementaranalyse festgestellt wurde.

	Theorie	Versuch
C	72.18	71.53
H	5.26	5.67

Diese Methenylverbindung ist offenbar identisch mit derjenigen, welche aus flüssigem Nitrocresol in geringer Menge erhalten wurde und es ist daher zweifellos, dass dem oben beschriebenen flüssigen Nitrocresol etwas von dem bei 33° schmelzenden orthonitrirten Paracresol beigemischt war, eine Beimischung, die sich der Beobachtung würde entzogen haben, wenn sie sich nicht durch die Bildung der Methenylverbindung verrathen hätte.

Bei der Nitrirung von Paracresol tritt also die Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe in die Orthostellung. Ein zweites Nitroparacresol, in welchem sich Nitrogruppe und Hydroxylgruppe in der Metastellung zu einander befinden, scheint sich bei Nitrirung des Paracresols nicht zu bilden.

Dagegen konnten wir ausser dem orthonitrirten Paracresol noch Essigsäure und Propionsäure nachweisen, deren Entstehung man sich wohl kaum anders denken kann, als dass durch die Salpetersäure eine Sprengung des Benzolkerns etwa in folgender Weise stattgefunden hat:



Der Nachweis dieser Säuren wurde in der Weise geliefert, dass das wässrige Destillat von dem Nitrocresol getrennt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleiben die Säuren zurück, welche destillirt und durch Silbernitrat fractionirt gefällt wurden.

	Theorie		Versuch
	essigsaures Silber	propionsaures Silber	
Ag	64.67	59.67	Ag = 1) 59.20, 2) 61.97, 3) 62.20, 4) 63.04

Es wäre dieses ein ähnlicher Fall, wie ihn Erlenmeyer[1]) bei der Oxydation von Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure beobachtet hat.

Auch aus dem von Paracresol sich ableitenden Nitrocresol wurde der Amidocresolmethyläther dargestellt. Es gelingt die Darstellung jedoch lange nicht so leicht, als bei den Nitroorthocresolen.

Die Röhren, welche Phenylat und Jodmethyl enthielten, mussten tagelang auf 140—150° erhitzt werden bis sich die Aetherbildung vollzogen hatte.

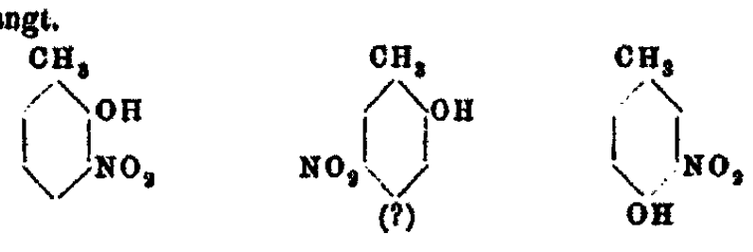
Der entstandene Aether ist krystallinisch und schmilzt bei 36—38°. Die Elementaranalyse führte zu der Formel

$$C_6 H_{11} NO = C_6 H_3 CH_3 NH_2 OCH_3.$$

[1]) Erlenmeyer, diese Berichte IX, 273.

	Theorie	Versuch
C	70.07	70.08
H	8.03	8.26

Bei der Behandlung von käuflichem Cresol mit Salpetersäure vom Vol. Gew. (1.4) in eisessigsaurer Lösung, bilden sich demnach neben einem Dinitrocresol von unermittelter Constitution, drei Mononitrocresole, deren Constitution in dem folgenden Schema zum Ausdruck gelangt.



108. J. Gustav Schmidt: Ueber die Einwirkung von Furfurol auf Aldehyde und Acetone bei Gegenwart von Natronlauge.

(Eingegangen am 5. März.)

In Band XIII, p. 2342 dieser Berichte theilte ich mit, dass durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Furfurol bei Gegenwart verdünnter Alkalilauge Furfuracroleïn entsteht. Ich habe diese Reaktion auch auf den Propylaldehyd ausgedehnt und so das höhere Homologe des Furfuracroleïns, einen „Furfurcrotonaldehyd", $C_8H_8O_2$, erhalten.

Zu seiner Darstellung löst man 1 Theil Furfurol und 2 Theile rohen Propylaldehyd in ca. 100 Theilen Wasser und setzt 5 Theile 10procentiger Natronlauge hinzu. Beim Erhitzen auf 20—30° trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein gelbes Oel als Emulsion aus. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder besser mit Weinsäure und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und derselbe verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung von beigemengtem Wasser und Furfurol langsam auf ca. 200° erhitzt. Dabei zersetzt sich ein kleiner Theil des Furfurcrotonaldehyds unter Bildung brauner Schmieren. Zur Entfernung derselben wird noch einmal mit Wasserdämpfen destillirt, mit Aether ausgeschüttelt, durch längeres Digeriren auf dem Wasserbade der Aether vertrieben und dann mit Chlorcalcium entwässert.

Man erhält so den Furfurcrotonaldehyd als schwach gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel, das stark nach Zimmt riecht.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_2$
C	70.85	70.29	70.59 pCt.
H	5.76	5.83	5.89 -

Seine Bildung verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_4H_3O\cdots CHO + CH_3CH_2CHO = H_2O + C_8H_8O_2.$$

Der Furfurcrotonaldehyd lässt sich nicht destilliren, oberhalb 200° fängt er unter heftigem Aufstossen an sich zu zersetzen. Bei 111 mm Druck destillirt ein grosser Theil bei 121° farblos über, aber es bilden sich dabei stets Condensationsprodukte. An der Luft färbt er sich bald braun und verharzt.

Mit „Fuchsinschwefligersäure" giebt er, wie das Furfuracroleïn, zuerst eine intensiv gelbe Färbung, die nach kurzer Zeit in violettroth übergeht. Mit Anilin und Eisessig giebt er eine grüne Färbung.

Von Schwefelsäure wird er absorbirt, die sich dadurch intensiv braunroth färbt. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig.

Die Constitution des neuen Aldehyds entspricht einer der beiden Formeln:

$$C_4H_3O\cdots CH=CH\cdots \underset{\displaystyle COH}{\overset{\displaystyle CH_2}{|}} \quad \text{oder} \quad C_4H_3O\cdots CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\cdots COH,$$

von denen wohl die erste die wahrscheinlichere ist.

In seinem chemischen Charakter gleicht der Körper durchaus dem kürzlich von mir in ähnlicher Art erhaltenen Furfuracroleïn. Mit Silberoxyd gekocht liefert er eine krystallisirbare Säure, doch bleibt stets viel Aldehyd unangegriffen. Die Säure, vermuthlich „Furfurquartenylsäure", $C_8H_8O_2$, reinigte ich, indem ich den unangegriffenen Aldehyd mit Aether entfernte und dann mit Salzsäure ansäuerte. Durch Aether wird die Säure der Flüssigkeit entzogen und sie hinterbleibt beim Verdunsten desselben als braune, harzige Masse. Dieselbe wird mit Wasser aufgenommen und einige Zeit auf dem Wasserbade mit Thierkohle digerirt. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten krystallisirt die Säure in glänzenden, weissen Blättchen. Durch Sublimation erhält man sie in feinen Nadeln, die bei ca. 107° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe; concentrirte Salzsäure giebt keine charakteristische Färbung. Ich habe die Säure noch nicht untersucht.

Bittermandelöl mit Furfurol und Natronlauge erhitzt giebt die charakteristische Reaktion nicht, sondern das Gemisch färbt sich rasch dunkelbraun durch Zersetzung des Furfurols.

Sehr schön tritt die Reaktion ein, wenn man Aceton mit Furfurol und Natronlauge mischt. Schon in der Kälte trübt sich die Flüssigkeit, und beim gelinden Erwärmen scheidet sich ein gelbes Oel in reichlicher Menge aus. Wird nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit dieses mit Wasserdämpfen übergetrieben, so erstarrt es zu

prachtvollen, langen, weissen Nadeln, die bei ca. 37° schmelzen und einen intensiven, sehr angenehmen Geruch besitzen. Die Reaktion ist anscheinend glatt, die Ausbeute gross. Mit Untersuchung des Produkts bin ich gegenwärtig beschäftigt, und ich hoffe, bald darüber nähere Mittheilung machen zu können.

Zürich, Februar 1881. Prof. V. Meyer's Laboratorium.

---

109. Heinrich Beckurts und Robert Otto: Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ beim Erhitzen mit Wasser und für sich.

I. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Verhalten der Silbersalze von Halogensubstituten der Essigsäure.

Das von uns beobachtete spontane Zerfallen des trocknen Silbersalzes der α-Dichlorpropionsäure in Chlorsilber und eine ausführlich in diesen Berichten [1]) als α-Monochloracrylsäure beschriebene Säure musste uns ganz natürlich vor die Frage führen, ob das Silbersalz jener Dichlorpropionsäure auch bei Gegenwart von Wasser dieselbe Zersetzung erleide, oder nicht vielmehr dabei sich unter Mitwirkung des Wassers gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ COOAg \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{array}{l}OH\\Cl\end{array} \\ | \\ COOH \end{array} + AgCl$$

in eine gechlorte Milchsäure — die α-Chloräthylidenmilchsäure — verwandele?

Bei Gelegenheit der experimentellen Prüfung dieser Frage schien es uns nicht ohne Interesse, auch das Verhalten der Silbersalze anderer halogensubstituirter Fettsäuren in den Kreis der Untersuchung hineinzuziehen und so nehmen wir denn Veranlassung, der Gesellschaft zunächst über den Theil unserer Arbeit Bericht zu erstatten, welcher das Verhalten der Silbersalze der Halogensubstitute der Essigsäure unter den genannten Bedingungen sich zum Gegenstande der Forschung machte.

---

[1]) Vergl. Beckurts und Otto: Ueberführung der α-Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure, diese Berichte X, 264, und dieselben: Zur Kenntniss der α-Monochloracrylsäure aus α-Dichlorpropionsäure, diese Berichte X, 1948.

I. Monochloressigsaures Silber.

Das Silbersalz der Monochloressigsäure lässt sich leicht durch Wechselzersetzung des Natriumsalzes der Säure und salpetersauren Silbers in concentrirter wässriger Lösung oder durch Neutralisation der Lösung der freien Säure mit Silbercarbonat darstellen und krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in Form glänzender, sich am Lichte rasch schwärzender Schüppchen, welche in Wasser schwer löslich sind und ohne nennenswerthe Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

0.415 solchen lufttrockenen Salzes gaben 0.296 AgCl = 0.2227 = 53.6 pCt. Ag. (Berechnet 53.6 pCt. Ag.)

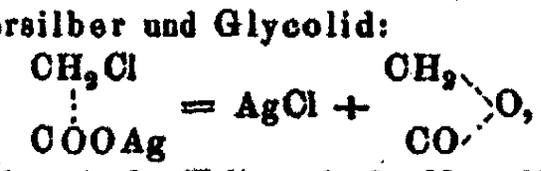
Erhitzt man hingegen die wässrige Lösung des Salzes tagelang, so scheidet sich alles Silber als Chlorsilber ab, indem, wie beim Kochen der freien Säure mit Wasser oder mit einsäurigen Basen die Monochloressigsäure in Oxyessigsäure [Glycolsäure] übergeht. Das Filtrat des bei einem solchen Versuche abgeschiedenen Chlorsilbers hinterliess beim Eindunsten einen über Schwefelsäure erstarrenden Syrup und lieferte mit Kalk neutralisirt das für die Glycolsäure besonders charakteristische Calciumsalz in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche der Formel $(CH_2OH\cdots COO)_2Ca + 4H_2O$ entsprechend zusammengesetzt waren.

0.1995 lufttrockenes Salz gaben bei 100° 0.0591 = 27.6 pCt. H_2O und 0.076 $CaCO_3$ = 0.04256 = 21.33 pCt. CaO.

	Berechnet	Gefunden
CaO	21.3	21.33 pCt.
H_2O	27.48	27.6 -

Wird das Silbersalz mit einer zur Lösung weitaus unzureichenden Menge von Wasser (am einfachsten der durch Neutralisation der concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat entstehende Krystallbrei) erhitzt, so ist die Zersetzung binnen wenigen Stunden beendet. Deshalb bietet diese Methode einen sehr bequemen Weg zur Darstellung der Glycolsäure dar.

Erhitzt man das Silbermonochloracetat im trockenen Zustande auf 70—80°, so erleidet es unter lebhafter Verpuffung, wobei Kohlensäure und deutlich durch Palladiumchlorür nachweisbare Mengen von Kohlenoxyd als secundäre Produkte auftreten, im Wesentlichen Zersetzung in Chlorsilber und Glycolid:



verhält es sich also wie das Kaliumsalz der Monochloressigsäure unter ähnlichen Bedingungen [1]).

---

[1]) Vergl. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 105, 288 und namentlich Tscherniak und Norton, Compt. rend. 86, 1332.

Der nach dem Verpuffen von etwa 10 g Silbersalz in einem Kölbchen bleibende Rückstand gab an kaltes Wasser nichts ab, längere Zeit mit heissem Wasser behandelt, resultirte hingegen eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, aus welcher ein dem glycolsauren Calcium äusserlich durchaus gleichendes und auch gleich zusammengesetztes Salz erhalten werden konnte.

0.254 des lufttrockenen Salzes gaben 0.095 $CaCO_3$ = 0.0532 = 20.94 pCt. CaO.

Die Formel $(CH_2OH\cdots COO)_2Ca + 4H_2O$ verlangt 21.3 pCt. CaO.

Was heisses Wasser ungelöst liess, bestand aus Chlorsilber.

Bei einem zweiten Versuche wurde der Verpuffungsrückstand in wässrigem Ammoniak, worin er sich vollständig löste, aufgenommen und die erhaltene Lösung verdunstet. Heisses Wasser entzog dem nun bleibenden Rückstande einen leicht löslichen, in wasserhellen, platten Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem des Glycolamids bei 120° lag und der deshalb wohl dafür angesprochen werden darf [1]).

Diese Versuche beweisen unseres Erachtens, dass der beim Erhitzen von monochloressigsaurem Silber neben Chlorsilber entstehende Körper aus Glycolid besteht.

II. Dichloressigsaures Silber.

Die zum Theil recht dürftigen Angaben über das Verhalten des dichloressigsauren, wie auch des dibromessigsauren Silbers in der Wärme bei Gegenwart von Wasser widersprechen sich in einem solchen Grade, dass es angezeigt erschien, den Verlauf der fraglichen Reaktion durch neue Versuche endgültig festzustellen. Einer Angabe von Maumené [2]) zufolge soll eine Lösung von dichloressigsaurem Silber bei 75—80°, unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, Silber und Chlorsilber abscheiden und nach H. Müller [3]) sich unter Ausscheidung derselben Körper „bräunen". Nachdem Perkin in seiner gemeinschaftlich mit Duppa veröffentlichten Arbeit: „Ueber die Einwirkung des Brome auf Essigsäure [4])" zuerst behauptet hatte, dass das dibromessigsaure Silber beim Erhitzen mit Wasser auf 100° sich zu Bromsilber und Bromoxyessigsäure gemäss der Gleichung:

$$C_2HBr_2AgO_2 + H_2O = AgBr + C_2H_3BrO_3$$

---

[1]) Ueber Bildung des Glycolamids aus Glycolid vergl. Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. 89, 389.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 133, 154.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 133, 156.

[4]) Compt. rend. 47, 1017, auch Ann. Chem. Pharm. 110, 115 und Jahresbericht Chem. 1868, 524.

zersetze, rectificirte er später diese Angabe dahin, dass unter jenen Bedingungen neben Bromsilber Glyoxylsäure und Dibromessigsäure entständen[1]), während endlich Petrieff[2]), der sich unseres Wissens zuletzt mit dem Gegenstande experimentell beschäftigt hat, unter den angegebenen Umständen nur Glyoxylsäure erhalten haben will[3]).

Das dichloressigsaure Silber, welches sich wie das entsprechende Salz der Monochloressigsäure leicht darstellen lässt, bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei es eine etwas weitergehende Zersetzung, wie das Monochloracetat erleidet, in kaltem Wasser schwer lösliche, weisse, am Lichte sich schnell schwärzende Prismen.

0.6946 g des Salzes gaben 0.04236 $AgCl$ = 0.3188 = 45.8 pCt. Ag. (Berechnet für $C_2HCl_2AgO_2$ = 45.8 pCt. Ag.)

Kocht man das Dichloracetat mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser — am einfachsten wiederum den bei der Neutralisation der wässrigen Dichloressigsäure mit Silbercarbonat entstehenden Krystallbrei — so findet binnen wenigen Stunden vollständige Zersetzung des Salzes statt, wobei unter Abscheidung von Chlorsilber, dem etwas metallisches Silber beigemengt ist, und Entweichen geringer Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd eine stark sauer reagirende Flüssigkeit entsteht, in welcher sich kein Silber und auch keine freie Salzsäure nachweisen lässt. Jene stellt eine Lösung von nahezu äquivalenten Mengen von Glyoxylsäure und regenerirter Dichloressigsäure dar. Neutralisirt man sie genau mit Kaliumcarbonat, verdunstet sodann bei ganz gelinder Wärme — am besten in flachen Tellern bei gewöhnlicher Temperatur — zur Trockne, so resultirt ein Gemenge der Kaliumsalze der genannten Säuren, welches sich durch absoluten Alkohol, worin das dichloressigsaure Salz, nicht aber das glyoxylsaure löslich ist, ohne Schwierigkeiten in seine Bestandtheile zerlegen lässt.

Aus der beim Behandeln der trockenen Salzmasse mit heissem Alkohol sich ergebenden Lösung erhielten wir beim Eindunsten ein Salz in fettglänzenden Blättchen, welches, in Wasser und Weingeist leicht löslich, nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol sich als reines dichloressigsaures Kalium erwies.

---

[1]) Chem. Soc. J. 1877, 2. 90 und Jahresbericht Chem. 1877, 695.

[2]) Diese Berichte XI, 416.

[3]) In der kürzlich erschienenen, von E. v. Meyer bearbeiteten, zweiten Auflage des „Ausführlichen Lehr- und Handbuches der Organischen Chemie“ von H. Kolbe findet sich unter Hinweis auf die in den Jahresberichten der Chemie für 1866 u. 1875 auf resp. Seite 524 u. 519 besprochenen Abhandlungen von Perkin u. Duppa bei Erörterung der Darstellungsweisen der Glyoxylsäure (Bd. I, Seite 619) unter anderen die Angabe, dass dibromessigsaures Silber durch kochendes Wasser in sich abscheidendes Bromsilber und in Lösung gehende Bromoxyessigsäure zerlegt werde. Ebenso giebt v. Richter in seiner „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ (2. Auflage. S. 218) u. a. an, dass die Dibromessigsäure mit feuchtem Silberoxyd erwärmt Monobromglycolsäure bilde.

I. 0.3684 g lufttrockenes Salz gaben 0.1936 Ka_2SO_4 = 0.086086 = 23.58 pCt. Ka.

II. 0.2622 g lufttrockenes Salz gaben 0.138 Ka_2SO_4 = 0.061949 = 23.6 pCt. Ka.

III. 0.3278 g lufttrockenes Salz gaben 0.5575 AgCl = 0.13793 = 43.1 pCt. Cl.

	Berechnet für $C_2HCl_2KaO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
Ka	23.3	23.58	23.6	—	pCt.
Cl	43.4	—	—	43.1	"

Der in Alkohol unlösliche, aber in Wasser sehr leicht lösliche Theil des Salzgemisches wurde in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle behandelt und bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt. Nach kurzem Stehen hatte sich aus der gelbgefärbten Flüssigkeit eine geringe Menge eines unreinen, harzige Beimengungen enthaltenden, Salzes abgeschieden und aus der fast farblos gewordenen Flüssigkeit konnte nunmehr durch Zusatz von Alkohol reines glyoxylsaures Salz gefällt werden. Dasselbe schied sich anfangs als farbloses — höchstens einen Stich ins Gelbliche zeigendes — dickliches Oel ab, welches sich in der Flüssigkeit nach Verlauf einiger Zeit unter Volumvermehrung in kleine, weisse, undeutliche Krystalle (Nadeln?) verwandelte, die in Wasser leicht, weniger in verdünnten Weingeist, in absolutem Alkohol hingegen so gut wie unlöslich waren.

I. 0.180 g lufttrockenes Salz gaben 0.121 Ka_2SO_4 = 0.05437543 = 30.2 pCt. Ka.

II. 0.2672 g lufttrockenes Salz gaben 0.1795 Ka_2SO_4 = 0.080579 = 30.15 pCt. Ka.

III. 0.4483 g lufttrockenes Salz gaben 0.3046 CO_2 = 0.083072 = 18.53 pCt. C und 0.1126 H_2O = 0.012511 = 2.7 pCt. H.

	Berechnet für $C_2H_2KaO_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C_2	24.0	18.45	—	—	18.53	pCt.
H_2	3.0	2.30	—	—	2.7	"
Ka	39.1	30.05	30.2	30.1	—	"
O_4	64.0	49.20	—	—	—	"
	130.1	100.00				

Nach Debus[1]) soll sich das Kaliumsalz der Glyoxylsäure aus seiner wässrigen Lösung als ein Syrup abscheiden, der zu einer zerfliesslichen Krystallmasse erstarrt; nach unseren Wahrnehmungen hingegen ist das Salz in reinem Zustande völlig luftbeständig.

Bei einem zweiten Versuche wurde das wässrige Filtrat von dem bei der Zersetzung des dichloressigsauren Silbers sich abscheidenden

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 1.

Chlorsilbers bei ganz gelinder Wärme eingedunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas ätherificirt. Das durch Wasser aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Oel siedete nach seiner Reinigung durch Waschen mit Wasser u. s. w. wie der Dichloressigsäureäther bei 156° und gab ein Amid, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem des Amid der Dichloressigsäure bei 96° lag. Die saure wässrige Flüssigkeit, aus welcher der Aether abgeschieden war, hinterliess beim Verdunsten einen gelblich gefärbten Syrup. Das daraus dargestellte Kaliumsalz glich in jeder Hinsicht dem Kaliumsalze der Glyoxylsäure.

0.2845 g lufttrockenes Salz gaben 0.1958, Ka_2SO_4 = 0.08789 = 30.8 pCt. Ka. (Glyoxylsaures Kalium enthält 30.1 pCt. K.)

Um nun festzustellen, in welchem Verhältnisse sich Glyoxylsäure und Dichloressigsäure bei der Zersetzung des dichloressigsauren Silbers bilden, wurde der aus 55 g Dichloressigsäure durch Neutralisation mit Silbercarbonat entstehende Krystallbrei durch Erwärmen in Wasser zersetzt, die Lösung nach Entfernung des Chlorsilbers mit Kaliumcarbonat neutralisirt, eingedampft und das Salzgemisch in oben angegebener Weise mittelst absoluten Alkohols in seine Gemengtheile zerlegt. Die Menge des in Alkohol unlöslichen glyoxylsauren Kaliums betrug 19.5 g, während das in Alkohol lösliche Dichloracetat 30 g wog. Diese Zahlen entsprechen annähernd der Annahme, dass bei der fraglichen Reaktion gleiche Moleküle Dichloressigsäure und Glyoxylsäure auftreten, wonach aus 55 g Dichloressigsäure 23.8 g glyoxylsaures Kalium und 35.8 g dichloressigsaures Kalium hätten entstehen müssen. Dass übrigens bei der Zersetzung die quantitativen Mengen der Produkte resultiren, ist schon aus dem Grunde unmöglich, weil, wie bereits oben erwähnt wurde, gleichzeitig Nebenreaktionen, auf welche die Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd hinweist, vor sich gehen. Die Annahme von Perkin und Duppa, dass das bei der Zersetzung des Silbersalzes der Dibromessigsäure auftretende Säuregemenge Bromglycolsäure sei, erklärt sich muthmaasslich dadurch, dass von den genannten Forschern ein Gemisch äquivalenter Mengen der Salze beider Säuren, wie es aus der bei dem Processe entstehenden wässrigen Flüssigkeit unseren Erfahrungen gemäss resultirt und welches begreiflich genau die Zusammensetzung eines bromglycolsauren Salzes zeigen muss:

$$\begin{matrix} CHBr_2 \\ \vdots \\ COOKa \end{matrix} + \begin{matrix} CH(OH)_2 \\ | \\ COOKa \end{matrix} \text{ ist } = 2 \begin{matrix} CH\ \overset{OH}{Br} \\ \vdots \\ COOKa \end{matrix},$$

analysirt wurde.

Ueber den näheren Verlauf der fraglichen Reaktion, wobei aus dichloressigsaurem Silber unter Ausscheidung des Metalles als Chlorid im Wesentlichen äquivalente Mengen Glyoxylsäure und Dichloressig-

säure entstehen, lassen sich begreiflich nur Muthmaassungen aufstellen. Angenommen, dass die Zersetzung des Salzes zunächst in denkbar einfachster Weise sich vollziehe, d. h. unter Einwirkung des Wassers gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CHCl_2 \\ \vdots \\ COOAg \end{matrix} + H_2O = AgCl + \begin{matrix} CH\,{}^{OH}_{Cl} \\ \vdots \\ COOH \end{matrix}$$

ein Theil der Verbindung unter Abscheidung von Chlorsilber in Chlorglycolsäure sich umwandle, könnte diese dann in einer zweiten Phase in Glyoxylsäure übergehen und die dabei sich abspaltende Salzsäure schliesslich aus dem noch unzersetzt vorhandenen Dichloracetat eine äquivalente Menge Dichloressigsäure in Freiheit setzen, welche, da sie beim Kochen mit Wasser, worauf wir unten noch zurückkommen werden, nur sehr langsam zersetzt wird, natürlich in der Flüssigkeit intakt bestehen bleibt. Von diesen Reaktionen würden die Gleichungen:

$$\begin{matrix} CH\,{}^{OH}_{Cl} \\ \vdots \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CHO \\ \vdots \\ COOH \end{matrix} + HCl \text{ und}$$

$$\begin{matrix} CHCl_2 \\ \vdots \\ COOAg \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CHCl_2 \\ \vdots \\ COOH \end{matrix} + AgCl$$

ein Bild geben.

Dass übrigens die Schnelligkeit, mit welcher sich das Silbersalz zersetzt, ganz wesentlich mit auf die durch die Unlöslichkeit des Chlorsilbers eintretende Störung des Gleichgewichtszustandes und nicht allein auf die Affinität zwischen dem Metalle und dem Halogene zurückgeführt werden darf, wird dadurch bewiesen, dass beim Erhitzen von Dichloressigsäure mit einem Ueberschusse (2 Aeq.) der Hydroxyde von weit positiveren Metallen in wässriger Lösung die Bildung von Chlormetallen, d. i. also die Zersetzung der Säure, viel langsamer vor sich geht.

Beim Erhitzen einer Lösung von Dichloressigsäure, welche im Liter 100 g Säure und 2 Aequivalente resp. Natriumhydroxyd (I) und Baryumhydroxyd (II) enthielt, auf 100° waren zersetzt:

	bei I	bei II
nach ½ Stunde	4.87 pCt.	1.88 pCt. der Säure [1])
- 1 -	6.809 -	2.75 - - -
- 2 -	10.52 -	4.988 - - -
- 5 -	41.16 -	11.69 - - -

In einer neutralen Lösung von Calciumdichloracetat ergab sich nach 18stündigem Erwärmen auf 100° aus der Menge des ausge-

[1]) Entnommen aus der Menge des als Chlormetall in der Flüssigkeit enthaltenen Chlors.

tretenen Chlorcalciums die Menge der zersetzten Dichloressigsäure zu 12.9 pCt. und genau bis zu diesem Grade zeigte sich die Zersetzung fortgeschritten, als, ceteris paribus, die Lösung desselben Salzes unter Zusatz von Calciumcarbonat erwärmt war.

Auch die freie Säure endlich wird in wässriger Lösung beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohre nur langsam zerlegt. In einer solchen Lösung, welche im Liter wiederum 100 g Säure enthielt, waren

nach	5	Stunden	1.303	pCt.
-	10	-	1.82	-
-	15	-	2.11	-
-	20	-	4.02	-
-	40	-	7.06	-
-	60	-	9.40	-
-	100	-	12.40	-

der Dichloressigsäure zerlegt[1]).

Dibromessigsaures Silber. Zum Ueberflusse haben wir mit einer kleinen Menge allerdings aus nicht absolut reiner Dibromessigsäure dargestellten Silbersalzes den oben erwähnten Versuch von Perkin und Duppa wiederholt. Das Salz zersetzt sich schon in wenigen Stunden beim Erwärmen auf 50—60° mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser unter völliger Abscheidung seines Silbers als Bromsilber und Bildung kleiner Mengen von Kohlensäure. Das aus dem Filtrate vom Bromsilber dargestellte Kaliumsalz liess sich auf oben beschriebene Weise durch absoluten Alkohol in glyoxylsaures und dibromessigsaures Kalium zerlegen. Letzteres

---

[1]) Angewandt wurden wie in den oben erwähnten Versuchen je 10 g der Lösung.

Zu erforschen, welche Zersetzung die freie Säure unter diesen Umständen erleidet, lag nicht in dem Plane dieser Arbeit. Die in der Literatur verzeichneten diesbezüglichen Angaben sind sehr spärlich. In dem oben erwähnten Lehr- und Handbuche der organischen Chemie von H. Kolbe findet sich z. B. bei Dichloressigsäure auf Seite 575 die kurze Bemerkung, dass beim Erhitzen der Säure mit Wasser „wahrscheinlich" Glyoxylsäure erzeugt werde.

Wir haben bei dieser Gelegenheit versucht, ob nicht durch Einwirkung gleicher Moleküle Silberoxyd und Dichloressigsäure auf einander sich glatt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ COOG \end{matrix} + Ag_2O = \begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix} + {}_2AgCl$$

Glyoxylsäure bilde.

Der Versuch, bei welchem ungefähr 18 g Säure mit der erforderlichen Menge Silberoxyd erhitzt wurden, ergab, dass unter diesen Bedingungen ein namhafter Theil von Dichloressigsäure unverändert bleibt, während der Rest über die Glyoxylsäure hinaus unter Bildung von Kohlensäure zerlegt wird. Dementsprechend resultirte bei dem Versuche nur ungefähr 1 g Glyoxylsäure und waren neben Chlorsilber grosse Mengen metallischen Silbers abgeschieden.

bildete, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, in Wasser und Weingeist leicht lösliche und wasserfreie Blättchen.

0.1762 des lufttrocknen Salzes gaben 0.0587 Ka_2SO_4 = 0.026358 = 15.0 pCt. Ka.

Die Formel $C_2HBr_2KaO_2$ verlangt 15.3 pCt. Ka.

Die Menge des bei dem Versuche erhaltenen glyoxylsauren Salzes reichte leider zur Analyse nicht hin, da aber die wässrige Lösung desselben, welches übrigens äusserlich völlig dem glyoxylsauren Kalium glich und aus seiner Lösung in Wasser, wie dieses, durch absoluten Alkohol zunächst als ein Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte, abgeschieden wurde, auf Zusatz von Kalkwasser einen weissen, nicht in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure löslichen Niederschlag gab, so unterliegt es durchaus keinem Zweifel, dass hier glyoxylsaures Salz vorlag. Das dibromessigsaure Silber verhält sich also dem dichloressigsauren Salze analog.

Anomales Calciumsalz der Glyoxylsäure. Bei Gelegenheit von Versuchen, das Gemisch der beim Erhitzen des Silbersalzes der Dichloressigsäure entstehenden Säuren mittelst der Calciumsalze zu trennen, beobachteten wir, dass auf Zusatz von absolutem Alkohol zu der vom Chlorsilber abgegangenen, mit Calciumcarbonat neutralisirten und dann bei gelinder Wärme eingeengten Säurelösung sich ein gallertartiges, beim Trocknen compacter und krystallinisch werdendes Salz ausschied. Dieses repräsentirte ein bislang unbekanntes Calciumsalz der Glyoxylsäure. Durch mehrmaliges Aufnehmen in Wasser und fraktionirte Fällung mit Weingeist, ganz so wie das entsprechende Kaliumsalz (s. oben) gereinigt, lieferte es bei der Analyse folgende Daten:

0.4745 g lufttrocknes Salz gaben 0.250 $CaSO_4$ = 0.073528 = 15.5 pCt. Ca.

0.335 g lufttrockenes Salz gaben 0.178 $CaSO_4$ = 0.05235 = 15.6 pCt. Ca.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $(C_2HO_3)_2Ca + 4H_2O$ oder $(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$ berechnen, welche 15.5 pCt. Ca verlangt, während das bisher nur gekannte Calciumsalz des Glyoxylsäure 2 resp. 1 Molekül Wasser enthält.[1]) Während dieses jedoch sich entwässern lässt, ohne selbst zersetzt zu werden, kann man das Krystallwasser aus dem neuen Salze nicht entfernen, ohne dass dieses eine beginnende Zersetzung erleidet. Bei 100° C. getrocknet färbt es sich unter

---

[1]) Die Glyoxylsäure resp. der Formel:

entsprechend aufgefasst.

Ausstossung saurer Dämpfe gelb und enthält nun mehr Calcium, als der Formel $(C_2HO_3)_2Ca$ entspricht. Statt 21.5 pCt. Ca wurden gefunden resp. 22.1, 21.8 und 22.0 pCt. Ca.

Das neue, wasserreichere, Salz wird regelmässig erhalten, wenn man der wässrigen Lösung des gewöhnlichen glyoxylsauren Calciums Alkohol hinzufügt, und es entsteht auch zuweilen beim Erkalten einer heissen und concentrirten Lösung des Salzes in Wasser. Aus einer verdünnten Lösung des anomalen Salzes krystallisirt hingegen mitunter das gewöhnliche Salz heraus, wie wir auch das gallertartige Salz innerhalb der Flüssigkeit dieselbe Umwandlung in die das gewöhnliche Salz charakterisirenden schwer löslichen Prismen erleiden sahen.

1) 0,128 g solcher lufttrockenen Krystalle verloren bei 140° 0.021 = 16.4 pCt. H_2O und gaben 0.077 $CaSO_4$ = 0.02264 = 17.7 pCt. Ca.

2) 0.416 g lufttrockenes Salz gaben 0.2526 $CaSO_4$ = 0.0743 = 17.8 pCt. Ca.

3) 0.107 g wasserfreies Salz gaben 0.077 $CaSO_4$ = 0.02264 = 21.2 pCt. Ca.

Das wasserhaltige Calciumsalz der Glyoxylsäure, $(C_2HO_3)_2Ca + 2H_2O$, enthält 16.2 pCt. H_2O und 18.0 pCt. Ca; das wasserfreie Salz: $(C_2HO_3)_2Ca$ enthält 21.5 pCt. Ca.

Dichloressigsaures Calcium. Bei Gelegenheit der eben geschilderten Versuche haben wir auch das bislang noch nicht beschriebene Calciumdichloracetat näher untersucht. Das Salz, welches in Wasser und siedendem Weingeist reichlich löslich ist, krystallisirt aus diesem beim Erkalten der Lösung in kleinen, weissen, wasserfreien Nadeln, aus nicht völlig wasserfreiem Weingeist mit mehr oder weniger Wasser, während das aus wässriger Lösung sich abscheidende Salz 3 Moleküle Wasser enthält, ausserordentlich schnell verwittert und dabei matt wird.

I. 0.713 g durch Pressen zwischen Papier von Feuchtigkeit befreites Salz verloren bei 140° 0.108 = 15.1 pCt. H_2O.

II. 0.8329 g desselben Salzes verloren 0.1427 = 15.7 pCt. H_2O.

III. 0.605 g bei 140° getrocknetes Salz gaben 0.2782 $CaSO_4$ = 0.0818235 = 13.5 pCt. Ca.

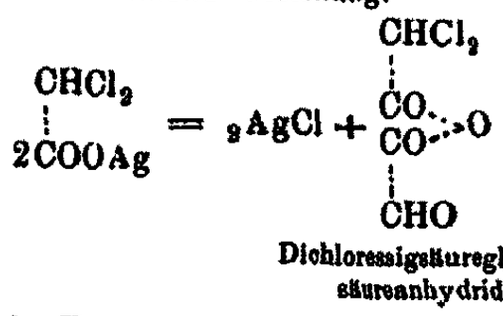
IV. 0.2258 g des aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Salzes gaben 0.104 $CaSO_4$ = 0.030588 = 13.5 pCt.

V. 0.5454 g des Salzes I verloren nach 48stündigem Liegen an der Luft nur 0.033 = 6.1 pCt. H_2O.

Die Formel $(C_2HCl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$ verlangt 15.4 pCt. H_2O, die Formel des wasserfreien Salzes 13.5 pCt. Calcium.

Beim Erwärmen auf ungefähr 80° zersetzt sich das trockne dichloressigsaure Silber noch lebhafter, wie das entsprechende Salz der Monochloressigsäure, indem unter Entweichen von Kohlensäure und Kohlenoxyd — in Folge secundärer Reaktion — als wesent-

liche Produkte Chlorsilber und eine Verbindung entstehen, die wir nach ihrem chemischen Verhalten für das gemischte Anhydrid der Dichloressigsäure und Glyoxylsäure anzusprechen uns berechtigt glauben, wenn wir auch nicht im Stande waren, sie zu isoliren. Die Bildung eines solchen Anhydrids aus dem dichloressigsauren Salze erklärt die einfache Gleichung:



Dichloressigsäureglyoxylsäureanhydrid.

Aus dem nach der Verpuffung von etwa 50—60 g Silbersalz, welche Operation portionsweise in einem Kölbchen vorgenommen wurde, gebliebenen, stechend sauer riechenden Rückstande nahm Aether, der zuvor durch Schütteln mit Wasser und nachherige Behandlung mit Chlorcalcium gereinigt war, unter Zurücklassung des Chlorsilbers den entstandenen neuen Körper auf. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb ein sauer reagirendes Oel, welches aber nicht mehr den stechenden Geruch der ursprünglichen Verbindung, sondern einen an Fettsäuren erinnernden besass.

0.515 g des Oeles gaben 0.7425 AgCl = 0.18368 = 35.6 pCt. Cl.

Dieser Chlorgehalt stimmt zu der Annahme, dass das ursprüngliche Anhydrid bei dem Aufnehmen in Aether u. s. w. sich bereits unter Wasseraufnahme in ein Gemisch von gleichen Molekülen Dichloressigsäure und Glyoxylsäure, welches 35.0 pCt. Chlor enthält (während das gemischte Anhydrid 38.3 pCt. Cl verlangt), verwandelt habe. Dass das analysirte Oel wirklich ein solches Säuregemisch war, wird weiter dadurch bewiesen, dass sich aus demselben — in oben mehrfach erwähnter Weise — mit Leichtigkeit glyoxylsaures und dichloressigsaures Kalium darstellen und isoliren liessen.

0.1595 g in Alkohol unlösliches Salz gaben 0.1050 Ka_2SO_4 = 0.0472 = 29.7 pCt. Ka.

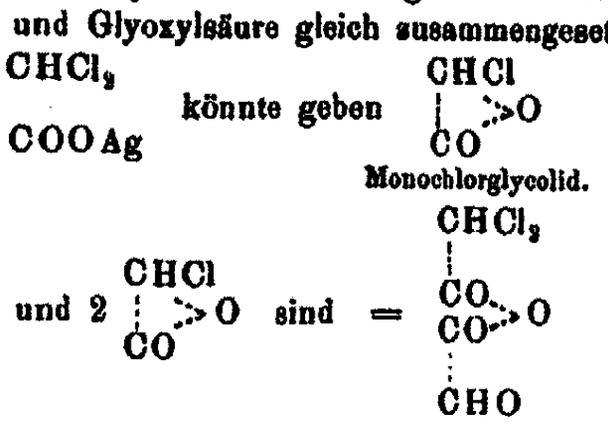
(Glyoxylsaures Kalium verlangt 30.1 pCt. Ka.)

0.2305 g des in Alkohol löslichen Salzes gaben 0.121 Ka_2SO_4 = 0.05432 = 23.5 pCt. Ka.

(Dichloressigsaures Kalium verlangt 23.3 pCt. Ka.)

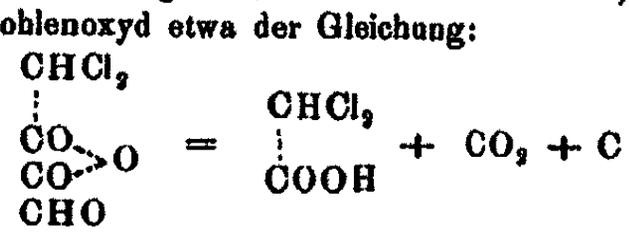
Einen ferneren Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, dass das fragliche Zersetzungsprodukt das erwähnte gemischte Anhydrid repräsentirte, erblicken wir darin, dass es beim Aufnehmen in kaltem Weingeist in Dichloressigäther, welcher sich sofort aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Wasser mit allen seinen Eigenschaften abscheiden liess und ein bei 96° C. schmelzendes Amid gab, sowie

in Glyoxylsäure übergeführt wurde. Letztere blieb beim Eindunsten der sauren wässrigen vom Aether abgebenden Flüssigkeit zurück und konnte an ihrem Verhalten gegen Kalkwasser mit Leichtigkeit erkannt werden. Durch das beschriebene Verhalten der Verbindung wird auch die Annahme, dass dieselbe ein gechlortes Glycolid sein könnte, dessen Entstehung aus dichloressigsaurem Salz möglich wäre, wenn sich dasselbe nämlich bei der Zersetzung analog dem Monochloracetat verhielte, und welches procentisch dem gemischten Anhydrid der Dichloressigsäure und Glyoxylsäure gleich zusammengesetzt ist:



hinfällig.

Bei dem Versuche das gemischte Anhydrid durch Destillation von dem Chlorsilber zu trennen, zeigte sich, dass es unter diesen Umständen in Dichloressigsäure, Kohlensäure und Kohle, sowie kleine Mengen von Kohlenoxyd etwa der Gleichung:



entsprechend, zerfällt.

Aus der so resultirenden Dichloressigsäure wurde das Kaliumsalz dargestellt, welches aus absolutem Weingeist in kleinen, glänzenden Blättchen, die statt 23.3 pCt., 23.6 pCt. Kalium enthielten, (0.391 g lufttrocknes Salz gaben 0.152 Ka_2SO_4 = 0.06805 Kalium) krystallisirte.

Einen diesem ähnlichen Versuch hat neuerdings R. Friedrich beschrieben [1]). Er destillirte trockenes Kaliumdichloracetat und beobachtete dabei als alleiniges Destillationsprodukt Dichloressigsäure. Dass er unter diesen Versuchsbedingungen nicht das etwa gebildete gemischte Anhydrid, sondern nur dessen weitere Zersetzungsprodukte erhalten konnte, liegt nach dem, was wir soeben in Betreff des Verhaltens des Dichloressigsäureglyoxylsäureanhydrids bei der Destillation erwähnten, auf der Hand, weshalb auch die von ihm für die Zersetzung des Kaliumsalzes aufgestellten Gleichungen sich mit dem Verlaufe des Processes nur dann decken können, wenn das Kalium-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 254.

salz sich bei der Zersetzung anders verhält, wie das Silbersalz, was in Anbetracht dessen, dass jenes erst bei weit höherer Temperatur Zersetzung erleidet, wie dieses, allerdings nicht ausgeschlossen ist.

III. Trichloressigsaures Silber.

Das trichloressigsaure Silber, wie die entsprechenden Salze der beiden anderen Chlorsubstitute der Essigsäure darstellbar, erscheint nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, was nicht ohne theilweise Zersetzung vorgenommen werden kann, in weissen, an der Luft sich schnell schwärzenden Prismen. Erhitzt man es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser auf 100°, so wird es sehr schnell völlig zersetzt. 53 g desselben bedurften nur einer halben Stunde, um unter Abspaltung von 28 g Chlorsilber (die theoretische Menge beträgt 28.1 g) zerlegt zu werden. Fast von Beginn des Erwärmens an traten Chloroform (erkannt an seinen äusseren Eigenschaften und mittelst der Isonitrilreaction), sowie reichliche Mengen von Kohlensäure und auch Kohlenoxyd auf. Die vom Chlorsilber abgehende wässerige Flüssigkeit reagirte stark sauer und hinterliess beim Verdunsten in gelinder Wärme, schliesslich über Schwefelsäure eine krystallinische Säure, die bei 52° schmolz und Trichloressigsäure war. Das aus derselben durch Neutralisation mit Natriumcarbonat dargestellte Natriumsalz krystallisirte beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Form grosser, platter, durchsichtiger Tafeln, die in Wasser sich ungemein leicht lösen und über Schwefelsäure verwittern.

I. 0.745 g verloren bei 100° 0.74 = 22.5 pCt. Wasser und gaben 0.2275 Na_2SO_4 = 0.07348 = 9.8 pCt. Natrium;

II. 0.660 g gaben 0.2005 Na_2SO_4 = 0.06495 = 9.86 pCt. Natrium;

III. 0.571 g wasserfreies Salz gaben 0.2275 Na_2SO_4 = 0.07348 = 12.87 pCt. Natrium;

IV. 0.556 g wasserfreies Salz gaben 0.2165 Na_2SO_4 = 0.0701 = 12.6 pCt. Natrium.

(Die Formel $C_2Cl_3NaO_2 + 3H_2O$ verlangt 22.5 pCt. Wasser und 9.6 pCt. Natrium. Wasserfreies Salz enthält 12.4 pCt. Natrium).

Kaliumsalz. Das auf gleiche Weise wie das Natriumsalz dargestellte Kaliumsalz wurde in ähnlichen, leicht löslichen, flachen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Tafeln erhalten.

0.552 g zwischen Papier von Feuchtigkeit befreites Salz gaben 0.21 Ka_2SO_4 = 0.09426 = 17.1 pCt. Kalium.

(Die Formel $C_2Cl_3KaO_2 + H_2O$ verlangt 17.8 pCt. Kalium).

Calciumsalz. Das wie die beiden eben erwähnten Salze dargestellte trichloressigsaure Calcium erhielten wir aus seiner wässrigen Lösung in leicht löslichen, kugligen Aggregaten, die ihrerseits aus

kleinen, mit unbewaffnetem Auge bereits erkennbaren Prismen bestanden und der Formel $(C_2Cl_3O_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$ entsprechend zusammengesetzt waren. In der Literatur findet sich nur ein Salz mit 6 Molekülen Wasser verzeichnet.

I. 0.358 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0.052 = 14.5 pCt. Wasser und gaben 0.113 $CaSO_4$ = 0.03323 = 9.28 pCt. Calcium.

II. 0.4165 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0.06 = 14.4 pCt. Wasser und gaben 0.1335 $CaSO_4$ = 0.039264 = 9.4 pCt. Calcium.

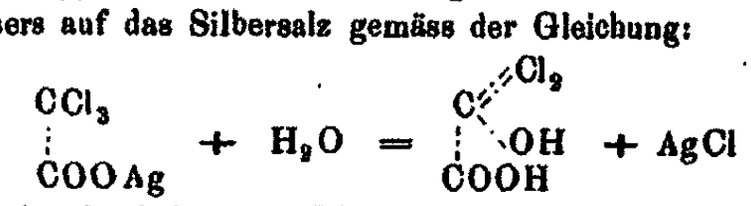
III. 0.306 g wasserfreies Salz gaben 0.113 $CaSO_4$ = 0.03323 = 10.86 pCt. Calcium;

IV. 0.3565 g wasserfreies Salz gaben 0.1335 $CaSO_4$ = 0.039264 = 11.1 pCt. Calcium.

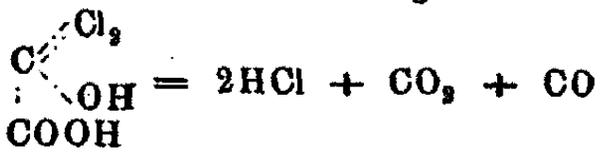
Die Formel $(C_2Cl_3O_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$ verlangt 14.7 pCt. Wasser und 9.34 pCt. Calcium.

Die Formel $(C_2Cl_3O_2)_2Ca$ verlangt 10.9 pCt. Calcium.

Ueber den Verlauf der bei der Zersetzung des Trichloracetates stattfindenden Reaktion lässt sich natürlich nichts Gewisses behaupten. Nimmt man an, dass — wie zunächst bei der Zersetzung des Dichloracetates die Bildung von Monochloroxyessigsäure als intermediären Produktes supponirt wurde — im fraglichen Falle der erste Angriff des Wassers auf das Silbersalz gemäss der Gleichung:



vor sich gehe, das heisst, sich Dichloroxyessigsäure bilde, sowie ferner, dass diese sofort weiter nach der Gleichung:



zerfalle und die dabei sich abspaltende Salzsäure aus dem noch unzerlegt vorhandenen Trichloracetat eine äquivalente Menge Trichloressigsäure in Freiheit setze und berücksichtigt man endlich, dass, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, in wässriger Lösung Trichloressigsäure verhältnissmässig schnell in Chloroform und Kohlensäure sich spaltet, so finden sowohl die Regeneration von Trichloressigsäure als auch die Bildung der anderen von uns beobachteten Zersetzungsprodukte ihre hinreichende Erklärung.

Wie gesagt, zerfällt schon in wässriger Lösung die Trichloressigsäure beim Kochen nach unseren Erfahrungen schnell in Kohlensäure und Chloroform. Wir glauben dies noch besonders betonen zu sollen, weil wir in der Literatur regelmässig der irrthümlichen Behauptung begegneten, dass die Säure nur bei Gegenwart eines Alkali diese Zersetzung erfahre, während allerdings auffallender Weise für die

Tribromessigsäure, zum Unterschied von der Trichloressigsäure, angegeben wird, dass sie sich schon beim Kochen mit Wasser in Bromoform und Kohlensäure zerlege.

Bei zwei Versuchen wurden je 8 g Trichloressigsäure mit 100 g Wasser 4 Stunden zum Kochen erhitzt; nach dieser Zeit hinterliess die Flüssigkeit beim Eindunsten keinen Rückstand, war also die Zersetzung, bei welcher übrigens auch sehr kleine Mengen Salzsäure auftraten (in dem einen Falle 0.04 g), beendet.

Trocknes Silbertrichloracetat zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen mit fast explosionsartiger Heftigkeit unter Bildung von Chlorsilber, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Trichloressigsäureanhydrid; verpufft man, successiv, kleine Mengen des Salzes in einem relativ grossen Gefässe, so gelingt es, des grössten Antheiles des dabei entstandenen Anhydrides habhaft zu werden. Hat man eine hinreichende Menge des Trichloracetats zersetzt, so trennt man das Anhydrid von dem gleichzeitig gebildeten Chlorsilber durch Destillation.

Das so erhaltene Trichloressigsäureanhydrid, dessen Entstehung wir uns durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} 3CCl_3 \\ \vdots \\ COOAg \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ CO \\ CCl \end{matrix} \!\!>O + 3AgCl + CO_2 + CO$$

glauben deuten zu können, bildet eine farblose, sehr stechend, an Phosphorchloride erinnernd riechende Flüssigkeit, die ausnehmend leicht durch Wasseraufnahme in Trichloressigsäure übergeht.

0.3325 g gaben 0.9175 Chlorsilber = 0.022698 = 68.3 pCt. Chlor.

0.254 g gaben 0.719 Chlorsilber = 0.177 = 69.5 pCt. Chlor.

(Die Formel $\begin{matrix} CCl_3 \text{---} CO \\ CCl_3 \text{---} CO \end{matrix} \!\!>O$ verlangt 68.9 pCt. Chlor.)

Dass unsere vorliegende Verbindung wirklich das Anhydrid der Trichloressigsäure war, wird weiter dadurch bewiesen, dass sie in kalten[1]) absoluten Alkohol eingetragen, sogleich in Trichloressigsäure und den Aethyläther derselben Säure übergeführt wurde. Der durch sofortigen Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Aether zeigte den Geruch des Trichloressigsäureäthyläthers und gab ein in Nadeln und Blättchen krystallisirendes bei 139° schmelzendes Amid. (Als Schmelzpunkt für Trichloracetamid wird 136° angegeben.) Das aus der in der wässrigen Flüssigkeit enthaltenen Säure dargestellte Natriumsalz enthielt 12.9 pCt. Natrium gegen 12.6 pCt.,

[1]) Um hier wie oben dem Einwurfe, der Aether könne sich aus bereits vorhandener Säure gebildet haben, zu begegnen.

die Natriumtrichloracetat verlangt. (0.286 g bei 80° getrocknetes Salz gaben 0.1140 Na_2SO_4 = 0.0369 Natrium.)

Endlich haben wir noch aus der durch Zersetzung des Anhydrids mit Wasser erhaltenen Säure das Natriumsalz dargestellt, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des trichloressigsauren Natriums besass.

0.734 g gaben 0.2235 Na_2SO = 0.07241 = 9.8 pCt. Natrium.
0.2865 g gaben 0.520 AgCl = 0.1286 = 44.8 pCt. Chlor.

	Berechnet für $C_2Cl_3NaO_2 + 3H_2O$	Gefunden
Na	9.6	9.8 pCt.
Cl	44.5	44.8 -

110. J. Forster: Ueber die Zusammensetzung der Frauenmilch.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Eine Mittheilung von P. Radenhausen über Frauenmilch [1]) und Hrn. Baumann's Referat über dieselbe [2]) veranlasst mich zu folgender Notiz.

Seit längerer Zeit ist in meinem Laboratorium Hr. M. A. Mendes de Leon, Assistent an der hiesigen Entbindungsanstalt, mit Untersuchungen der Frauenmilch und namentlich der eigenthümlichen Erscheinung beschäftigt, dass die Zusammensetzung derselben, specifisch deren Fettgehalt, mit der zunehmenden Entleerung der Milchdrüse sich ändert. Diese Erscheinung wurde bereits 1790 von Parmentier und Deyeux [3]) an der Eselinnenmilch wahrgenommen, später von Péligot [4]) bestätigt, an der Kuh- und Frauenmilch von Reiset [5]) und insbesondere von A. Heynsius [6]) gleichfalls beobachtet.

Zur Erklärung der gefundenen Differenzen nahm man an (wahrscheinlich nach Parmentier), dass in den sog. Receptakeln der Milchdrüse, in denen sich die gebildete Milch ansammelt, bereits eine Rahmabscheidung stattfinde. Für die Milch der Frau, deren Brustdrüsen keine grösseren Hohlräume oder Receptakeln besitzen, suchte Heynsius den Grund darin, dass die Fettkügelchen der Milch in den feineren Drüsengängen adhäriren und sonach beim Saugen später in grösserer Menge zur Enteerung kämen als die gelösten Milchbestandtheile.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie, 5. Jahrg., S. 13.
[2]) Diese Berichte XIV, 866.
[3]) Traité sur le lait.
[4]) Ann. de chim. et de phys. 1836, T. 62, p. 482.
[5]) Ann. de chim. et de phys. 1849, T. 25.
[6]) Nederl. Lancet, 1856; III ser., V jaarg. blz. 608.

Während nun die früheren Beobachter dieses Verhalten nicht regelmässig gefunden hatten, ergaben unsere systematischen Untersuchungen der Frauenmilch in allen Fällen bestimmte Differenzen. Zur Gewinnung des Materiales wurde stets eine der Brustdrüsen stillender Frauen (etwa 6 Stunden nach dem letzten Saugen des Kindes) unter gewissen Vorsichtsmassregeln in der Weise entleert, dass der Gesammtinhalt der Drüse in drei annähernd gleichen Portionen gesondert aufgefangen und gewogen wurde. In Antheilen der einzelnen Proben wurde sodann die Menge der Trockensubstanz, der Asche, der Fette, des Milchzuckers und des Stickstoffes bestimmt.

Von den gefundenen Zahlen führe ich hier nur wenige Beispiele an. So wurden erhalten:

Datum	Tage nach der Entbindung	Portion	Gewonnene Milchmenge	Trocken-substanz pCt.	Fett pCt.	Milch-zucker pCt.	Asche pCt.	Stick-stoff pCt.
24. Juni 1880	17	I.	33.1	9.76	1.71	5.50	0.46	0.18
		II.	33.3	10.32	2.77	5.70	0.32	0.15
		III.	37.3	12.50	4.51	5.10	0.28	0.18
19. Oktober 1880	67	I.	48.3	10.08	1.94	6.82	0.22	0.14
		II.	30.3	11.14	3.07	6.92	0.23	0.14
		III.	40.1	13.30	4.58	5.87	0.21	0.17
18. Novbr. 1880	93	I.	39.6	9.09	1.23	5.97	0.16	0.17
		II.	37.9	10.26	2.50	6.03	0.24	0.14
		III.	41.9	12.48	4.61	6.43	0.24	0.14
13. Dezbr. 1880	113	I.	30.0	10.04	2.54	5.17	0.23	0.17
		II.	22.5	12.31	3.99	5.17	0.25	0.16
		III.	31.8	13.35	7.20	5.17	0.25	0.17
5. Februar 1881	6	I.	29.5	14.59	6.11	4.82	—	—
		II.	25.0	15.74	7.15	—	—	—
		III.	32.8	17.99	9.94	4.82	—	—

Zur Erklärung der beträchtlichen Differenzen, die in dem Fettgehalte der aus der gleichen Drüse stammenden Milch gefunden wurden, scheint aus mehreren Gründen die Annahme von Heynsius, so plausibel sie auch ist, nicht völlig auszureichen. Es dürfte sich bei der Sekretion der Milch vielleicht um einen physiologischen Vorgang handeln, in Parallele zu ziehen mit denen, die bei der sekretori-

schen Thätigkeit anderer Drüsen beobachtet werden: dass nämlich nicht sämmtliche Bestandtheile der Milch in der Milchdrüse stetig und gleichmässig gebildet und secernirt werden, sondern dass die Produktion oder die Ausscheidung einzelner Stoffe, speciell des Fettes, aus dem Drüsengewebe unter der Wirkung nervöser Apparate erfolgt, die durch verschiedene Reize, z. B. das Saugen, in wechselnde Erregung versetzt werden können.

In bedeutungsvoller Weise werden die analytischen Resultate illustrirt durch die histiologischen Befunde in der thätigen Brustdrüse und am thierischen Ei [1]), sowie an der sog. Uterin-Milch [2]), die zur Ernährung der ungeborenen Frucht dient, Verhältnisse, die an diesem Platze nicht besprochen werden können.

Unter solchen Umständen, die meist unbeachtet gelassen wurden, sind die anscheinenden Widersprüche leicht begreiflich, die in den Angaben verschiedener Analytiker über die Zusammensetzung der Frauenmilch bestehen.

Die Untersuchungsmethoden, die weiteren Resultate und die Beziehungen, welche sich daraus für die Frage der künstlichen Ernährung der Säuglinge ergeben, sowie einige Studien über gewisse Bestandtheile der Frauenmilch wird Hr. Mendes in einiger Zeit ausführlicher in seiner Inaugural-Dissertation darlegen.

Amsterdam, hygienisches Laborat. der Universität, 4. März 1881.

---

111. Lothar Meyer und Otto Schumann: Ueber Transpiration von Dämpfen.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaborat. in Tübingen.]

(Eingegangen am 7. März; verlesen von H. Pinner.)

In der früher beschriebenen [3]) Weise haben wir die Transpiration der Dämpfe der einbasischen Säuren der Ameisensäurereihe und der ihnen isomeren Ester untersucht, im Ganzen 34 Stoffe. Das Material zu dieser Untersuchung konnten wir, Dank dem Entgegenkommen der Herren Dr. Bannow und Dr. Krämer, schon nahezu rein aus der Kahlbaum'schen Fabrik beziehen. Ueber die weitere Reinigung desselben hat einer von uns an einem anderen Orte [4]) bereits Mittheilung gemacht.

---

[1]) Rauber, Ueber den Ursprung der Milch. Leipzig, 1879.

[2]) Bonnet, Zur Kenntniss der Uterinmilch, deutsche Zeitschr. für Thiermedicin, 6. Bd., S. 480, 1880.

[3]) Diese Berichte XI, 206; Wiedemann's Ann. 1879, VII, 497.

[4]) Otto Schumann: Ueber Dampfspannung homologer Ester, Wiedemann's Ann. 1881, XII, 40.

Wir haben über hundert Bestimmungen ausgeführt, deren jede mindestens einen ganzen Tag in Anspruch nahm. Die ausführliche Beschreibung derselben werden wir in den Ann. der Physik und Chemie demnächst veröffentlichen. Hier beschränken wir uns auf die Mittheilung einiger allgemeiner Ergebnisse unserer Versuche.

Die Reibung aller untersuchten Stoffe ist mit der Temperatur sehr stark veränderlich. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, haben wir alle Dämpfe bei ihren Siedepunkten unter möglichst genau 76 cm Druck transpiriren lassen. Es zeigte sich dann, dass von allen Dämpfen in gleichen Zeiten sehr nahe gleiche Volumina, gemessen beim Siedepunkte unter 76 cm Druck, transpirirten, die Reibungsconstanten unter diesen Umständen nahezu gleich sind. Die Werthe der letzteren schwanken nur zwischen 0.000150 und 0.000174, Centimeter und Secunde als Einheiten genommen. Nachstehende Tafel enthält die mit 10^6 oder 1 Million multiplicirten Werthe der Reibungsconstante η der Ester.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensäure	173	156	159	172	160
Essigsäure	152	152	160	155	—
Propionsäure	150	158	153	164	158
N.-Buttersäure	159	160	164	167	155
Isobuttersäure	152	151	153	158	155
Valeriansäure	163	165	167	154	—

Bei der Berechnung dieser Zahlen wurde angenommen, dass die Dichte der Dämpfe 20° C über dem Siedepunkte normal sei, und der Ausdehnungscoëfficient unterhalb dieser Temperatur 0.004, was nach im hiesigen Laboratorium von Dr. P. Schoop[1]) ausgeführten Bestimmungen für die Ester sehr nahe zutrifft. Da die Säuren abnorme Dichten zeigen; diese aber nur für Essigsäure und Buttersäure bestimmt sind, so liessen sich nur für diese aus unseren Beobachtungen die Reibungsconstanten mit einiger Sicherheit berechnen, und zwar für

Essigsäure $\eta = 0.000163$,
Buttersäure $\eta = 0.000150$,

also nahe gleich denen der ihnen isomeren Ester. Diese Werthe sind zwar nicht ganz zuverlässig, da die zu ihrer Berechnung benutzten Formeln, streng genommen, nur für Gase und solche Dämpfe gelten,

[1]) Die Aenderung der Dampfdichten mit Druck und Temperatur. Tübinger Inauguraldissertation. Zürich 1880; auch Wiedemann's Ann. 1881, XII.

welche dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze folgen; sie können aber nicht sehr weit von den richtigen abweichen.

Aus den mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass die untersuchten Stoffe bei der Transpiration ihrer Dämpfe ein sehr viel gleichartigeres Verhalten zeigen, als bei der Transpiration im tropfbaren Zustande, welche L. Rellstab[1]) in Landolt's Laboratorium untersuchte.

Mit Hülfe der Reibungsconstanten haben wir auch die Molekularvolumina der Ester nach derselben Methode berechnet, welche einer von uns früher auf Th. Graham's Beobachtungen anwandte[2]). Bekanntlich giebt dieselbe nur relative und nicht absolute Werthe des Molekularvolumens oder vielmehr der Wirkungsphäre der Molekeln. Nehmen wir das kleinste dieser Volumina, das des Ameisensäuremethylesters zur Einheit und drücken die übrigen durch dieses aus, so erhalten wir nachstehende Werthe.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensäure	1	1.507	1.775	1.822	2.352
Essigsäure	1.537	1.878	2.040	2.450	—
Propionsäure	1.867	2.146	2.499	2.563	3.043
N.-Buttersäure	2.019	2.269	2.503	2.682	3.338
Isobuttersäure	2.166	2.520	2.824	2.798	3.378
Valeriansäure	2.258	2.520	2.788	3.524	—

Diese Zahlen gehen zum Theil ziemlich weit aus einander. Nehmen wir aber das Mittel aus den für sämmtliche Verbindungen gleichen Molekulargewichtes erhaltenen Werthen und vergleichen diese mit den relativen Werthen der Molekularvolumina, wie sie sich nach der Kopp'schen Regel für den tropfbaren Zustand beim Siedepunkte aus

$$V(C) = 11,\ V(H) = 5.5,\ V(O_2) = 12.2,\ V(O_1) = 7.8$$

berechnen, wenn wir auch für letztere das Mulekularvolumen des Ameisensäuremethylesters (= 64) zur Einheit wählen, so erhalten wir folgende Zahlen:

für	aus der Reibung	nach Kopp
$C_2H_4O_2$	1	1
$C_3H_6O_2$	1.522	1.344
$C_4H_8O_2$	1.840	1.688
$C_5H_{10}O_2$	2.039	2.031
$C_6H_{12}O_2$	2.391	2.374
$C_7H_{14}O_2$	2.602	2.718
$C_8H_{16}O_2$	2.828	3.063
$C_9H_{18}O_2$	3.413	3.406

[1]) Ueber Transpiration homologer Flüssigkeiten, Bonner Inaug. Diss. 1868.
[2]) Liebig's Ann. 1867, 5 Suppl.-Bd., 129.

Aus diesen Verhältnisszahlen geht hervor, dass die aus der Reibung der Dämpfe hergeleiteten Voluminа ihrer Molekeln unter einander in nahezu demselben Grössenverhältnisse stehen, wie ihre Molekularvolumina im tropfbaren Zustande.

Eine Vergleichung unserer Zahlen mit den für Gase aus Graham's Beobachtungen früher berechneten ergab dagegen für sämmtliche Ester viel zu kleine Werthe. Dieses auf den ersten Blick vielleicht auffallende Ergebniss erklärt sich sehr einfach aus der grossen Veränderlichkeit der Reibungsconstante mit der Temperatur. Je höher diese, desto grösser die Reibungsconstante, und desto kleiner daher das aus dieser berechnete, der Quadratwurzel aus der dritten Potenz derselben umgekehrt proportionale Molekularvolumen. Es sind daher nicht alle beliebigen, sondern nur die für entsprechende Temperaturen aus der Reibungsconstante berechneten Werthe der Molekularvolumina vergleichbar. Solche einander entsprechende Temperaturen sind nun, wie unsere Beobachtungen zeigen, die Siedepunkte bei gleichem Drucke, bei welchen auch im tropfbaren Zustande die Molekularvolumina einander vergleichbar sind.

Es erklärt sich hieraus wohl auch, warum nicht alle aus Graham's Beobachtungen hergeleiteten Werthe der Molekularvolumina mit den nach der Regel berechneten übereinstimmten; denn die mittlere Temperatur, bei welcher Graham beobachtete, entfernt sich sehr verschieden weit von den Siedepunkten der untersuchten Stoffe. Bevor nicht die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur noch näher erforscht ist, wird es nicht möglich sein, die bei beliebigen gleichen oder ungleichen Wärmegraden bestimmten Molekularvolumina vergleichbar zu machen: und insbesondere werden wir es so lange kaum wagen dürfen, aus so bestimmten Werthen Schlüsse auf die Gestalt der Molekeln zu ziehen.

In dieser Erwägung halten wir zunächst weitere theoretische Folgerungen aus unseren Beobachtungen zurück und beschränken uns auf die Besprechung der naheliegenden Frage, wie es zu verstehen sei, dass das Molekularvolumen sich aus der Reibung um so kleiner ergiebt, je höher die Temperatur ist, während doch sonst Erwärmung eine Ausdehnung zu bewirken pflegt. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich sehr einfach auf, wenn wir erwägen, dass die von uns als Molekularvolumen bezeichnete Grösse nicht eigentlich der Raum ist, welchen das Theilchen mit seiner Masse ganz erfüllt, sondern der, in welchen bei den Zusammenstössen ein zweites Theilchen nicht einzudringen vermag. Da nun aber mit der Temperatur die lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung erheblich zunimmt, so ist es begreiflich, dass die wärmeren, d. h. rascher sich bewegenden Theilchen beim Zusammenstosse näher aufeinander eindringen, bevor

sie ihre Geschwindigkeit einbüssen und zurückgeschleudert werden. Es ist also durchaus nicht wiedersinnig, wenn sich z. B. aus unseren beim Siedepunkte des Benzoles angestellten Beobachtungen ein etwa nur halb so grosses Molekularvolumen, oder, genauer gesagt, eine nur halb so grosse Wirkungsphäre dieses Stoffes ergab, wie aus den bei 16.8° C ausgeführten Messungen des Herrn Puluj[1]).

Da uns aber unsere Beobachtungen gezeigt haben, dass die bei den Siedepunkten ermittelten Werthe der Wirkungsphäre untereinander vergleichbar sind, so lohnt es der Mühe, andere Reihen einander homologer Verbindungen zu untersuchen.

---

112. R. Haas: Zur Frage der Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 7. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Die kürzliche Veröffentlichung von K. Kraut in dieser Zeitschrift[2]) veranlasst mich, über den gleichen Gegenstand einige Erfahrungen mitzutheilen, welche ich im Spätjahr 1879, im Verfolge einer durch die Generaldirektion der Bad. Staatseisenbahnen veranlassten Untersuchung bezüglich eines in Brand gerathenen Güterwagens, im hiesigen Laboratorium zu gewinnen Gelegenheit hatte. —

Da der betreffende Wagenbrand von einer verschiedene Chemikalien, u. A. auch ein Quantum roher Handelssalpetersäure enthaltenden Kiste ausgegangen zu sein scheint, so hatte ich mehrere Versuchsreihen angestellt, welche auf eine von Selbstentzündung begleitete Reaktion dieser Chemikalien theils untereinander, theils mit dem Verpackungsmaterial gerichtet waren. Von diesen mannigfach variirten Versuchen seien als hierhergehörig nur diejenigen besprochen, welche, mit Ausschluss der übrigen Chemikalien, in der alleinigen Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration auf vegetabilische Stoffe, wie sie zur Verpackung zu dienen pflegen, bestanden hatten. Obwohl ursprünglich nicht zur Veröffentlichung bestimmt, scheinen dieselben nun geeignet, die Kraut'schen Mittheilungen nicht nur zu bestätigen, sondern noch etwas zu erweitern. Der Natur der Sache nach waren die Versuche, wie die Kraut'schen ebenfalls in Kisten vorgenommen worden, doch war ich in der näheren Ausführung abweichend verfahren, wodurch auch etwas abweichende Resultate bezüglich der Concentrationsverhältnisse der Säure bedingt wurden.

Als Versuchsmaterial hatten trockene Gemische von Heu, Stroh, Werg und Löschpapier in abgeänderten Verhältnissen gedient, als

---

[1]) Vergl. Wiedeman's Ann. 1879, VII, 497.
[2]) Diese Berichte XIV, 301.

Behälter kleine Holzkisten von 5 bis 8 Liter Rauminhalt, welche, da die Versuche im Freien stattfanden, zur besseren Zusammenhaltung der Wärme, von Heu und Werg umgeben, nochmals in grössere Kisten eingesetzt waren. Nachdem das in der innern Kiste befindliche Material mit der Säure getränkt und, bis zum vollständigen Ausfüllen des innern Raumes, ziemlich fest zusammengedrückt worden war, wurde ein Deckel so lange aufgesetzt, bis, nach dem Verschwinden der rothen und darauffolgenden weisslichen Dämpfen, deutliche Rauchentwicklung eintrat; in diesem Stadium zeigten sich nach Wiederabnahme des Deckels schon starkglimmende Partien im Innern, welche rasch zunahmen bis der ganze Kisteninhalt glühte und nun bei Zutritt der Luft oder leisem Anfachen in Flammen ausbrach.

Während mit rother rauchender und mit Salpetersäure von 1.48 specifischen Gewicht und darüber diese Erscheinungen sehr rasch und heftig vor sich gingen und schon nach wenigen Minuten Entflammung zu erhalten war, verlief der Verbrennungsprocess bei Anwendung von gewöhnlicher roher Handelssalpetersäure von 1.395 specifischem Gewicht erheblich langsamer und im Anfang weniger energisch; indess gelang es mir auch mit dieser schwächeren Säure in dreimaliger Wiederholung — wobei einmal nur Heu und Stroh genommen wurde — nach etwa 20 Minuten schliesslich dasselbe Resultat, wie vorher mit stärkeren Säuren, also Verbrennung und Entflammung herbeizuführen, sobald nur dafür gesorgt war, dass das Material möglichst dicht und lückenlos übereinanderlag und das Tränken mit der Säure gleich beim Füllen der Kiste lagenweise erfolgte.

Dass Kraut schon mit einer Säure von 1.45 specifischen Gewicht keine Entzündung mehr hervorrufen konnte, dürfte vermuthlich daran gelegen sein, dass bei seiner Anordnung zu Folge der langsameren Einwirkung der schwächeren Säure doch zu viel Wärme verloren ging und somit die für eine Selbstentzündung günstigsten Bedingungen noch nicht erreicht waren, während bei dem oben beschriebenen Verfahren durch die compaktere Beschaffenheit des getränkten Materials und das Umgeben der Versuchskiste mit schlechten Wärmeleitern diesen Bedingungen offenbar näher gekommen und zugleich auch den Verhältnissen, wie sie im Innern einer grossen festgepackten Kiste stattfinden, mehr entsprochen war. Berücksichtigt man, dass die hiesigen Versuche mit verhältnissmässig kleinen Mengen, wie sie in praktischen Fällen weit überschritten werden, und bei kälterer Jahreszeit angestellt waren, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass, bei Anwendung grösserer Massen, heisser Jahreszeit und noch gründlicherer Abhaltung äusserer Abkühlung, der Versuch selbst mit noch etwas schwächerer Säure gelingen kann, dass somit das von

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

mir erreichte specifische Gewicht von 1.395 noch nicht als die untere Grenze für die Möglichkeit einer Entzündung zu betrachten ist.

Dass die Frage der Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure in Deutschland bisher in praxi immer noch als zweifelhaft betrachtet, ja sogar in verneinendem Sinne beantwortet sein soll, ist um so auffallender, als schon vor längerer Zeit dem Vorstand des hiesigen Laboratoriums, Herrn Prof. Engler, seitens eines süddeutschen Grossindustriellen über einen durch Auslaufen von Salpetersäure in Stroh und Heu verursachten Feuerschaden auf der betreffenden Fabrik authentische Mittheilung gemacht und die Feuergefährlichkeit der Salpetersäure unter solchen Umständen als etwas in dortiger Praxis längst Bekanntes bezeichnet worden war. Es ist kaum anzunehmen, dass derartige Fälle nur in einem einzigen Etablissement beobachtet worden sein sollen.

Vielleicht wird die von der Chemiker-Zeitung mitgetheilte Niedersetzung einer Commission zur Untersuchung dieses Gegenstandes noch weitere Beobachtungen aus der Praxis zu Tage fördern.

Karlsruhe, chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums, den 2. März 1881.

---

113. A. Krakau: Zur Kenntniss einiger Chinolinreaktionen.

[Gegenerwiderung.]

(Eingegangen am 7. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem zuletzt erschienenen (No. 2) Hefte der Berliner Berichte ist (S. 146) eine Erwiderung des Hrn. Claus unter dem Titel: Zur Kenntniss der Chinolinreaktionen abgedruckt worden. Die in dieser Erwiderung von Hrn. Claus ausgesprochenen Meinungen veranlassen mich meine Ansichten etwas genauer darzulegen, als ich es in meiner kleinen, in diesen Berichten XIII, 2310 erschienenen Abhandlung für nöthig hielt.

Was den von mir ausgesprochenen Satz: „Dass ein eingehenderes Beachten der Arbeiten des H. Wischnegradsky manche Gelehrte vor zu eilfertigen Wiederholungen der Arbeiten, die schon länget ausgeführt worden sind, bewahren würde“, anbetrifft, so muss ich erklären, dass ich damit ganz und gar nicht die ganze Untersuchung der HH. Claus und Himmelmann gemeint habe und auch gemeint haben konnte. Dieser Satz war nämlich durch folgende Stelle (S. 2048) in der Abhandlung der Herren Claus und Himmelmann hervorgerufen:

„Nur das Eine sei hier erwähnt, dass es 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.“

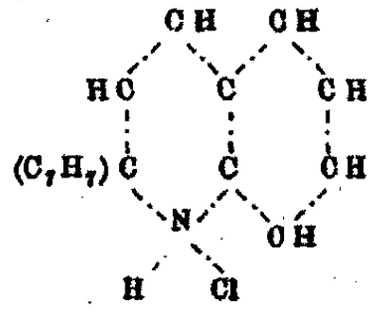
Es wird nun schwerlich Jemand aus dieser citatenlosen Stelle einen anderen Schluss ziehen, als den ich gezogen habe: Hr. Claus hätte die Arbeiten des Hrn. Wischnegradsky nicht genügend beachtet. Dass ich aber nicht der Einzige bin, der einen solchen Schluss gezogen hat, wird wohl, glaube ich, folgende Stelle der Abhandlung des Hrn. Koenigs (diese Ber. XIV, 99) beweisen können:

„Es muss einigermassen befremden, dass die HH. Claus und Himmelmann, wie es scheint, diese Notizen von Wischnegradsky und mir, die doch in der so wenig umfangreichen Chinolinliteratur leicht zu finden waren, übersehen haben und neuerdings die „überraschende“ Entdeckung machen, dass Chinolin von nascirendem Wasserstoff mit Leichtigkeit angegriffen wird.“

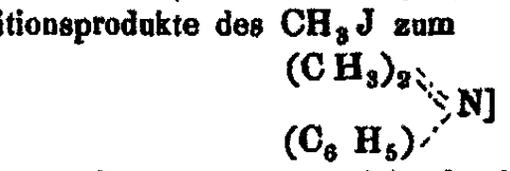
Hr. Claus denkt sich meinen Ausspruch nur aus der Furcht entsprungen, dass meinem Freunde, dem Hrn. Wischnegradsky, die Priorität für die Untersuchung der Wasserstoffaddition zum Chinolin verloren ginge. Dies ist aber nicht der Fall, was Hr. Claus schon daraus leicht ersehen könnte, dass in der Abhandlung des Hrn. Wischnegradsky, welche in den diesen Berichten XII, 1481, also schon längst in einem deutschen Journale sich befindet, ein Citat von der Arbeit des Hrn. Koenigs, der auch die Wasserstoffaddition studirte, sich vorfindet. Würde ich selbst aber in meiner kleinen Abhandlung Citate von den Arbeiten des Hrn. Koenigs u. s. w. anführen, so würde es scheinen, ich möchte Hrn. Claus darüber belehren, was ganz und gar nicht in meiner Absicht lag und liegt. Ich hatte nur die Absicht auf die Untersuchungen des Hrn. Wischnegradsky aufmerksam zu machen und seine Ansichten und also auch die Formeln, die mit seinen Experimentaluntersuchungen in Einklang stehen, zu vertheidigen.

Ich war (und bin es auch jetzt) weit entfernt zu behaupten, Hr. Claus solle die exakte experimentelle Erforschung der bezüglichen Verhältnisse als bereits „vollbracht“ aufgeben. Im Gegentheil, ich war und bin der Meinung, dass nur neue Experimentaluntersuchungen beweisen können, dass wirklich die Schlussfolgerung gerechtfertigt ist, es seien die von den HH. Claus und Himmelmann entdeckten Thatsachen gar nicht mit der üblichen Chinolin-

formel in Einklang zu bringen. Denn ich bleibe auch nach der Erwiderung des Hrn. Claus der Meinung, dass man die soeben angeführte Schlussfolgerung jedenfalls bis jetzt noch nicht als eine unanfechtbare betrachten kann, auch wenn man für das sogenannte salzsaure Salz des Benzylchinolins die Formel:



annimmt. Denn die aus den von HH. Claus und Himmelmann entdeckten Thatsachen sich herleitende Identität der beiden Additionsprodukte, nämlich des C_7H_7Cl zum C_9H_7N und des HCl zum $C_9H_6(C_7H_7)N$ nöthigt nun auch dem C_7H_7Cl-Additionsprodukte dieselbe Struktur, wie dem HCl-Additionsprodukte zuzuschreiben, da doch Substanzen, die identisch sind, auch eine identische Strukturformel besitzen müssen. Dann ist freilich unmöglich das C_7H_7Cl-Additionsprodukt, oder klarer, das von den HH. Claus und Himmelmann so genannte Chinolinbenzylchlorid (das eigentlich doch nur das Reaktionsprodukt des C_7H_7Cl auf C_9H_7N darstellt) als ein eigentliches Additionsprodukt des C_7H_7Cl zum C_9H_7N [ähnlich z. B. dem Additionsprodukte des CH_3J zum



anzusehen; sondern man muss vielmehr dieses sogenannte Chinolinbenzylchlorid auch als ein salzsaures Salz ansehen, was nun leicht seine Identität mit dem salzsauren Salze des Benzylchinolins erklären würde. Die Bildung eines salzsauren Salzes während der Reaktion des C_7H_7Cl auf C_9H_7N würde sich nun aber vielleicht durch folgende Hypothese erklären lassen: nämlich dass während der Einwirkung des C_7H_7Cl auf C_9H_7N aller Wahrscheinlichkeit nach eine Wanderung der C_7H_7-Gruppe vom N zum C, und eines H-Atomes vom C zum N vor sich geht, ähnlich, wie bei der von Hrn. A. W. Hofmann[1]) entdeckten (sich aber freilich bei einer viel höheren Temperatur vollziehenden) Verwandlung des salzsauren Methylanilins in das salzsaure Toluidin, eine Wanderung einer Methylgruppe und eines Wasserstoffatomes stattfindet.

Ich habe kein Recht selbst durch Experimente meine Ansichten zu beweisen oder zu bestätigen, da mit der Untersuchung dieser

[1]) Diese Berichte V, 720.

Körper Hr. Claus beschäftigt ist. Das Recht habe ich aber, die Formeln, welche mit den Experimentaluntersuchungen des Hrn. Wischnegradsky in Einklang stehen, zu vertheidigen, bis Hr. Claus durch die exakte experimentelle Forschung solche Thatsachen entdeckt haben wird, die durch keine einzige Hypothese mit der üblichen Chinolin-Formel in Einklang zu bringen sein werden.

Ich benutze die Gelegenheit, um zu erwähnen, dass, angesichts der Veröffentlichung der Untersuchungen des Hrn. Donath über die physiologischen und physiologisch-chemischen Wirkungen des Chinolins (diese Berichte XIV, 178) Hr. Dr. med. C. Sakowsky mich gebeten hat, bekannt zu machen, dass die von ihm erhaltenen Resultate, was die Thierversuche anbetrifft, mit den Resultaten der Untersuchung des Hrn. Donath übereinstimmen; es ist Hrn. Sakowsky sogar gelungen dabei eine noch grössere Temperaturerniedrigung hervorzurufen. Seine Beobachtungen bezogen sich aber hauptsächlich auf die Wirkungen des Chinolins auf den menschlichen Organismus in Fällen von Wechselfieber. Im Augenblicke ist Hr. Sakowsky mit Beobachtungen über die Wirkung des Chinolins in Fällen von Unterleibs- und Flecktyphus beschäftigt und hofft in Kurzem die Resultate seiner Untersuchungen in einem der medicinischen Journale zu veröffentlichen. Da aber seine Beobachtungen hauptsächlich klinischer Art sind, so überlässt er gern Hrn. Donath die Fortsetzung der Untersuchungen über die interessanten physiologischen und physiologisch-chemischen Wirkungen des Chinolins.

St. Petersburg, $\frac{\text{20. Februar}}{\text{4. März}}$ 1881.

114. L. Legler: Ueber die sogenannte Aether- oder Lampensäure.

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

In No. 2 Jahrgang 1881 p. 248 *dieser Berichte* befindet sich in einer Arbeit von Kingzett „Ueber die Oxydation des Phosphors an der Luft“ u. s. w. (*Chem. societ.* 1880, 792) die Ansicht ausgesprochen, dass beim Ozonisiren des Terpentinöls, sowie des Aethers gewisse Körper gebildet würden, welche im Stande seien, Wasser in Wasserstoffhyperoxyd umzuwandeln.

Schon seit längerer Zeit mit Bearbeitung dieses Themas beschäftigt, wurde ich durch diese Notiz veranlasst, in dieser Hinsicht einige vorläufige Mittheilungen zu machen.

Die fragliche Substanz ist, soweit es den Aether anlangt, die sogenannte Aether- oder Lampensäure, welche man bisher in der Hauptsache für ein wässriges Gemisch von Ameisensäure, Essigsäure,

Aldehyd, Acetal hielt und der noch eine besondere Substanz beigemischt sei, die seitens verschiedener Bearbeiter theils als ein harzartiger Körper, theils als Aldehydsäure, theils als eine dem Wasserstoffhyperoxyd isomere Verbindung aufgefasst wurde.

Wie ich aus meinen Versuchen erkannt habe, ist diese Lampensäure, welche bekanntlich in reichlicher Menge gebildet wird, sobald Aetherdampf mit Luft gemengt über erhitzte Gegenstände (glühendes Platin) streicht, kein Gemisch der vorher angegebenen Substanzen, sondern eine bestimmte chemische Verbindung, die nun unter Einwirkung verschiedener Agentien nach ganz verschiedenen Richtungen hin zerfällt, so z. B. beim Behandeln mit Aetzalkalien, alkalischen Erden in Ameisensäure, Essigsäure, Methylaldehyd, Wasserstoffgas, — mit Ammoniak in Methylaldehyd, welches sich grösstentheils polymerisirt und mit dem Ammoniak Hexamethylenamin bildet, und Sauerstoffgas (aktiven Sauerstoff) wenig Wasserstoffgas; nach Behandlung dieses Körpers mit Ammoniak und darauffolgendem Ansäuern besitzt derselbe alle charakteristischen Reaktionen des Ozons resp. Wasserstoffhyperoxydes, — mit essigsaurem Blei und Aetzammoniak in gewöhnlichen Sauerstoff und aktiven Sauerstoff, welcher hier aus dem Bleisalz eine höhere Oxydationsstufe des Bleies bildet, die nach dem Behandeln mit Essigsäure Bleihyperoxyd giebt, wenig Wasserstoff und Bleisalze der schon vorher erwähnten Säuren, — mit Bleioxyd in Knallgas, später verdünnt durch Wasserstoffgas, Methylaldehyd, Ameisensäure u. s. w. —

Ferner entwickelt der Körper mit Bleihyperoxyd: Knallgas. — Kohlensauren Erden: neben Kohlensäure Knallgas. — Alkalischem übermangansauren Kali: gewöhnlichen Sauerstoff.

Die Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung von Aetzalkalien geht sofort auf Zusatz von Ammoniaksalz in eine Sauerstoffentwicklung über.

In verdünnter wässriger Lösung ist der Körper ziemlich haltbar, namentlich auf Zusatz von etwas Säure, in concentrirterer Form jedoch stetig unter Wasserstoffentwicklung in langsamer Zersetzung begriffen, wobei schliesslich etwas Parametbylaldehyd in fester Form zurückbleibt. Beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig, mit Wasserdämpfen sind grösstentheils nur die Zersetzungsprodukte destillirbar, die Reaktion ist in Folge seiner Zersetzung eine saure.

Der Körper krystallisirt unter Umständen in prachtvollen, zolllangen Krystallnadeln, in dieser Form sehr beständig, wenig flüchtig, und ist wegen seiner Eigenschaft, theilweise leicht in Gasform übergehen zu können, unter gewissen Verhältnissen explosiv.

Seine chemische Zusammensetzung und Constitution führe ich an dieser Stelle noch nicht an, behalte mir jedoch vor, hierüber, sowie über das Verhältniss dieses Körpers zu Ozon resp. Wasserstoffhyperoxyd, welches bedingungsweise gleichzeitig neben diesem Körper

im Aether (freiwillig) erzeugt wird, und endlich über den bei langsamer Verbrennung bezüglich Verharzung des Terpentinöls entstehenden Körper, welcher den aktiven Sauerstoff unter ähnlichen Bedingungen entwickelt, nach Beendigung meiner Arbeit ausführlichen Bericht zu erstatten.

Dresden, den 6. März 1881.

116. L. Aronstein und J. M. A. Kramps: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Jodessigsäuremethylester.

(Eingegangen am 8. März; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (XIII, 489) haben wir mitgetheilt, dass Jodäthyl und Jodessigsäureäthylester auf einander unter Bildung von Aethylenjodid und essigsaurem Aethylester einwirken. Zuförderst haben wir nun versucht ob es gelingen würde, ebenso aus Jodmethyl und Jodessigsäuremethylester das Methylenjodid und den Essigsäuremethylester zu erhalten.

Zur Darstellung des Jodessigsäuremethylesters wurden 50 g Chloressigsäuremethylester in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodkalium einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, der Ester mit Wasser ausgefällt, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Beinahe Alles ging zwischen 168° und 173° über, und nach mehrmaligem Rektificiren siedete der Ester zwischen 169° und 171° (Thermometer ganz im Dampf) unter geringer Zersetzung. Um den Ester vom gelösten Jod zu befreien, wurde er mit Quecksilber geschüttelt und bildete dann eine wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem und zu Thränen reizenden Geruch.

40 g des reinen Jodessigsäuremethylesters wurden mit 32 g Jodmethyl gemengt, die Flüssigkeit auf drei Röhren vertheilt und diese einen Tag lang auf 220° erhitzt. Aeusserlich zeigte der Inhalt keine Veränderung. Beim Oeffnen war kein Druck wahrzunehmen. Eine nähere Untersuchung des Inhalts ergab, dass keinerlei Veränderung stattgefunden hatte.

Weitere Versuche lehrten, dass die Temperatur auf 320° gesteigert werden musste, ehe eine Veränderung des Inhalts stattfand. Eine sechs Stunden dauernde Erhitzung genügte noch nicht, um den Geruch nach Jodessigsäuremethylester verschwinden zu lassen. Die Die Röhren zeigten beim Oeffnen ziemlich starken Druck. Das entweichende Gas brannte mit wenig leuchtender Flamme. Es hatte sich viel Jod und kohlige Substanz abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde von dieser abgegossen und aus dem Wasserbade destillirt. Das Gesammtgewicht des Destillats betrug 38 g. Hieraus wurden durch

Fraktioniren 28 g reines, bei 45° siedendes Jodmethyl abgeschieden. Das Uebrige ging zwischen 50° und 60° über. Es hatte den Geruch des Essigsäuremethylesters. Diese Flüssigkeit wurde mit alkoholischem Kali verseift. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft und das Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Jodwasserstoff haltende Destillat wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Baryumsalz mit Silbernitrat gefällt; der Niederschlag wurde mit Wasser ausgekocht und aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Salz, das das charakteristische Aussehen des essigsauren Silbers hatte. Es wurde analysirt:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag 64.38 pCt.	64.67 pCt.

Das zwischen 50° und 60° Uebergegangene bestand also aus Essigsäuremethylester, dem noch etwas Jodmethyl beigemengt war.

Der beim Destilliren aus dem Wasserbade zurückgebliebene Theil wurde durch Schütteln mit Quecksilber vom gelösten Jod befreit, und da er stark sauer reagirte, mit Natriumcarbonat vorsichtig neutralisirt. Das Natriumsalz gab die Reaktionen der Essigsäure. Durch die Bereitung und Analyse des Silbersalzes wurde bestimmt nachgewiesen, dass die gebildete freie Säure nur aus Essigsäure bestand. Der nun noch übrige Theil des flüssigen Röhreninhalts, dessen Menge ungefähr 6 g betrug, erwies sich durch Siedepunkt und Geruch als unveränderter Jodessigsäuremethylester. Methylenjodid konnte darin nicht aufgefunden werden.

Der kohligen Masse konnte durch Aether ausser etwas humusartiger Substanz nur freies Jod entzogen werden. Auch an andere Lösungsmittel gab sie nichts ab.

Das Erhitzen einer Röhre mit Jodessigsäuremethylester allein auf 320° ergab dieselben Produkte, nämlich: Kohle, Jod, Essigsäuremethylester, freie Essigsäure, etwas Jodmethyl, unveränderten Jodessigsäuremethylester und brennbares Gas.

Jodmethyl allein blieb auch bei tagelangem Erhitzen auf 320° bis 350° gänzlich unverändert.

Die Reaktion war also ganz anders verlaufen wie beim Jodäthyl und Jodessigsäureäthylester. Das Jodmethyl hatte augenscheinlich an der Reaktion nicht theilgenommen. Der Jodessigsäuremethylester hatte durch die hohe Versuchstemperatur theilweise eine tiefergehende Zersetzung erlitten. Die bei dieser Zersetzung entstandene Jodwasserstoffsäure hatte einestheils den Jodessigsäuremethylester zu Essigsäuremethylester, anderentheils etwas Jodmethyl wahrscheinlich zu Methan reducirt, während ausserdem auch Essigsäuremethylester theilweise in Jodmethyl und freie Essigsäure verändert war.

Breda, Laborat. der Königl. Milit.-Akad., den 6. März 1881.

116. L. Aronstein: Ueber die Einwirkung des Bromäthyls auf bromessigsauren Aethylester.

(Eingegangen am 8. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vorstehenden Resultate, sowie einige noch nicht abgeschlossenen Versuche über die Einwirkung von Propyljodid und Isopropyljodid auf Jodessigsäurepropyl- und Jodessigsäureisopropylester hatten gezeigt, dass die eigenthümliche Substituirung des Wasserstoffs in den Alkyljodüren durch das Jod der jodsubstituirten Essigsäureester mit der Zersetzlichkeit der Alkyljodüre selbst in Verbindung stand. Möglich war es, dass die Einwirkung von Jodäthyl auf Jodessigsäureäthylester ihren Grund hatte in einer Dissociation von Jodäthyl in Aethylen und Jodwasserstoff. Während Jodwasserstoff nun den Jodessigsäureäthylester zu Essigsäureäthylester reducirte, konnte sich das freigewordene Jod beim Abkühlen mit dem Aethylen zu Aethylenjodid verbinden. Diese Ansicht konnte einer Prüfung unterworfen werden, wenn man statt der jodirten bromirte Verbindungen aufeinander wirken liess.

Hatte man mit einer Wanderung des Halogens von dem Säuremolekül in das Alkylmolekül zu thun, dann musste der Process analog meinen mit Hrn. Kramps gemeinschaftlich ausgeführten Versuchen nach der Gleichung:

$$C_2H_5Br + CH_2BrCO_2C_2H_5 = C_2H_4Br_2 + CH_3CO_2C_2H_5$$

verlaufen. Fand aber Dissociation des Bromäthyls in Aethylen und Bromwasserstoff statt, dann musste die freie Bromwasserstoffsäure sich mit dem bromessigsauren Aethylester ins Gleichgewicht setzen nach der Gleichung:

$$HBr + CH_2BrCO_2C_2H_5 = C_2H_5Br + CH_2BrCO_2H,$$

sodass als Endprodukte der Einwirkung zu erwarten waren: äthylenfreie Bromessigsäure, neben unverändertem oder neugebildeten Bromäthyl und Bromessigsäureäthylester.

Bromäthyl, allein erhitzt, musste sich nach der erst entwickelten Ansicht analog dem Jodäthyl zersetzen nach der Gleichung:

$$2C_2H_5Br = C_2H_4Br_2 + C_2H_6.$$

War die zweite Ansicht richtig, dann musste, wenn auch Dissociation in Aethylen und Bromwasserstoff beim Erhitzen stattgefunden hatte, beim Abkühlen durch die Wiedervereinigung wieder Bromäthyl entstehen.

Reiner Bromessigsäureäthylester, der den constanten Siedepunkt 159° zeigte und vollständig frei war von Bromessigsäure (der reine Ester siedet gänzlich unzersetzt), wurde in Portionen von 15 g mit der äquivalenten Menge Bromäthyl in Röhren eingeschlossen. Bei Temperaturen bis zu 260° fand keine Einwirkung statt. Erst durch mehrstündiges Erhitzen auf 280° wurde die Reaktion bewirkt. Ver-

schiedene Röhren explodirten jedoch hierbei. In den Röhren, die ausgehalten hatten, hatte sich ein wenig Kohle abgesetzt; sie zeigten beim Oeffnen starken Druck. Das entweichende Gas brannte mit lichtgebender Flamme und wurde durch Brom absorbirt. Es war also Aethylen. Aus dem Wasserbade wurde unverändertes Bromäthyl abdestillirt. Die zurückgebliebene Flüssigkeit reagirte stark sauer. Sie wurde mit Wasser gewaschen und die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt. Ein Theil der Lösung des Baryumsalzes wurde mit Silbernitrat versetzt, wodurch eine leichte Fällung erfolgte; durch Kochen schied sich reichlich Bromsilber ab. Ein anderer Theil der Lösung des Baryumsalzes, die vollständig neutral reagirte, röthete nach dem Kochen blaues Lakmuspapier. Hieraus folgt, dass sich freie Bromessigsäure gebildet hatte. Die durch das Waschen mit Wasser von freier Bromessigsäure befreite Flüssigkeit zeigte nach dem Trocknen mit Calciumchlorid den constanten Siedepunkt 159°. Es war unveränderter Bromessigsäureäthylester.

Auch Röhren mit Bromäthyl allein wurden auf 280° erhitzt. Sie explodirten noch häufiger wie die vorigen. Diejenigen, welche die Temperatur ertragen hatten, waren ein wenig geschwärzt. Beim Oeffnen entwich unter schwachem Druck etwas Bromwasserstoffsäure. Der Inhalt erwies sich übrigens als unverändertes Bromäthyl.

Die Voraussetzung, dass Bromäthyl sich beim Erhitzen in Aethylen und Bromwasserstoff dissociire, hatte sich also bestätigt und ist es so auch äusserst wahrscheinlich geworden, dass das Entstehen des Aethylenjodids beim Erhitzen von Aethyljodid allein sowohl, als wie beim Erhitzen mit Jodessigsäureäthylester in obiger Weise erklärt werden muss.

Breda, Laborat. d. Königl. Milit. Akad., den 6. März 1881.

---

117. L. Aronstein: Ueber die Umsetzung von normalem Propylbromid in Isopropylbromid durch Erhitzen.

(Eingegangen am 8. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche leiteten zu einer Folgerung, die mit der Bestätigung meiner Auffassung des Mechanismus der mitgetheilten Reaktionen zur Kenntniss einer interessanten Thatsache führen musste. Wenn nämlich bei Temperaturen von 280° Bromäthyl theilweise in Aethylen und Bromwasserstoff dissociirt wurde, war es mehr wie wahrscheinlich, dass das normale Propylbromid sich in gleicher Weise verhalte. Durch die Wiedervereinigung des Propylens mit Bromwasserstoff konnte nun aber nicht wieder normales Propylbromid, sondern musste Isopropylbromid entstehen. Und war

die Voraussetzung der Dissociationstheorie richtig, dass die Anzahl der bei einer bestimmten Temperatur dissociirten Moleküle constant bleibt, die Moleküle selbst aber, die an der Dissociation theilnehmen, wechseln, so musste, wenn nur die Anfangstemperatur der Dissociation erreicht war, das Propylbromid aber eine genügende Zeit dieser Temperatur ausgesetzt wurde, alles in Isopropylbromid umgesetzt werden.

26 g Propylbromid, das aus von Kahlbaum bezogenem normalen Propylalkohol bereitet wurde, und den constanten Siedepunkt 71—71.5° zeigte, wurden in 2 Röhren eingeschlossen und erst 7 Stunden lang auf 250° erhitzt. Eine Röhre wurde geöffnet. Druck war nicht vorhanden. Der Inhalt siedete mit Ausnahme einiger Tropfen, die unter 70° übergingen, constant bei 71—71.5°. Er wurde auf's Neue eingeschlossen und nun mit der andern Röhre zusammen 10 Stunden lang auf 280° erhitzt. Alsdann wurde wieder eine Röhre geöffnet. Es zeigte sich schwacher Druck und es entwich ein wenig Bromwasserstoff. Beim Destilliren der Flüssigkeit ging $\frac{3}{4}$ zwischen 60° und 70° über, das Uebrige zeigte den Siedepunkt des normalen Propylbromids. Die zweite nicht geöffnete Röhre wurde noch weitere 10 Stunden auf der Temperatur von 280° gehalten. Ihr Inhalt, der etwas Bromwasserstoff enthielt, ging vollständig zwischen 60° und 70° über. Das Destillat beider Röhren wurde vereinigt und nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen mit Chlorcalcium wiederholt fraktionirt. So wurden ungefähr 11 g zwischen 60° und 63° siedend erhalten.

Ein Theil dieses schon durch seinen Siedepunkt als Isopropylbromid erkannten Produkts wurde in ätherischer Lösung mit benzoësaurem Silber behandelt. Die Lösung des Benzoësäureesters wurde auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Es war eine ölige Flüssigkeit, die bei der Destillation sich vollständig in freie Benzoësäure und ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas zersetzte. Diese Reaktion ist nach Linnemann charakteristisch für den Benzoësäureisopropylester.

Ein anderer Theil des zwischen 60° und 63° Uebergegangenen wurde mit der 30fachen Menge Wasser so lange im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, bis sich Alles gelöst hatte. Hieraus wurde durch Kaliumcarbonat eine Flüssigkeit abgeschieden, die den Siedepunkt des wässrigen Isopropylalkohols 81—84° zeigte.

Der so erhaltene Alkohol wurde mit Chromsäuregemisch oxydirt. Das Oxydationsprodukt zeigte den Geruch des Acetons. Dieses wurde aus dem Wasserbade abdestillirt, und durch die Darstellung seiner Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron genügend charakterisirt. Weder Propionsäurealdehyd noch Propionsäure waren entstanden.

Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass das normale Propylbromid bei seinem Erhitzen auf 280° in Isopropylbromid übergeht. Ob es gelingen wird, durch eine längere Versuchsdauer die Isomerisation bei dieser Temperatur vollständig zu machen, wie es meiner Ansicht nach die Dissociationstheorie verlangt, müssen weitere Untersuchungen lehren. Ich zweifle indessen hieran nicht, da sich schon ein beträchtlicher Unterschied in der Menge des gebildeten Isopropylbromids zeigte, je nachdem das normale Propylbromid 10 oder 20 Stunden der Erhitzung ausgesetzt wurde. Höhere Temperaturen z. B. 300° zu gebrauchen, ist nicht rathsam, da mir wenigstens alle Röhren, die dieser Temperatur ausgesetzt wurden, explodirten.

Nach dem erhaltenen Resultat halte ich es nicht für unmöglich, dass beim Uebergang des cuminsauren Kalks in Cumol eine Veränderung der normalen Propylgruppe, die darin aus bekannten Gründen angenommen werden kann, in Isopropyl stattfindet und wünsche ich diese Ansicht zu prüfen, vom Cumol aus Cuminsäure ausgehend, eine sicher Isopropyl enthaltende Cuminsäure darzustellen, die dann auf ihre Identität oder Verschiedenheit mit der gewöhnlichen Cuminsäure untersucht werden kann. Ebenso möchte ich mir die Ausdehnung der Reaktion auf andere primäre Bromide sowie auf andere Abkömmlinge der primären Alkohole vorbehalten.

Breda, Labor. d. Königl. Milit.-Akademie, den 6. März 1881.

---

118. Oskar Widman: Ueber Cuminoin.

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Heute lese ich im mir eben zugekommenen Hefte (No. 3, S. 323) dieser Berichte eine Mittheilung von Bösler „über Cuminoin“, welche mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst. Beschäftigt mit einer anderen Arbeit über das Cuminol habe ich auch das Cuminoin und einige Derivate desselben in meine Untersuchung eingezogen. Nachdem die genannte Mittheilung erschienen ist, kann ich mich nun darauf beschränken nur ein Paar Thatsachen mitzutheilen, worin meine Beobachtungen von denjenigen des Herrn Bösler etwas differiren, und bestätige übrigens seine Angaben über die Verbindungen, welche auch ich untersucht habe.

Das Cuminoin habe ich im Wesentlichen auf dieselbe Weise wie Herr Bösler dargestellt; ich wendete nur eine grössere Alkoholmenge bei dem Kochen mit Cyankalium an, was jedoch wahrscheinlich nicht vortheilhaft war, da ich nie eine so grosse Ausbeute (40—45 pCt.), wie die von Herrn Bösler angegebene, erhielt. Das Produkt reinigte ich so, dass ich die erstarrte Masse auf einem

Saugfilter von dem gelbrothen Oele befreite und dann die feste, hellgelbe Masse aus Alkohol ein- oder zweimal krystallisirte. Das Cuminoin wird so leicht ganz rein erhalten, krystallisirt in weissen, weichen, feinen, in Ballen gruppirten Nadeln und schmilzt bei 101° C. Herr Bösler giebt den Schmelzpunkt zu 98° an, was jedoch von einer noch vorhandenen Verunreinigung abhängig sein muss.

Von Cuminoin habe ich ein Acetylderivat, $C_9H_{11}.CH.OC_2H_3O$ — $CO.C_9H_{11}$ dargestellt. Das Cuminoin wurde etwa eine halbe Stunde mit überschüssigem Acetanhydrid gekocht. Nachdem dieses durch Kochen mit Alkohol entfernt war, blieb die Acetverbindung als eine zähe, glasartige Masse zurück, die eine ausserordentliche Neigung zum Ueberschmelzen zeigt. Beim mehrere Tage langen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte sie nicht. In kaltem Alkohol löste sie sich äusserst leicht, mit warmem konnte sie in allen Verhältnissen vermischt werden. Aus einer ziemlich verdünnten Lösung krystallisirt sie jedoch nach einiger Zeit langsam in schönen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen, vierseitigen Tafeln oder Prismen, die bei 75° C. schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_3$.
C	76.97	76.73
H	8.25	8.18

Hinsichtlich der Darstellung des Cuminils äussert Herr Bösler: „Die Gewinnung dieser Substanz erfordert jedoch besondere Vorsichtsmassregeln und gelingt mit Sicherheit nur bei der Oxydation mit trocknem Chlor“. Dass man nicht Cuminil durch Oxydation mit Salpetersäure darstellen kann, habe auch ich gefunden; der Körper kann jedoch auch durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung gewonnen werden und zwar besser als mit trockenem Chlor. Am besten gelingt es bei folgendem Verfahren:

Eine abgewogene Menge Cuminoin wird in einer zur Oxydation genau hinreichenden Menge Chromsäuregemisch gelöst, dessen Gehalt von Chromsäure durch Verdampfen eines gewissen Volums und Wägen des geglühten Rückstandes als Chromoxyd bestimmt worden ist, die Lösung bis auf Grünfärbung gekocht, mit Wasser gefällt, das ausgefällte, schon erstarrte Cuminil abfiltrirt, mit ein wenig Natronlauge gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Schon nach einer Umkrystallisation ist die Substanz ganz rein und schmilzt bei 84° C. Die Ausbeute ist sehr gut. Mit der Natronlauge wird jedoch stets ein wenig Chininsäure (Siedep. 114° C.) ausgezogen, welche bei Zusatz von Salzsäure ausfällt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$.
C	81.34	81.63
H	7.51	7.48.

Upsala, Universitätslaboratorium, 5. März 1881.

119. W. Halberstadt und M. A. von Reis: Zur Kenntniss des Hämateïns.

[Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule in Aachen.]

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Hämateïn war bisher nur durch Oxydation von Hämatoxylin erhalten. Es ist uns gelungen, dasselbe in schön metallglänzenden, rothen Krystallen darzustellen durch direktes Ausziehen des fermentirten Campeche-Holzes (Hämatoxylon Campechianum) mit Aether. Ein Destillationsapparat mit Rückflusskühler, welcher wochenlang in Thätigkeit blieb, wurde, als am besten dazu passend, benutzt. Da das Hämateïn in Aether nur wenig löslich ist, geht die Extraktion nur sehr langsam vor sich. Die Ausbeute beträgt etwa nur ein Procent; die Ausbeute an Extrakt aber nahezu sechs Procent.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle lieferte folgende Daten:

0.1450 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3480 g CO_2 und 0.05920 g H_2O, entsprechend 0.09263 g C und 0.006577 g H.

Dieses ergiebt: 63.882 pCt. C und 4.467 pCt. H.

0.2130 g Substanz lieferten 0.4490 g CO_2 und 0.08160 g H_2O entsprechend 0.1366 g C und 0.009066 g H.

Dieses ergiebt: 64.131 pCt. C und 4.256 pCt. H.

0.2410 g Substanz gaben 0.5660 g CO_2 und 0.0940 g H_2O, entsprechend 0.1540 g C und 0.01044 g H.

Dieses ergiebt: 63.900 pCt. C und 4.332 pCt. H.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{16}H_{12}O_6$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet		Gefunden		
C_{16}	192	64.000	63.882	64.131	63.900 pCt.
H_{12}	12	4.000	4.467	4.256	4.332 -
O_6	96	32.000	—	—	— -
	300	100.000 pCt.			

Die Formel stimmt mit der von Erdmann[1]) und der von Reim[2]) überein; beide haben Hämateïn in amorpher Form analysirt. Die von Benedikt[3]) aufgestellte Formel $(C_{16}H_{13}O_6)_3N$ ist nicht richtig. Hämateïn ist stickstofffrei.

Die Hämateïnkrystalle enthalten kein Krystallwasser. Sie sind sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180—200° erhitzt

---

[1]) Journ. pr. Chem. 86, 205.
[2]) Diese Berichte IV, 829.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 178, 98.

werden, bei welcher Temperatur sie eine goldgelbe, prachtvoll metallisch schillernde Farbe annehmen. In Wasser, Alkohol und in Essigsäure sind sie schwer löslich, in Chloroform und in Benzol unlöslich. 100 Theile destillirtes Wasser lösen bei 20° 0.060 Theile derselben. Die Löslichkeit in Salzlösungen ist viel grösser.

Obgleich durch Extraktion mit Aether erhalten, sind die Hämateïnkrystalle doch sehr schwer mit gelber Farbe darin auflöslich; (100 Theile Aether lösen bei 20° nur 0.013 Theile derselben.) Beim Verdunsten des Aethers gelingt es nicht, die Krystalle wieder zu erhalten; das Hämateïn scheidet sich dann als metallschimmernde Haut ab.

Es ist auffallend, dass wir durch Ausziehen des im Handel vorkommenden Campeche-Holz-Extraktes mit Aether das Hämateïn in Krystallen nicht zu erhalten vermochten.

Mit der Untersuchung der Constitution des Hämateïns, sowie mit derjenigen eines gelben, harzartigen Körpers, welcher als Nebenprodukt erhalten wird, sind wir noch beschäftigt.

Aachen, den 7. März 1881.

---

120. G. Schultz u. H. Strasser: Ueber Diphenylin und δ-Diamidodiphenyl.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E.]

(Eingegangen am 13. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Diphenyl entstehen zwei isomere Dinitrodiphenyle, welche bei 233° und bei 93.5° schmelzen. Von diesen ist die Konstitution des hoch schmelzenden Körpers, welcher bei der Reduktion Benzidin liefert, schon seit längerer Zeit bekannt; es ist Diparanitrodiphenyl. Von den niedriger schmelzenden, als Isodinitrodiphenyl bezeichneten Isomeren war bisher nur festgestellt, dass eine Nitrogruppe sich zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne in der Parastellung befindet, da es bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff zunächst in Isoamidonitrodiphenyl (Schmp. 97—98°), dessen Amidogruppe die Parastellung einnimmt, übergeht. Wird nämlich die Amidogruppe des letzteren Körpers durch Brom ersetzt, so bildet sich ein bei 65° schmelzendes Bromnitrodiphenyl, welches auch — neben Parabromparanitrodiphenyl — beim Nitriren von Parabromdiphenyl entsteht.

Wir haben nun durch die folgende Untersuchung nachgewiesen, dass der zweiten Nitrogruppe in dem Isodinitrodiphenyl die Orthostellung zukommt, und dass beide Nitrogruppen sich in verschiedenen Benzolkernen befinden.

Ausserdem haben wir gezeigt, dass das aus dem Isodinitrodiphenyl entstehende Diamidodiphenyl (Diphenylin) mit dem aus dem Hydrazobenzol — neben Benzidin — gebildeten δ-Diamidodiphenyl identisch ist.

1) Isodinitrodiphenyl ist Paranitroorthonitrodiphenyl. Wird Diphenyl in essigsaurer Lösung mit einer berechneten Menge Salpetersäure behandelt, so entsteht das bei 113° schmelzende Paramononitrodiphenyl und ein bei 37° schmelzendes Isomeres. Durch Oxydation des letzteren konnten wir keine Nitrobenzoësäure erhalten, da der Körper von Oxydationsmitteln entweder nicht angegriffen oder vollständig zerstört wird. Auf diesem Wege war also die Konstitution der Substanz nicht zu ermitteln. Verwandelt man das bei 37° schmelzende Nitrodiphenyl jedoch in essigsaurer Lösung mit Zinn in das schon bekannte entsprechende Amidodiphenyl und ersetzt in dem letzteren die Amidogruppe durch Brom, so entsteht ein Bromdiphenyl (Siedep. 296—298°), welches bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in Orthobrombenzoësäure verwandelt wird. Hieraus folgt, dass das bei 37° schmelzende Nitrodiphenyl Orthonitrodiphenyl ist. Da dasselbe nun mit Salpetersäure in Isodinitrodiphenyl übergeht, so ist letzteres Paranitroorthonitrodiphenyl.

2) Die beiden Nitrogruppen in dem Isodinitrodiphenyl befinden sich in verschiedenen Benzolkernen. Dieses ergiebt sich daraus, dass das aus Isoamidonitrodiphenyl darstellbare Bromnitrodiphenyl (Schmp. 65°) bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in Parabrombenzoësäure übergeht. Demgemäss kommen dem Isodinitrodiphenyl und den sich aus ihm ableitenden Verbindungen folgende Konstitutionsformeln zu:

$$\begin{matrix} C_6H_4[2]NO_2 \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]NO_2 \end{matrix}$$
(Isodinitrodiphenyl)

$$\begin{matrix} C_6H_4[2]NO_2 \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix}$$
(Isoamidonitrodiphenyl)

$$\begin{matrix} C_6H_4[2]NO_2 \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]Br \end{matrix}$$
(Isobromnitrodiphenyl)

$$\begin{matrix} C_6H_4[2]NH_2 \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix}$$
(Diphenylin)

3) Diphylin und δ-Diamidodiphenyl sind identisch. Beim Kochen von Hydrazobenzol mit Mineralsäuren entsteht neben Benzidin ein Diamidodiphenyl, das als δ-Diamidodiphenyl bezeichnet wurde. Seiner Bildung gemäss müssen die beiden Amidogruppen desselben auf beide Benzolkerne vertheilt sein. Eine genaue Vergleichung des δ-Diamidodiphenyls mit dem Diphenylin hat nun ergeben, dass diese beiden Basen nicht isomer, sondern identisch sind. Sie besitzen denselben Schmelzpunkt, denselben Siedepunkt, liefern vollständig gleiche Salze, Acetylverbindungen und identische Diphenole. Die Identität der letzteren wurde überdies noch auf krystallographischem Wege festgestellt.

Hieraus ergiebt sich, dass das δ-Diamidodiphenyl aus der Reihe der Diphenylbasen zu streichen ist, und man bisher nur 2 Diamidodiphenyle kennt, nämlich das Benzidin (α-Diamidodiphenyl) und das Diphenylin (β-Diamidodiphenyl). Letzteres wird in einigen Lehrbüchern auch als Isodiamidodiphenyl oder auch als Isobenzidin bezeichnet.

Gelegentlich sei hier noch erwähnt, dass wir aus den beiden bekannten Nitroamidodiphenylen auch die Nitrooxydiphenyle dargestellt und mit dem von Latschinoff aus p-Oxydiphenyl erhaltenen gleich zusammengesetzten Körper verglichen haben. Das Paranitroparaoxydiphenyl bildet bei 170° schmelzende Nadeln, das Orthonitroparaoxydiphenyl schmilzt bei 138°, während die von Latschinoff dargestellte isomere Substanz den Schmelzpunkt 67° besitzt.

Die Bildung des Paramidoorthoamidodiphenyls aus Hydrazobenzol mit Salzsäure zeigt nun wie die eines Tolidins aus Parazotoluol auf das Deutlichste, dass bei der Umlagerung von Hydrazokörpern die Amidogruppen nicht nothwendig in die Parastellung zu der Verbindungsstelle der Benzolkerne treten müssen. Um die bei diesen Umlagerungen herrschenden Gesetze näher zu studiren, ist der Eine von uns — im Einverständnisse mit Hrn. Heumann — beschäftigt, mit Hrn. A. Müller die in Rede stehenden Reaktionen näher und vorzugsweise bei den Azotoluolen, Amidoazotoluolen und Amidoazobenzol zu verfolgen.

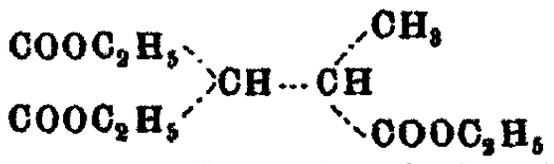
---

121. A. Bischoff und M. Guthzeit: Ueber β-Methyläthenyltricarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut d. k. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der eine[1]) von uns über einen Körper berichtet, der bei Einwirkung von α-Brompropionsäureester auf die Mononatriumverbindung des Malonsäureesters entsteht und demselben den Namen eines Propenyltricarbonsäureesters beigelegt, da seine Bildung ihm die Formel

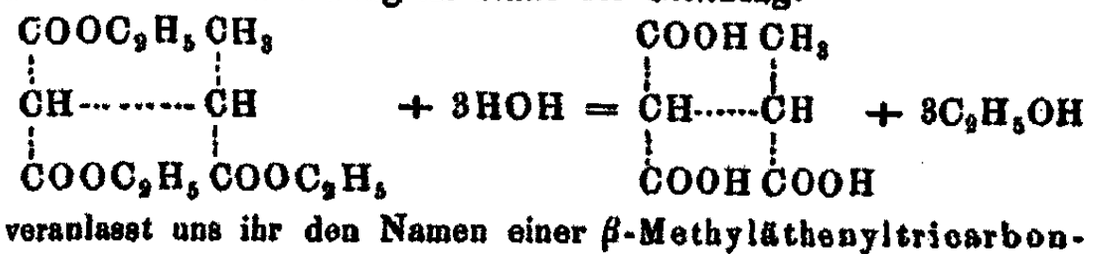


zuzuerkennen veranlasste. Das weitere Studium dieses Körpers hat uns zu neuen Verbindungen geführt, über die wir hier in Kürze berichten wollen.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2161.

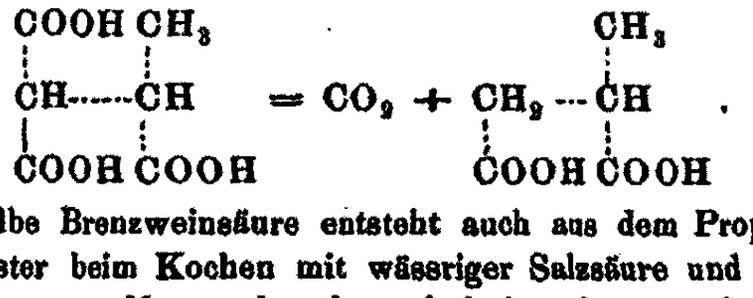
Beim Zusammenbringen mit einer höchst concentrirten, wässrigen Kaliumhydratlösung verseift sich der Ester sehr rasch und es tritt dabei keine Abspaltung einer Carboxylgruppe ein. Aus dem Kaliumsalz kann die Säure auf verschiedenen Wegen, es empfiehlt sich namentlich das sehr schwer lösliche Baryumsalz zur Isolirung, gewonnen werden. Ihre Entstehung im Sinne der Gleichung:



veranlasst uns ihr den Namen einer β-Methyläthenyltricarbonsäure zu geben, während wir für die aus Aethenyltricarbonsäureester und Einführung von Methyl in den Malonsäurerest zu erhaltende Verbindung den Namen einer α-Methyläthenyltricarbonsäure vorschlagen.

Die β-Methyläthenyltricarbonsäure, $C_6H_8O_6$, ist eine weisse, glänzend krystallinische Masse, die in Aether, Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Die Ausbeute betrug aus 80 g Malonsäureester 35 g reiner Säure (gef. C = 40.5, H = 4.5; ber. 40.9 bezw. 4.5 pCt.).

Erhitzt man die Verbindung vorsichtig, so schmilzt sie bei 142° zu einem farblosen Oel unter gleichzeitigem Entweichen von Kohlensäurebläschen, wodurch sie sich als Malonsäurederivat charakterisirt. Führt man den Process zu Ende, so gelingt es leicht aus dem Rückstand gewöhnliche Brenzweinsäure vom Schmelzpunkt 112° zu erhalten. Der Vorgang selbst ist leicht zu verstehen.

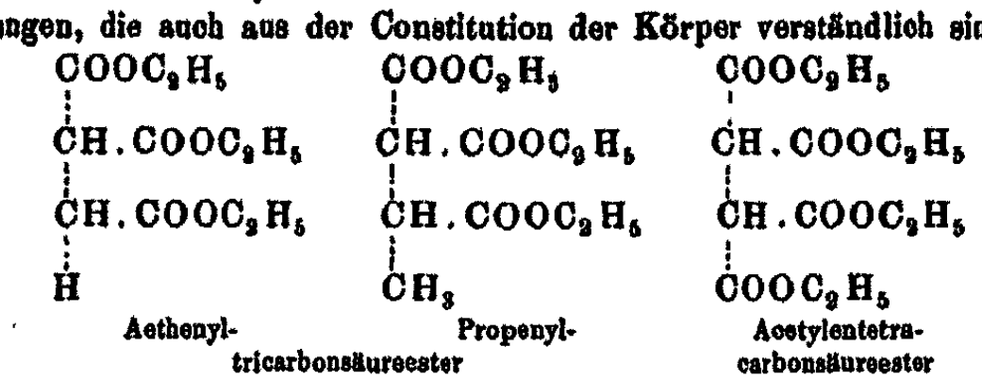


Dieselbe Brenzweinsäure entsteht auch aus dem Propenyltricarbonsäureester beim Kochen mit wässriger Salzsäure und kommt die dabei gewonnene Menge der theoretisch berechneten sehr nahe. So dargestellt ist die Brenzweinsäure nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung nach einmaligem Umkrystallisiren rein (gef. C = 45.4, H = 6.0; ber. 45.5 bezw. 6.1 pCt.).

Durch sein Verhalten gegen verseifende Mittel nahm der beschriebene Propenyltricarbonsäureester eine Mittelstellung zwischen dem Aethenyltricarbonsäureester[1]) und dem vor einiger Zeit von dem einen von uns in Gemeinschaft mit M. Conrad[2]) be-

[1]) Diese Berichte XII, 752, XIII, 2161.
[2]) Diese Berichte XIII, 601, 2162.

schriebenen Acetylentetracarbonsäureester ein. Diese Beziehungen, die auch aus der Constitution der Körper verständlich sind:



Aethenyl- tricarbonsäureester | Propenyl- | Acetylentetra- carbonsäureester

traten nun auch der Einwirkung des Chlors gegenüber zu Tage. — Da demnächst hierüber eine zusammenfassende Publication in Liebig's Annalen erscheinen soll, beschränken wir uns auf die Mittheilung, dass der Propenyltricarbonsäureester bei analoger Behandlung, wie dies seinerzeit[1]) vom Aethenyltricarbonsäureester beschrieben wurde, kein Chlor aufnimmt, dass es dagegen gelingt die β-Methyläthenyltricarbonsäure in concentrirter, wässriger Lösung schon bei Zimmertemperatur zu bromiren, und dass dabei unter Gasentwickelung ein Körper von der Zusammensetzung, $C_5H_7BrO_4$ (gef. Cu = 27.8, H = 3.4, Br = 38.4; berech. C = 28.4, H = 3.3, Br = 37.9 pCt.).

Demnach liegt eine Monobrombrenzweinsäure vor, die aber in ihrem Verhalten, soweit dasselbe bisher studirt wurde, von den bis jetzt bekannten Monobromsubstitutionsprodukten der Methylbernsteinsäure durchaus verschieden ist. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus Wasser und Aether umkrystallisirten Präparates liegt bei 202—204°; bei dieser Temperatur tritt unter Braunfärbung und Gasentwickelung gleichzeitig Zersetzung ein. Die Säure krystallisirt aus Wasser in harten, glänzendweissen Prismen. Ihr Baryumsalz ist in Wasser unlöslich. Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Kochen am Leichtesten unter Abscheidung von Bromsilber. Beim Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Natriumcarbonat war nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure keine flüchtige Säure abdestillirbar. Die Untersuchung der Reaktion beabsichtigen wir mit grössern Mengen fortzusetzen.

Ausser der eben beschriebenen Säure wurde noch ein zweites Produkt der Einwirkung von Brom auf die Propenyltricarbonsäure erhalten. Die Mutterlauge von den monobrombrenzweinsauren Krystallen wurde mit Aether ausgezogen, der krystallinische Rückstand mit wässrigem Ammoniak neutralisirt, mit Chlorbaryum, zur Entfernung etwa noch bromfreier Propenyltricarbonsäure, versetzt, abfiltrirt und das Filtrat nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Hierdurch wurde eine in kaltem Wasser sehr schwer lös-

[1]) Diese Berichte XIII, 2168.

liche Säure erhalten, die aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln anschoss und bei der Analyse die Zusammensetzung, $C_4H_5BrO_2$, ergab (gef. C = 28.8, H = 3.1, Br = 48.42; ber. C = 29.1, H = 3.0, Br = 48.48 pCt.).

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 107—109° und scheint die Säure identisch mit der von Michael und Norton [1]) beschriebenen α-Bromcrotonsäure zu sein. Sie ist in Aether leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, verflüchtigt sich schon unterhalb ihres Schmelzpunktes und sublimirte im Verbrennungsrohr in langen, weissen Nadeln. Nach dem Behandeln mit Natriumamalgam und Ansäuren mit Salpetersäure trat deutlich der Geruch der Buttersäure auf und dürfte ihr wohl die Formel $CH_3 . CH : CBr . COOH$ zuerkannt werden.

Aschaffenburg, März 1881.

---

122. M. Conrad: Ueber gechlorte Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung wurde über die Darstellung des Monochlormalonsäureesters und seine Verseifung zu Tartronsäure berichtet. [2])

Hr. Dr. M. Guthzeit hat es übernommen, alkylsubstituirte Chlormalonsäureester darzustellen und genau zu untersuchen.

Bei der Verseifung des gelegentlich schon erwähnten Isobutylchlormalonsäureester erhielt derselbe das Kaliumsalz der Isobutyltartronsäure, welches in das schwer lösliche Calciumsalz übergeführt wurde (Ca 18.73 pCt. gefunden, 18.69 pCt. berechnet für isobutyltartronsaures Calcium).

Da es nicht gut gelingt, die aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure oder auch auf andere Weise dargestellte freie Isobutyltartronsäure rein zu erhalten, so wurde dieselbe durch Erhitzen auf 180° in Kohlensäure und Isobutylhydroxyessigsäure resp. deren Lactid zerlegt, aus welch' letzterem das isobutylhydroxyessigsaure Zink durch Kochen mit Wasser und Zinkcarbonat bereitet wurde. Dasselbe krystallisirt in seidenglänzenden Schuppen (Zn = 20.15 pCt. gef., 19.88 pCt. berechn.) In 100 Thl. Wasser lösen sich 0.124 Thl. dieses Salzes, während von dem aus Leucin gewonnenen isomeren leucinsauren Zink nach Waage's Angaben [3]) sich 0.333 Thl. lösen.

---

[1]) American chemical Journal II, 15.
[2]) Diese Berichte XIII, 600.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 118, 295.

Weiterhin fand Guthzeit, dass auch der Aethylmalonsäureester durch Einleiten von Chlorgas in Aethylchlormalonsäureester umgewandelt wird. Derselbe ist ein bei 228° siedendes Oel und hat bei 17° das spec. Gew. 1.110. Durch Verseifung mit Barytwasser wurde derselbe in das in Wasser leicht lösliche äthyltartronsaure Baryum übergeführt, aus dem durch genaue Zersetzung mit Schwefelsäure die freie Aethyltartronsäure, $C\begin{<}\begin{matrix}COOH\\OH\\C_2H_5\\COOH\end{matrix}$, resultirte. Dieselbe war anfangs syrupförmig, erstarrte aber nach einigen Tagen krystallinisch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 98°. (C = 40.11 pCt., H = 5.34 pCt. gef., 40.54 pCt. C, 5.41 pCt. H ber.)

Durch Erhitzen auf 180° geht dieselbe unter Abspaltung von Kohlensäure in α-Hydroxybuttersäure über, deren schön krystallisirtes Zinksalz übereinstimmend mit Naumann's Angaben[1]) bei 120° zwei Moleküle Krystallwasser verliert. (11.71 pCt. H_2O ber., 11.81 pCt. H_2O gef.)

Wird Aethylchlormalonsäureester mit wässriger Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure nur Hydroxybuttersäure.

Die Behandlung des Natriumchlormalonsäureesters mit Jodäthyl oder Isobutyljodid führte nicht zu dem nach der Darstellung des Benzylchlormalonsäureesters zu erwartenden Resultate.

Was das Verhalten der drei- und mehrbasischen von der Malonsäure derivirenden Säuren zu Chlor betrifft, so kann ich hierüber folgende Beobachtungen mittheilen. Der unter einem Drucke von 140 mm bei 200° übergehende Formyltricarbonsäureester, welcher in sehr schönen bei 29° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann, nimmt sehr leicht Chlor auf und destillirt bei dem oben angegebenen Druck bei 210°. Dieser Chlorformyltricarbonsäureester,

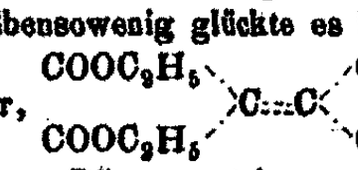
$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_4\\Cl\end{matrix},$$

wurde bisher keiner eingehenderen Untersuchung unterworfen, weil die bei der Verseifung daraus zu erwartende Carboxytartronsäure, $\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\\OH\end{matrix}\!\!>\!C$, nach der von M. Gruber[2]) und L. Barth[3]) gemachten Angaben ein äusserst unbeständiger Körper ist.

Der Acetylentetracarbonsäureester nimmt nach dem oben angegebenen Verfahren kein Chlor auf; erst bei höherer Temperatur

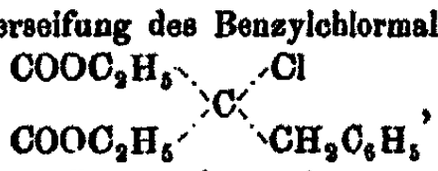
---

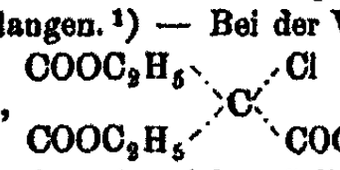
[1]) Ann. Chem. Pharm. 119, 115.
[2]) Diese Berichte XII, 518.
[3]) Wiener Monatshefte für Chemie I, 869.

(ca. 200°) findet Chlorsubstitution unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure statt. Ebensowenig glückte es bisher, aus dem Dicarbontetracarbonsäureester,  durch Anlagerung von Brom zu einem Dibromacetylentetracarbonsäureester zu gelangen.

Trotzdem durch Verseifen mit Alkalien und Säuren das Chloratom aus den verschiedenen Malonsäurederivaten herausgenommen werden kann, so scheint die Haftenergie derselben an Kohlenstoff doch nicht unbedeutend zu sein, da durch Behandlung des chlorsubstituirten Malonsäureester mit alkoholischem Ammoniak das Chlor nicht herausgenommen wird, sondern nur die gut krystallisirenden Amide der gechlorten Malonsäuren erhalten werden, und da ferner durch Behandlung mit Natriumäthylat nicht die entsprechenden Aethoxyverbindungen resultiren.

Die Arbeiten in dieser Richtung sind zwar noch nicht abgeschlossen, gleichwohl ist es schon möglich, aus den gefundenen Thatsachen einzelne allgemeinere Schlüsse zu ziehen. Zunächst kann constatirt werden, dass die chlorsubstituirten Alkylmalonsäureester sowohl beim Kochen mit Säuren als auch mit Alkalien nur Alkyltartronsäuren liefern, die beim Erhitzen auf 180° unter Abspaltung von Kohlensäure alkylsubstituirte Hydroxyessigsäuren geben. — Anders verhalten sich diejenigen Malonsäureester, in welchen an demjenigen Kohlenstoffatom, welches mit Chlor verbunden ist, sich noch ein weiteres negatives Radical befindet. Schon der Eintritt der Benzylgruppe genügt, um bei der Verseifung des Benzylchlormalonsäureesters,



neben der Benzyltartronsäure auch zu einer ungesättigten einbasischen Säure (Zimmtsäure) zu gelangen.[1]) — Bei der Verseifung des Chloräthenyltricarbonsäureesters,  , wird stets Kohlensäure abgespalten und es ist nicht möglich, eine dreibasische Hydroxysäure zu bekommen. Je nach der Anwendung von Basen oder Säuren als Verseifungsmittel erhält man zweibasische Hydroxysäuren oder ungesättigte Säuren (Aepfelsäure oder Fumarsäure).[2]) Es findet also hier eine ähnliche Abspaltung von Kohlensäure statt, wie sie bei denjenigen Malonsäureestern nachgewiesen wurde, in welchen ein Wasserstoffatom der Methengruppe durch Carboxyl oder

[1]) Diese Berichte XIII, 2160.
[2]) Diese Berichte XIII, 2162.

ein anderes negatives Radical substituirt ist, wie ich dies schon früher beim Formyltricarbonsäureester und Acetylentetracarbonsäureester gezeigt habe.

Bei dieser Gelegenheit will ich erwähnen, dass auch der Benzylidenmalonsäureester, den ich in ähnlicher Weise wie L. Claisen[1]) aus Malonsäureester und Bittermandelöl dargestellt hatte, beim Verseifen mit Kalilauge Kohlensäure abspaltet und eine in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, schön krystallisirte Säure von dem Schmelzpunkt 131° liefert, die wohl nichts anderes als Zimmtsäure sein dürfte und im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C = CHC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3KOH = CO_3K_2 + 2C_2H_5OH + \begin{array}{l} HC = CH \cdots C_6H_5 \\ | \\ COOK \end{array}$$

Da aber Herr Claisen den Benzylidenmalonsäureester in das von ihm betretene Arbeitsgebiet gezogen hat, so stehe ich von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung ab.

---

123. Ad. Claus und P. Rautenberg: Ueber die Zersetzung von Jodmethyl- und Jodäthyl-Dimethylanilin durch Kalilauge, und über die Einwirkung von Amylbromid auf Dimethylanilin.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

[Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Für die Erklärung der auffallenden Umsetzung, welche die Halogenalkylverbindungen der Chinaalkaloïde unter dem Einfluss von kochenden Alkalien erleiden, lag der Gedanke nahe, dass dieselbe auf einer ähnlichen Wanderung der Alkylgruppe im Molekül beruhen möge, wie sie von Hofmann bei dem Uebergang von Methylanilin in Toluidin u. s. w. schon vor Jahren (*diese Berichte* V, 704), allerdings unter anderen Umständen nachgewiesen ist. — Es musste daher wünschenswerth erscheinen, solche quartäre Ammoniumhalogenüre, welche einen aromatischen Rest enthalten, der gleichen Reaktion zu unterwerfen; denn es war ja denkbar, dass z. B. das Trimethylphenylammoniumjodid durch Behandeln mit kochender Kalilauge in das jodwasserstoffsaure Salz des Dimethyltoluidin's u. s. w. übergeführt werden möchte. — Unsere Versuche, die wir in diesem Sinne mit Jodmethyl- und Jodäthyl-Dimethylanilin angestellt haben, haben jedoch ergeben, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft;

[1]) Diese Berichte XIV, 348.

vielmehr werden die genannten Verbindungen bei anhaltendem Kochen mit genügend concentrirter Kalilauge glattauf in Jodkalium, Methyl- resp. Aethylalkohol und Dimethylanilin zerlegt[1]). Die letztere Base, die bei dieser Zerlegung der Ammoniumjodüre in nahezu der berechneten Menge wiedergewonnen werden konnte, zeigte den constanten Siedepunkt 191—192° C. und ergab bei der Analyse:

C = 79.09 pCt. — H = 9.15 pCt. — N = 11.96 pCt., während die Formel des Dimethylanilin's: C = 79.33 pCt. — H = 9.09 pCt. — N = 11.58 pCt. verlangt. Eine Bestimmung des aus ihr dargestellten Platinchloriddoppelsalzes ergab ferner: 30.33 pCt. Pt., während die Formel: $(C_6H_5[CH_3]_2N . HCl)_2 . PtCl_4$, 30.2 pCt. Pt. berechnen lässt. —

Dabei ist uns aufgefallen, dass die Jodmethylverbindung des Dimethylanilin's diese Zerlegung durch Kali viel leichter erleidet, als die Jodäthylverbindung, deren Zersetzung erst durch sehr concentrirte Kalilauge bewirkt wird. Und das ist um so auffallender, als die erstere Verbindung durch Vereinigung von Dimetylanilin mit dem Jodalkyl, schon in der Kälte, ungemein viel leichter entsteht, als die letztere. —

Es war uns, um die Reaktion nach jeder Richtung hin vollkommen sicher zu constatiren, darum zu thun, auch die Menge des gebildeten Alkohols quantitativ zu bestimmen; da sich aber hierzu Methylalkohol und Aethylalkohol, ihres niedrigen Siedepunktes wegen, nicht empfehlen konnten, so beschlossen wir eine Alkylverbindung mit höherm Kohlenstoffgehalt an das Dimethylanilin zu binden, und wählten dazu das uns gerade zu Gebote stehende Amylbromid. Allein es ist uns nicht gelungen, die Verbindung dieses Bromids mit Dimethylanilin zu erhalten. —

Weder in der Kälte bei längerem Stehen, noch beim Erwärmen auf 100° C. in offenen Gefässen tritt eine Einwirkung zwischen Bromamyl und Dimethylanilin ein: Freilich wird, wenn das Erwärmen sehr lange fortgesetzt wird, die Flüssigkeit allmählich braun und es scheiden sich auch geringe Mengen einer festen, krystallinischen Verbindung aus; allein diese besteht nur in bromwasserstoffsaurem Dimethylanilin, das seine Entstehung einer nebensächlichen, auch die braune Färbung bedingenden, Zersetzung einer geringen Menge Bromamyl verdankt; der Hauptsache nach sind auch nach tagelangem Erhitzen die beiden Substanzen unverändert geblieben. Schmilzt man das Gemisch der beiden Oele in Röhren ein und erhitzt auf höhere Temperatur, so scheint erst bei

[1]) Diese Zerlegung ist in gewissem Sinne analog dem von Hofmann nachgewiesenen Zerfall der entsprechenden Ammoniumoxyde beim Erhitzen, z. B. des Triäthylphenylammoniumoxydhydrats in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser. (Lieb. Ann. 79, 18.)

etwa 150° C. Umsetzung einzutreten, und ist diese Temperatur längere Zeit, 15—20 Stunden, eingehalten worden, so befinden sich in den Röhren, die beim Oeffnen nach dem Erkalten keinen Druck zeigen, zwei Schichten: nämlich eine weiche, durchaus krystallinische Masse und darüber ein hellgelb gefärbtes Oel. Die erstere löst sich mit Leichtigkeit in Wasser auf und besteht wesentlich aus Trimethylphenylammoniumbromid und geringen Mengen von bromwasserstoffsauren Salzen tertiärer, secundärer und primärer (?) Basen, die (wahrscheinlich Dimethyltoluidin u. s. w.) erst secundär nach der Hofmann'schen Reaktion gebildet sind. Wir haben dieselben, welche aus der wässrigen Salzlösung durch Ammoniak leicht ausgefällt werden können, näher zu untersuchen unterlassen und uns darauf beschränkt, das Hauptprodukt, das Trimethylphenylammoniumbromid, rein darzustellen und als solches zu constatiren. Das in Wasser unlösliche Oel besteht, wenn gleiche Moleküle Bromamyl und Dimethylanilin zur Reaktion gebracht waren, aus ziemlich beträchtlichen Mengen des erstern Körpers (etwa der Hälfte der angewendeten Menge), sehr geringen Mengen unveränderten Dimethylanilins und einer neuen, bei 257° C. (uncorr.) siedenden Base, die wir als Methylamylanilin bestimmt haben. Die ganze Umsetzung geht, wie aus dem Gesagten klar sein wird und wie uns verschiedene Reihen von Versuchen gelehrt haben, am glattesten vor sich, wenn man 1 Mol. Bromamyl mit 2 Mol. Dimethylanilin etwa 20 Stunden auf 150—160° C. im eingeschmolzenen Rohr erhitzt, und sie besteht, abgesehen von den erwähnten secundären Reaktionen, darin, dass sich die Amylgruppe des Bromids gegen eine Methylgruppe von 1 Mol. Dimethylanilin austauscht, **Methylamylanilin** und **Brommethyl** bildend, welches letztere mit dem zweiten Moleküle Dimethylanilin zu dem quartären Ammoniumbromid zusammentritt, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ 2CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N + C_5H_{11}Br = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N . CH_3Br.$$

Das nach dem Ausfällen der secundär entstandenen Basen durch Ammoniak neben Brommonium in der wässrigen Lösung enthaltene Trimethylphenylammoniumbromid haben wir durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und zunächst durch 2 Brombestimmungen identificirt. Diese ergaben: 37.05 pCt. und 36.94 pCt. Br. (berechnet 37.04 pCt. Br.).

Das Methylamylanilin ist eine farblose, bei 257° C. siedende Flüssigkeit von 0.906 spec. Gew. bei 20° C. — sie ist schon früher von Hofmann (Lieb. Ann. 79, 15) dargestellt, aber nicht eingehender untersucht worden. — Sie löst sich in Salzsäure mit Leichtigkeit auf,

das entstandene Salz ist aber so leicht löslich in Wasser und so zerfliesslich, dass es nicht im krystallinischen Zustand erhalten werden kann; das Platindoppelsalz ist ein schön krystallinischer Niederschlag. Die Analysen der freien Base führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden 1	2	3	
C_{19}	81.35	80.89	81.06	—	pCt.
H_{19}	10.74	11.20	10.73	—	-
N	7.91	—	—	7.80	-

Eine Platinbestimmung des Platindoppelsalzes ergab 25.77 pCt. Pt., während die Formel: $(C_6H_5 . CH_3 . C_5H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$: 25.81 pCt. Pt. verlangt.

Hr. Rautenberg hat auf Veranlassung von Hrn. Prof. Kraut in dessen Laboratorium in Hannover das Jodwismuthdoppelsalz der neuen Base (nach Kraut's Methode) dargestellt, welches, in schön dunkelbraunrothen Krystallen erhalten, der Formel:

$$2 . (C_{12}H_{19}N . HJ) . 3 . (BiJ_3)$$

entspricht und bei der Analyse 58.51 pCt. J und 25.78 pCt. Bi finden liess, während sich nach der obigen Formel 58.61 pCt. J und 26.48 pCt. Bi berechnen.

Ganz anders verläuft die Reaktion von Bromamyl auf Dimethylanilin, wenn beim Erhitzen des Gemisches in zugeschmolzenen Röhren die Temperatur bis auf 200° C. gesteigert und etwa 12 Stunden lang erhalten wird: die Röhren zeigen dann beim Oeffnen nach dem Erkalten wahrnehmbaren Druck, die gebildete, krystallinische Salzmasse sieht der, unter den oben beschriebenen Umständen entstandenen, sehr ähnlich, wir haben sie bis jetzt noch nicht näher untersuchen können, sie ist jedenfalls ein Gemenge von sehr verschiedenartigen Salzen — aber das über derselben stehende Oel ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die schon durch die Wärme der Hand zum schnellen Verdunsten gebracht wird — das Oel, das nach vorläufigen Bestimmungen constant bei 38° C. (uncorr.) siedet, ist unzweifelhaft ein Amylen: Wir haben das Additionsprodukt mit Brom dargestellt und bei der Analyse in demselben 69.49 pCt. Brom gefunden; die Formel, $C_5H_{10}Br_2$, verlangt: 69.56 pCt. Br.

Es sei noch erwähnt, dass auch das Amylmethylanilin die gleiche Umsetzung mit Amylbromid unter Bildung von Amylen giebt; dabei entsteht aber neben syrupartigen Salzmassen ein, in Wasser schwer lösliches bromwasserstoffsaures Salz, das leicht gereinigt und schön krystallisirt erhalten werden kann. Die Untersuchung dieser Verbindungen wird fortgesetzt, wie ich auch das Studium über die Einwirkung von Bromamyl auf andere tertiäre Basen nach verschiedenen Richtungen hin habe in Angriff nehmen lassen.

Freiburg, 11. März 1881.

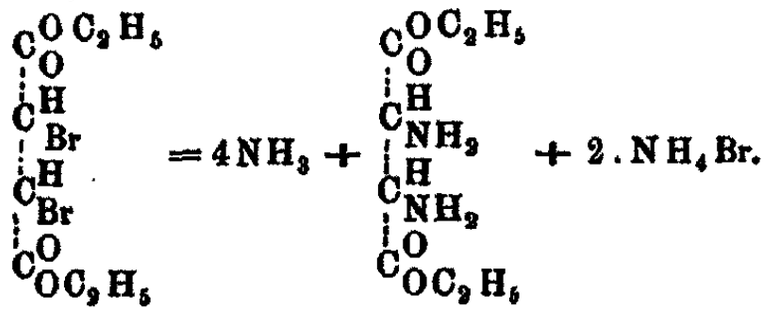
124. Ad. Claus und J. Helpenstein: Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäureester.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einigen Vorversuchen, bei denen in die ätherische Lösung des Ester's trocknes Ammoniakgas eingeleitet wurde, ergab es sich, um immer mit genau bestimmten Mengen des Reagenzes operiren zu können, wieder am praktischsten, titrirte alkoholische Ammoniaklösungen (etwa 5—6 pCt. Ammoniak enthaltend) anzuwenden. Unsere damit ausgeführten Versuche haben zunächst ergeben, dass sich der Bibrombernsteinsäureester nach einer Richtung hin gegen Ammoniak wesentlich anders verhält, als das unsere neulich mitgetheilten Untersuchungen (diese Berichte XIV, 150) für den Chlormaleïnsäureester festgestellt haben. — Ein, nur eine Amidgruppe enthaltendes, Derivat der Bibrombernsteinsäure zu erhalten, gelingt nicht. Namentlich der Bibromsuccinaminsäureester, der wohl analog der Entstehung des Chlormaleaminsäureester's bei Einwirkung von 1 Molekül Ammoniak hätte erwartet werden können, entsteht nicht, sondern immer und unter allen Umständen wirft sich die Reaktion des Ammoniaks zuerst auf die Bromatome: Eine interessante Bestätigung der allgemeinen Regel, dass die zugleich neben Wasserstoffatomen an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Halogenatome, wie die Bromatome in der Bibrombernsteinsäure, derartigen Umsetzungen leichter zugänglich sind als solche Halogenatome, die, wie das Chloratom in der Chlormaleïnsäure, an, keinen Wasserstoff mehr führende Kohlenstoffatome sich angelagert befinden.

Bringt man gleiche Moleküle Bibrombernsteinsäureester und Ammoniak in Reaktion, so bleibt der grösste Theil des ersteren ($\frac{3}{4}$) unangegriffen und neben Bromammonium, das sich schon in der Kälte bald nach dem Vermischen der Substanzen auszuscheiden beginnt, wird nur Diamidobernsteinsäureester gebildet nach der Gleichung:

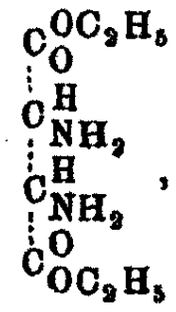


In demselben Sinn verläuft die Umsetzung auch bei Anwendung von 2 oder 3 Molekülen Ammoniak auf 1 Molekül Ester, indem eine entsprechende Menge des letzteren unverändert aus der Reaktion

hervorgeht, und erst bei dem Verhältniss 4 : 1, wie es der obigen Gleichung entspricht, tritt vollständige Umsetzung zu Diamidobernsteinsäureester ein; weiter aber geht die Einwirkung des Ammoniaks auch bei Anwendung eines noch so grossen Ueberschusses in der Kälte nicht, sondern, um die Oxäthylgruppen des Ester's gegen Amid auszutauschen, ist Erhitzen in verschlossenen Gefässen nöthig, wofür selbstverständlich, wenn man von dem Bibromester ausgehen will, so viel Ammoniak angewendet werden muss, dass vorher die Bromatome durch Amid ersetzt werden. Am besten geht man daher für die Darstellung des Säurediamids von dem fertiggebildeten Diamidobernsteinsäureester aus, indem man denselben mit 2 Molekülen Ammoniak in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren entweder 20 Stunden lang auf 105° C oder 2—3 Stunden auf 120° C erhitzt. Die Bildung nicht unbeträchtlicher Mengen von braunen, theils humusartigen Nebenprodukten ist in beiden Fällen nicht zu vermeiden.

Versuche, durch Erhitzen von 1 Molekül Ammoniak mit 1 Molekül Diamidobernsteinsäureester den Diamidosuccinaminsäureester zu erhalten, lieferten nicht das gewünschte Resultat, sondern ein Theil des Esters blieb unverändert, der andere Theil wurde in Diamid übergeführt.

Von den 9 verschiedenen Derivaten des Bibrombernsteinsäureesters, die sich durch Einführung von 1, 2, 3 und 4 Amidgruppen für Brom resp. für Oxäthyl theoretisch ableiten, haben wir also nur 2: den Diamidobernsteinsäureester und das Diamidobernsteinsäureamid erhalten können.

Der Diamidobernsteinsäureester,  , ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser dagegen, auch in kochendem, fast unlöslich. Er krystallisirt aus verdünnter wässrig alkoholischer Lösung in Nadeln, aus absolutem Alkohol in rhombischen Säulen: die Krystalle beider Formen sind nach dem Reinigen mit Thierkohle vollkommen farblos und schmelzen übereinstimmend bei 122° C. (uncorr.) Unter Umständen erhält man die Verbindung in Form eines hellgelben Oeles, das erst nach wochenlangem Stehen krystallinisch wird und dann zu rhombischen Säulen erstarrt. Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I	II	III		
C_8	47.06	47.08	47.10	—	pCt.	
H_{16}	7.84	7.92	7.91	—	-	
N_2	13.78	13.84	13.80	13.72	-	(Oelförm. Verb.)
O_4	—	—	—	—	-	

Das Diamidobernsteinsäurediamid:  ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in langen, feinen, farblosen Nadeln, die bei 160° C (uncorr.) schmelzen. In Aether ist die Verbindung unlöslich und auch von kochendem Wasser wird sie nur in Spuren aufgenommen; die bei den Analysen erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

	Berechnet	Gefunden I	II	
C_4	32.37	32.28	32.17	pCt.
H_{10}	6.85	6.86	6.87	-
N_4	38.36	38.35	38.54	-
O_2	—	—	—	-

Durch vorsichtiges Behandeln mit Alkalien erhält man aus beiden Verbindungen leicht die entsprechenden Salze der Diamidobernsteinsäure; diese scheint sich aber von der Asparaginsäure wesentlich dadurch zu unterscheiden, dass ihre Amidgruppen für die Einwirkung von Alkalien viel leichter zugänglich sind, denn wenn man den Diamidobernsteinsäureester mit einem Ueberschuss von Kalilauge, selbst ziemlich verdünnter, erwärmt, so tritt sofort Entwicklung von Ammoniak ein. Man verfährt daher zur Verseifung dieses Esters am besten so, dass man seine Auflösung in absolutem Alkohol mit etwas weniger als 2 Molekülen Kalihydrat resp. Natronhydrat, ebenfalls in Alkohol gelöst, versetzt. Das Alkalisalz fällt dann bald aus und kann nun aus Wasser umkrystallisirt werden. Beide neutralen Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten bisher, wohl weil die uns zu Gebote stehenden Mengen zu gering waren, noch nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden, Silber- und Bleisalz werden durch doppelte Umsetzung der neutralen Alkalisalze leicht als unlösliche Niederschläge erhalten. Auch das Kupfersalz fällt aus concentrirten Lösungen als hellgrüner Niederschlag. Das Silbersalz färbt sich schnell dunkel, seine Analyse ergab: 60.3 pCt. Silber.

Die Formel $Ag_2 . C_4 H_6 N_2 O_4$ verlangt 59.66 pCt. Ag.
Das Bleisalz ergab: 58.63 pCt., berechnet: 58.66 pCt. Pb.
Das Kupfersalz ergab: 30.02 pCt., berechnet: 30.10 pCt. Cu.

Die freie Diamidobernsteinsäure haben wir theils aus dem Natronsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether, theils aus dem Bleisalz durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Sie ist in Aether, Alkohol und Wasser löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in weissen Nadeln, oder mehr säulenförmigen Krystallen, welche bei 151° C (uncorr.) schmelzen. Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C_4	32.56	32.56	32.58	pCt.
H_8	5.40	5.46	5.74	-
N_2	18.94	—	18.90	-
O_4	—	—	—	-

Zur eingehenderen Untersuchung der Säure und ihrer Derivate, auch in optischer Beziehung, werden eben im hiesigen Laboratorium grössere Mengen des Diamidobernsteinsäureesters dargestellt.

Freiburg, 10. März 1881.

---

125. Edv. Hjelt: Ueber ein neutrales Bromid aus Diallylmalonsäure.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Aus Diallylmalonsäure wollte ich das Tetrabromid darstellen, um zunächst die Einwirkung von Baryumhydrat auf dieses Bromid zu untersuchen.

Die Diallylmalonsäure wurde in Eisessig gelöst und zwei Molekühle Brom eingeführt. Das Brom wurde sofort und vollständig aufgenommen. Nach kurzer Zeit setzten sich Krystalle ab. Diese wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so als weisse, seideglänzende Blättchen erhalten. Sie fingen bei 130° an zu schmelzen. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, in kochendem lösen sie sich, so auch in warmem Alkohol und Aether, nur wenig in kaltem. Die Brombestimmungen (nach Carius) gaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_4Br_2$	Berechnet für $C_9H_{10}O_4Br_2$
Br	46.84	46.85	46.51	46.78 pCt.

Derselbe Körper bildete sich auch, wenn ein Ueberschuss von Brom angewendet wurde. Die Lösung blieb hierbei gefärbt. Auch entstand dieses Bromid, wenn Brom in eine Wasserlösung von Diallylmalonsäure eingeführt wurde. (Bromgehalt gef. 46.64 pCt.)

Es entstand also kein Tetratromid, sondern ein Dibromid und doch wurden zwei Moleküle Brom vollständig aufgenommen. Die essigsaure, sowie die wässrige Lösung enthielt viel Bromwasserstoff. Es war anzunehmen, dass eine Bromwasserstoffabspaltung aus dem erst gebildeten Tetrabromid stattgefunden hatte.

Das Bromid zeigte sich als ein vollkommen neutraler Körper. Die Alkohol- und Aetherlösung zeigten nicht die geringste Reaktion auf Lakmuspapier, die heisse wässrige Lösung reagirte äusserst schwach sauer, fast neutral. Das Entstehen dieses neutralen Körpers aus einer starken zweibasischen Säure kann, scheint es mir, nur durch die Annahme einer Lactonbildung erklärt werden. Es würde dann dieser Körper das erste Beispiel eines Doppellactones sein. Die Bedingung für das Entstehen eines Doppellactones, nämlich zwei Bromatome in der γ-Stellung, ist bei dem Tetrabromid der Diallylmalonsäure vorhanden. Die Bildung dieser Verbindung hat grosse Analogie mit der des Lactones von Bredt und Fittig[1]) bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Brenzterebinsäure. Aus der ohne Zweifel zuerst gebildeten Bromcapronsäure tritt das Brom sofort mit dem Wasserstoff des Carboxyls heraus. Ein ähnlicher Vorgang scheint hier stattgefunden zu haben.

Beim Kochen mit Wasser tritt das Brom aus dem Bromid nicht heraus, wohl aber beim Erhitzen mit Baryum- oder Natriumhydrat. Die sich dabei bildende Oxysäure resp. Lacton habe ich noch nicht rein dargestellt. Wie vorauszusehen war, werden bei Einwirkung von Natriumhydrat auf das neutrale Bromid (ein halbstündiges Kochen) gerade vier Moleküle Natriumhydroxyd verbraucht, was ich durch Titriren festgestellt habe.

Bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diallylmalonsäure war ein bromfreies Lacton zu erwarten. Ich habe in der That bei einem vorläufigen Versuche einen wohlkrystallisirten neutralen und bromfreien Körper erhalten, der bei 108° schmolz.

Auch die Diallylmalonsäure scheint bei Einwirkung von Brom sich ähnlich wie die Diallylmalonsäure zu verhalten.

Das hier Angeführte schien mir genug Interesse zu haben, um Gegenstand einer vorläufigen Mittheilung zu sein, und wollte ich diese Untersuchungen, welche nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden, mir gern vorbehalten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, im Februar 1881.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 200, 58.

126. Theodor Wilm: Zur Chemie der Platinmetalle.

(Eingegangen am 15. März.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über Verarbeitung der Platinrückstände, welche, wie ich in diesen Berichten [1]) erwähnte, gelegentlich der Scheidung von Platinerzen in grösserem Maassstabe anfangs hauptsächlich mit dem Zwecke unternommen wurden, für das eine oder andere der das Platin begleitenden Metalle eine möglichst praktische, technisch verwendbare Trennungsmethode zu finden, bin ich auf verschiedene eigenthümliche Erscheinungen gestossen, welche mir als weiteren Beitrag zur Kenntniss der Natur der Platinmetalle mitzutheilen nicht unwerth erscheinen. — Die in meiner vorigen Notiz (l. c.) erwähnte, verhältnissmässig bedeutende Löslichkeit der aus der Mutterlauge vom Platinsalmiak mit Zink oder Eisen gefällten Metalle in reiner Salpetersäure, welche allen in jenem Niederschlage enthaltenen Metallen gilt, habe ich unterdessen auch für die Salzsäure nachgewiesen, und bildete zu den folgenden Untersuchungen als Rohmaterial gerade eine solche Lösung, wie sie bis jetzt wohl von den meisten Chemikern, die sich mit der weiteren Reindarstellung der Begleiter des Platins aus ähnlichen Rückständen befasst, zum Zwecke der Reinigung und Entfernung des überschüssig beigemengten Zinks oder Eisens und anderer unedlen Metalle zumeist weggeworfen sein mögen. Der hierbei entstehende Verlust kann, wie ich zeigen werde, unter Umständen ein recht bedeutender werden, da die Platinmetalle, namentlich das Palladium und selbst das sogar in Königswasser ausserordentlich schwer lösliche Rhodium verhältnissmässig leicht durch Salzsäure in Gegenwart von Luft in Lösung gehen. —

Zu meinen Arbeiten diente vorzüglich eine Quantität mit Eisen gefällter, fein zerztheilter Platinmetalle, welche aus der vom Platinsalmiak getrennten Mutterlauge erhalten waren; die Waschwässer des Platinsalmiaks wurden getrennt gefällt, da sie hauptsächlich Platin enthalten. — Der vollkommen mit Wasser ausgewaschene, schwere, schwarze Metallniederschlag wurde wiederholt mit reiner kochender Salzsäure extrahirt [2]). Die erste Auskochung ist von dunkelgrünbrauner Farbe und giebt zur Trockene verdampft ein fast nur aus Chloriden des Kupfers und Eisens bestehendes, schmutzig grünes Salz in grosser Menge. Der bedeutende Kupfergehalt stammt aus dem Roherz, die auffallend leichte Löslichkeit dieses Metalls, sowie der

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1198 ff.

[2]) Lässt man das auf einem Filter befindliche gewaschene Metallpulver offen längere Zeit feucht an der Luft stehen, so bemerkt man oft bei neuem Aufgiessen von Wasser, dass die filtrirende Flüssigkeit mit gelbröthlicher oder oft rein rosarother Färbung durchläuft; noch stärker ist die Färbung, wenn das Auswaschen vorher nicht vollständig geschah.

anderen unedlen Metalle wie Blei u. a. in Salzsäure hat Bunsen in seiner Arbeit über das Rhodium als auf Bildung elektrischer von den elektropositiven zu den negativen Platinmetallen gehender Ströme beruhend erklärt. —

Die weiteren Auskochungen enthalten schon bedeutend weniger Kupfer, welches von allen unedlen Begleitern neben Blei in den uralischen Platinerzen oft den grössten Theil ausmacht. Die Farbe dieser salzsauren Auszüge wird immer gelbbrauner, braun, bis sie endlich in rothbraun übergeht, ein Beweis, dass von nun an vorzüglich edle Metalle in Lösung gehen. Von den zahlreichen salzsauren, vorher durch Abdampfen vom Ueberschuss der Säure befreiten und in Wasser gelösten Auszügen habe ich zu meinen Versuchen vorzüglich den zweiten und dritten gewählt, also solche, welche ihres noch beträchtlichen Kupfergehaltes wegen die Gegenwart der mit schön rothbrauner Farbe in Lösung gehenden Platinmetalle am wenigsten vermuthen lassen. Nach vielfachen Versuchen, das Kupfer möglichst vollständig wegzuschaffen[1]), fand ich in der Oxalsäure, welche mit den meisten Metallen unlösliche oder schwer lösliche Salze giebt, ein geeignetes Fällungsmittel; zugleich stand zu erwarten, dass dadurch auch das Blei entfernt werde, da oxalsaures Blei als sehr schwer löslicher Körper gilt. In der That erhält man auf Zusatz von einer concentrirten Oxalsäurelösung, in möglichst geringem Ueberschusse angewandt, sofort einen schweren, höchst feinen Niederschlag von oxalsaurem Kupfer, der sich nach einiger Zeit in sehr dichter, breiartiger, zäher Form von schön hell grünlichblauer Farbe absetzt; die überstehende Flüssigkeit ist dann tief dunkel braunroth gefärbt und giebt verdünnt mit Ammoniak versetzt, unter Entfärbung keine Spur von Kupferreaktion. Erst nach längerem Stehen in der Luft bläut sich die vordem gelbliche Lösung schwach.

Mit diesem vom Kupfer (und Blei) fast ganz befreiten, vorher concentrirten Filtrat habe ich zahlreiche Versuche angestellt, so namentlich durch Zusatz von Chlorammonium und Krystallisirenlassen u. s. w., wenn auch nur eine annähernde Trennung der entstandenen Doppelsalze zu bewirken, meist aber ohne Erfolg.

Setzt man zu der concentrirten rothbraunen Lösung Chlorammonium, so erhält man erst keinen Niederschlag; erst auf Zusatz von etwa dem doppelten Volum Alkohol erfolgt eine rosa bis ziegelrothe, beim Stehen krystallinischer werdende, homogen aussehende Ausscheidung, welche sich aber sowohl durch die Analyse, als auch bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von vorzüglich Rhodiumhaltigen Ver-

---

[1]) Schon durch blosses Stehenlassen des genügend concentrirten salzsauren Auszuges lässt sich eine grosse Menge Kupfer in Form von mit Eisenchlorid vermengten Kupferchlorids in schönen, blaugrünen Krystallen fortschaffen.

bindungen, nebst beträchtlichen Quantitäten von Chlorblei erwies, das entweder als solches oder höchst wahrscheinlich und wenigstens zum Theil in Form eines Doppelsalzes im Niederschlag enthalten ist. Die Untersuchung dieses Niederschlages habe ich noch nicht beenden können, da mir vorläufig keine Trennung seiner Bestandtheile oder seine Reindarstellung gelungen ist. Merkwürdig ist das Verhalten dieses ursprünglich so leicht löslichen Körpers, welcher nur durch viel Alkohol ausgeschieden werden konnte; denn nachdem er zum Zwecke der Analyse einige Zeit im Exsiccator gelegen hatte, erwies er sich beim Uebergiessen mit kaltem Wasser nur zum geringsten Theil zu einer rein himbeerrothen Lösung löslich, selbst kochendes Wasser vermochte nur in grosser Menge den grössten Theil zu lösen, was aber mit einer partiellen Zersetzung verbunden schien.

Im Filtrat vom Niederschlage durch Chlorammonium in alkoholischer Lösung gelang es mir nach dem Eindampfen und Umkrystallisiren des zuerst ausgeschiedenen, schön dunkelrothen Krystallgemenges einerseits eine verhältnissmässig geringe Quantität reinen Platinsalmiaks, andererseits das schöne in dunkelgranat- bis himbeerrothen Säulchen krystallisirende Rhodiumsalz der Formel $Rh_2Cl_6\,6\,NH_4Cl + 3\,H_2O$ rein darzustellen. Die Mutterlauge enthält neben kleinen Mengen desselben Salzes Palladium und den Ueberschuss von Salmiak, deren Trennung durch weiteres Umkrystallisiren kaum zu erreichen ist.

Das ausgeschiedene Platinsalz wurde analytisch identificirt; das erhaltene Metall war leicht und vollkommen in Königswasser löslich und gab die wässerige von Säure befreite Lösung mit Salmiak den reinen, hellgelben Niederschlag.

Die Analyse des Rhodiumsalzes (Metall- und Chlorbestimmung) geschah nach demselben Verfahren, nach welchem ich früher alle ähnlichen Verbindungen, namentlich das Palladiumchlorürchlorammonium zerlegt habe, nämlich durch Glühen der Substanz in Wasserstoff in einer gewogenen Doppelkugelröhre, welche ihrerseits zur Condensation und Auflösung der Salmiakdämpfe mit 2 wenig Wasser enthaltenden Waschkolben verbunden ist. Nach richtig geleiteter Zersetzung darf das Wasser des zweiten Kölbchens keine Spur einer Chlorreaktion mit Silberlösung zeigen; alles Chlorammonium befindet sich grösstentheils im festen Zustande in der zweiten Kugel; nach beendeter Zersetzung lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, schneidet das Röhrenstück zwischen den beiden Kugeln durch, wäscht das Chlorammonium in den Kolben, trocknet diese Röhrenhälfte und wiegt mit ihr zusammen den das reducirte Metall enthaltenden Theil der Kugelröhre. Im vorgelegten Wasser der beiden Kolben wird mit Silber das Chlor bestimmt.

0.1610 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.0452 g Metall und 0.3472 g Chlorsilber.

	die Formel $Rh_2Cl_6 6NH_4Cl + 3H_2O$ verlangt	Gefunden
Rh	26.22	28.07 pCt.
Cl	53.43	53.29 -

Da dieses Salz durch wiederholtes Abdampfen beim Umkrystallisiren und Reinigen eine Zersetzung in dem Sinne erfährt, dass unter Freiwerden von Chlorammonium und einem Molekül Krystallwasser ein Theil in das Salz der zweiten Reihe übergeht, welches in kleineren, zu Krusten vereinigten Kryställchen erscheint, schwer löslich ist und der Formel $Rh_2Cl_6 4NH_4Cl + 2H_2O$ nach zusammengesetzt 31.08 pCt. Rh und 52.78 pCt. Cl enthält, so erscheint die Differenz in dem gefundenem Metallgehalt begründet. Bei genauerer Betrachtung konnte man schon mit gewöhnlichem Auge eine geringe Beimengung des anderen Salzes unter den grösseren dunkelrothen Säulen erkennen.

Das Metall bleibt genau in der Form der ursprünglichen rothen Krystalle als rein grau glänzende Masse zurück; es zeigte gegen Wasserstoff in gewöhnlicher Temperatur eine so ausserordentlich stark ausgeprägte Absorptionsfähigkeit, dass es darin beinahe noch das Palladium zu übertreffen scheint; eine Eigenschaft, welche, so viel mir bekannt, bis jetzt von keinem Beobachter für das Rhodium constatirt ist, wie ich denn auch Nichts darauf Bezügliches in den Handbüchern finden konnte. Namentlich ist die Fähigkeit sich fast augenblicklich beim Ueberleiten von Wasserstoffgas in der Kälte bedeutend zu erhitzen und nach dem Erkalten in demselben in diesem mit Wasserstoff verbundenen Zustande ebenso schnell beim geringsten Luftzutritt unter noch grösserer Wärmeentwickelung den Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen, ausserordentlich charakteristisch und kann dieser Versuch, ohne dass man eine merkliche Schwächung dieser Absorptionsfähigkeit merkt, wie beim Palladium der Fall, unzählige Male hintereinander mit demselben Effekte wiederholen.

Ich muss schon hier im Voraus einer anderen Eigenthümlichkeit des Rhodiummetalls erwähnen, welches ich aus ebenfalls analytisch, nur aus einem anderen Theile desselben Filtrats vom oxalsauren Kupfer (vergl. oben) erhaltenen Rhodiumsalze gewonnen habe, das aber durch häufiges Abdampfen seiner Lösung beim Umkrystallisiren fast vollständig in das Salz der zweiten Reihe von der Formel $Rh_2Cl_6 4NH_4Cl + 2H_2O$ übergegangen war, wie es die Metallbestimmung sowohl, als auch namentlich die Krystallform und schwierigere Löslichkeit zeigten. Das aus jenem Salze reducirte Metall besass nämlich merkwürdigerweise bei weitem nicht jene grosse Absorptionsfähigkeit zu Wasserstoff, was beim gleichzeitigen Vergleich beider Proben besonders auffallend erschien. Wenn hier und da nach längerem Ueberleiten von Wasserstoff über das dabei sich kaum merkbar erwärmende

Metall schliesslich doch nach längerem Liegen allmählich eine Wasserbildung nachzuweisen war, so kann diese Erscheinung entweder einer kleinen Beimengung des Metalls aus dem Salze der ersten Reihe, welchem jene Fähigkeit in so eminentem Grade innewohnt, oder einer physikalisch verschiedenen, etwas weniger porösen Oberflächenbeschaffenheit zugeschrieben werden. In der That deutete hier umgekehrt, wie in der eben angeführten Analyse, der etwas niedrigere Metallgehalt 29.92 pCt. statt 31.08 pCt. an, dass die vollständige Umwandlung des ersten Salzes in das mit höherem Rhodiumgehalte (also der zweiten Reihe) noch nicht ganz vollständig gewesen sei. Auch liessen sich unter dem Mikroskop deutlich geringe Beimengungen der klaren, säulenförmigen, rothen Krystalle unter den zu Krusten vereinigten, feinen des zweiten Salzes nachweisen.

Benetzt man das aus obiger Analyse erhaltene Metall mit Salzsäure und lässt einige Stunden an der Luft liegen, so nimmt die Säure eine deutlich rothgelbe Färbung an, welche beim Verdünnen mit Wasser schön himbeerroth wird, beim Abdampfen aber und Prüfen auf Blei keine Spur von letzterem erkennen liess. Diese verhältnissmässig leichte Oxydirbarkeit des Rhodiums scheint demnach nicht nur allein von der gleichzeitigen Mitlösung unedler metallischer Beimengungen abzuhängen, sondern als besondere Eigenschaft dem reinen Rhodium zuzukommen, wie ich mich auch gleicherweise an einem aus der Rhodiumbase gewonnenen reinen Rhodiummetall wiederholt überzeugt habe.

Da auf die eben beschriebene Art keine vollständige Trennung von den lästigen unedlen Metallen bewirkt werden konnte, so versuchte ich eine solche, indem ich einen Theil derselben von Kupfer durch Oxalsäure befreiten Lösung in einem Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur mit zuvor durch Bleilösung gewaschenen Wasserstoff behandelte. — In ungefähr 24 Stunden war die Lösung fast entfärbt und die Platinmetalle theils in Form von glänzenden Blättchen, theils als Pulver oder dendritenförmige Gebilde ausgefällt. — Die schwachgelbe, bis gelbbräunliche Lösung konnte also nur das beigemengte Eisen, sowie auch alle anderen unedlen Beimengungen enthalten, die Platinmetalle mussten demnach ganz rein sein. — Allein wider Erwarten fand es sich, dass auch bei dieser Reaktion gerade die zu entfernenden Metalle, wie Kupfer, Blei (und vielleicht noch andere) mit den edlen zusammen ausgeschieden werden, demnach das Vereinigungsbestreben der Platinmetalle zu den unedlen ein so merkwürdiges ist, dass man annehmen muss, es existire eine ähnliche Verbindungsweise zwischen ihnen, wie sie etwa der fast allen Platinmetallen in grösserem oder geringerem Maassstabe eigenthümlichen Fähigkeit der Wasserstoffabsorption gleicht. — Hiermit im Einklange wäre auch das erstaunlich starke Festhalten des Quecksilbers von den aus dem Amal-

gam durch Glühen vom Quecksilberüberschuss befreiten Metallrückstand, wie ich es in meiner früheren Mittheilung (loc. cit.) constatirt habe, wonach es auch nicht gelingt aus dem daselbst beschriebenen neuen Palladiumquecksilberchlorammoniumdoppelsalz durch Glühen im Wasserstoffstrom ein von Quecksilber freies Palladium zu erhalten. Diese Erscheinungen der grossen Verwandtschaft zu den Metallen in elementarer Gestalt findet auch seine Analogie in der eigenthümlichen festen Verbindungsform, in der sich die Metalle der Platingruppe meist in der Natur, sei es unter einander, oder gerade mit vielen anderen (Fe, Cu, Pb u. s. w.) vorfinden.

Nach beendeter Einwirkung des Wasserstoffs wurden die gefällten Metalle abfiltrirt und vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat habe ich noch nicht weiter untersucht, da mir dasselbe kaum eine Spur von Platinmetallen zu enthalten schien, was schon seine hellgelbe Färbung anzeigt. — Bei der nun folgenden Behandlung der gewaschenen Metalle mit reiner kochender Salzsäure beobachtet man anfangs gar keine Färbung, in der Hitze entwickeln sich Gasbläschen, wahrscheinlich Wasserstoff, lässt man dann eine kurze Zeit erkalten, so hört die Bildung der Gasbläschen bald auf und die erst wasserhelle Säure färbt sich von oben herab intensiv gelb. — Bei neuem Aufkochen verschwindet diese Färbung wieder gänzlich, um ebenso stark beim Stehen an der Luft wiederzukehren. — Kocht man auf diese Art 3—4 Male mit Salzsäure aus, bis ein neuer Auszug einen nicht nennenswerthen Abdampfrückstand hinterlässt und dampft die rein gelben Auszüge zur Trockne ein, so erhält man als Rückstand Krystalle von Chlorblei, die durch Chlorverbindungen des Kupfers grünlich braun gefärbt sind. — Ein Gehalt von edlen Metallen war nicht nachzuweisen, jedenfalls konnte er nur äusserst gering sein, auch Eisen konnte durch Rhodankalium nicht gefunden werden. — Aber selbst nach diesen Extraktionen mit heisser Salzsäure ist der Rückstand keineswegs frei von Blei oder Kupfer; es scheint vielmehr, dass die zuvor ausgezogenen Mengen dieser Metalle in weniger fester Verbindung mit den Platinmetallen, gleichsam von diesen im Moment des Gefälltwerdens durch Wasserstoff, durch Contakt oder Oberflächenwirkung angezogen worden seien; wogegen die letzten Antheile nicht anders als chemisch mit den Platinmetallen verbunden betrachtet werden müssen. — Denn durch weitere Behandlung des Metallgemenges mit kalter Salzsäure, so dass dasselbe nur zum Theil von der Säure bedeckt, aber zugleich der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, erhält man dunkelbraune und schliesslich immer reiner tiefroth gefärbte Lösungen, welche zum grössten Theil aus Palladium, Platin und vorzüglich Rhodiumverbindungen bestehen, denen aber immer noch merkbare Quantitäten von Kupfer und Blei anhaften. Die Einwirkung der Salzsäure an der Luft unter zeitwei-

sem Digeriren und darauf folgendem Stehenlassen in gewöhnlicher Temperatur ist eine ausserordentlich lang andauernde, so dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, selbst kleine Mengen von ca. 5—7 g gefällter Metalle damit zu erschöpfen. — Dabei quillt das fast homogene Pulver zu warzenförmigen Gebilden auf, welche beim Uebergiessen mit Wasser, wodurch die Lösung schön himberroth wird, wieder zum ursprünglich gleichförmigen Pulver zerfallen. — Je weiter man in der Zahl solcher salzsauren Aufgüsse geht, desto reiner tiefroth werden die Lösungen, so dass wahrscheinlich durch diese wenngleich langsame Methode allmählig alles Rhodium aus dem Gemenge extrahirbar ist. — Ganz ebenso verhält sich das ursprünglich mit Eisen aus der Mutterlauge vom Platinsalmiak gefällte und mehrmals mit Salzsäure ausgekochte Metallpulver; die neu aufgegossene Säure färbt sich beim Stehen an der Luft immer wieder rothgelb bis rein roth.

Auch lässt sich in dieser oxydirenden und lösenden Wirkung der Salzsäure mit Luft eine gewisse Reihenfolge bezüglich der in Lösung gehenden Metalle erkennen, was schon der stete Farbenwechsel der Auszüge aus anfangs gelb, gelbbraun, röthlich braun und weiter in rein dunkelroth vermuthen lässt. — In der That enthalten die letzten Auszüge wahrscheinlich nur Rhodium, während die mittleren besonders aus Palladium, wenig Platin und etwas Rhodium neben deutlich nachweisbaren Mengen von Blei und Kupfer bestehen. — Die Gegenwart dieser höchst wahrscheinlich in chemischer Verbindung mit den Platinmetallen eingeschlossenen unedlen Beimengungen lässt sich durch gewöhnliche Reaktion schwer oder garnicht nachweisen, vermuthlich weil dieselben in Form leicht löslicher Doppelsalze vorhanden sind. — Sie lassen sich aber nachweisen, indem man durch Zusatz von Chlorammonium die entstandenen respektiven Doppelsalze durch Krystallisation zu trennen sucht, wie ich es mit den besonders Palladium neben wenig Platin und Rhodium führenden Auszügen gethan habe, und dabei schliesslich eine Krystallisation erhielt, welche neben den mir gut bekannten, sehr charakteristischen, grünbraunen, bis dunkelgrünen, dichroistischen Säulen von Palladiumchlorürchlorammonium vollkommen getrennt zu Warzen vereinigte, rein blaugrüne Krystalle von Kupferchloridammonium zeigte, während in einem anderen Theil Platin als Platinsalmiak und Blei als schwefelsaures Blei nachgewiesen wurden.

An den letzten, tiefrothen Auszügen überzeugte ich mich, dass sie hauptsächlich aus Rhodiumsesquichlorür bestehen; bei dieser Gelegenheit wurde das schon oben erwähnte Salz $Rh_2Cl_6 4NH_4Cl + 2H_2O$ gewonnen, weil sich das ursprünglich gebildete Salz der ersten Reihe $\overline{Rh_2}Cl_2\ 6\ NH_4Cl + 3\ H_2O$ durch wiederholtes Abdampfen seiner Lösungen beim Umkrystallisiren beinahe vollständig in jenes verwandelt hatte. — 0.1785 g Substanz gaben 0.0526 g Metall entsprechend

29.92 pCt., die Formel $Rb_2Cl_6\ 4\,NH_4Cl + 2\,H_2O$ verlangt 31.08 pCt. Rhodium; wie schon oben bemerkt, liessen sich bei der Betrachtung des Salzes unter dem Mikroskop kleine Mengen der helleren, säulenförmigen, granatrothen Krystalle des Salzes $Rb_2Cl_6\ 6\,NH_4Cl + 3\,H_2O$ deutlich erkennen. — Wie bereits erwähnt, besass das gewonnene Metall merkwürdiger Weise so gut wie gar keine Absorptionsfähigkeit zu Wasserstoff.

Schliesslich erwähne ich noch eine Thatsache, welche, wie der Versuch mit Wasserstoff, deutlich zeigt, wie gross das — sei es nun in Folge einer Oberflächen- oder Contaktwirkung, oder einer wirklich chemischen Verwandtschaft hervorgerufene — Vereinigungsstreben der Platinmetalle im Moment ihrer Ausscheidung zu anderen metallischen Beimengungen ist. — Reducirt man nämlich einen Theil derselben Lösung, wie sie mir als Material zu den vorigen Versuchen gedient hat, mit ameisensaurem Natrium in der Wärme, so gelingt es auch hierbei nicht eine vom Kupfer und Blei freie Fällung von Platinmetallen zu erhalten. Das entstandene, feinpulvrige Metallgemenge ist noch viel leichter von Salzsäure in Gegenwart von Luft angreifbar, als das blos mit Wasserstoff ausgeschiedene.

Fassen wir die Hauptresultate obiger Beobachtungen zusammen, so ergeben sich anschliessend an die in meiner früheren Mittheilung (loc. cit.) zum Schluss bemerkten Notizen, folgende nicht unwichtige Beiträge zur Kenntniss und Charakteristik einiger Platinmetalle:

1) Die auffallend leichte Löslichkeit resp. Oxydirbarkeit der mit Eisen, Zink, Wasserstoff oder ameisensaurem Natrium gefällten Platinmetalle, besonders des Palladiums [1]) und Rhodiums in Salzsäure bei Gegenwart von Luft.

2) Das reine Rhodium besitzt eine Absorptionsfähigkeit zum Wasserstoff, wie sie kaum das Palladium zeigt, für welches bis jetzt allein diese Fähigkeit konstatirt war. — Je nach seiner Abstammung aus seinen Chlorammoniumdoppelsalzen, beziehungsweise seiner verschiedenartigen Dichte und Oberflächenbeschaffenheit zeigt es die Absorption in grösserem oder geringerem Grade.

3) Die charakteristische, sei es auf Contakt- oder Oberflächenwirkung, oder wirklich chemischer Affinität beruhende Eigenschaft der Platinmetalle: aus einer noch andere (unedle) metallische Beimen-

---

[1]) Uebergiesst man reines durch Reduktion der gelben Palladiumbase in Wasserstoff erhaltenes Palladium mit wenig Salzsäure und lässt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so bildet sich in 1 bis 2 Tagen eine concentrirte rein braungelbe Lösung von $PdCl_2$. — Zusatz von Chlorammonium und Krystallisiren geben das wunderschöne, charakteristische Salz Palladiumchlorürammonium in grossen, grünen Säulen mit braunem Dichroïsmus.

gungen (namentlich Cu, Pb) enthaltenden Lösung durch reducirende Mittel nicht in reinem Zustande, sondern mit jenen Beimengungen zusammen ausgeschieden zu werden.

Einige vorstehende Notizen betreffende Ergänzungen hoffe ich in Kürze mitzutheilen.

St. Petersburg, Februar 1881.

127. G. Schacherl: Ueber eine neue Methode zur Darstellung von Monobrom- und Dibrombernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 15. März.)

Die in diesen Berichten XIV, 340, erschienene Arbeit des Hrn. Urech „Untersuchung der Reaktionsmasse aus Brom und Bernsteinsäureäthyläther, 1 Molekül auf 1 Molekül, 50 Stunden auf 100° erwärmt“ veranlasst mich, eine von mir vor längerer Zeit aufgefundene Methode zur Darstellung von gebromten Bernsteinsäuren mitzutheilen.

Durch Erhitzen von 1 Molekül Bernsteinsäureäthyläther mit 2 Molekülen Brom im zugeschmolzenem Rohr auf 130—140° werden Bromäthyl, Monobrom- und Dibrombernsteinsäure neben geringen Mengen von Bernsteinsäure gebildet. Da aus 174 g Bernsteinsäureäther und 320 g Brom 85 g Monobrom- und 80 g Dibrombernsteinsäure erhalten wurden, so eignet sich diese Reaktion vortrefflich zur Darstellung der genannten Säuren, insbesondere der Monobrombernsteinsäure.

Ausführliche Mittheilungen werden nach Beendigung einiger bereits begonnener Versuche mit den genannten Säuren erfolgen.

Graz, den 12. März 1881.

128. Emil Fischer: Ueber das Caffeïn.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. März.)

Nach den Untersuchungen von Rochleder[1]) liefert das Caffeïn bei der Behandlung mit feuchtem Chlor neben Chlorcyan und Methylamin die sog. Amalinsäure, welche von Strecker[2]) als Tetramethylalloxantin erkannt wurde.

Diese Zersetzung der Base beweist unzweideutig ihren Zusammenhang mit den Derivaten der Harnsäure und ist noch bis heute für

[1]) Annal. Chem. Pharm. 71, 2.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 118, 176.

die Aufklärung ihrer Constitution bei Weitem die wichtigste Thatsache.

Es lässt sich daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass das Caffeïn der Abkömmling eines reducirten Dimethylalloxans sei, eine Vermuthung, welche zuerst von Medicus[1]) in bestimmter Weise ausgesprochen wurde.

Für die Aufstellung einer rationellen Caffeïnformel scheint mir indessen die Bildung der Amalinsäure eben so wenig wie die später von Strecker[2]) und Schultzen[3]) untersuchte Spaltung der Base durch Baryt genügend sichere Anhaltspunkte zu geben. Die Structurformeln von Strecker[4]) und Medicus[5]) können deshalb nur als vorläufige und recht gewagte Versuche gelten; beide erklären zwar die bekannten Thatsachen in befriedigender Weise, beweisen aber um so mehr durch ihre grosse Verschiedenheit gegenseitig ihre Unsicherheit.

Um diesen Speculationen eine bessere experimentelle Grundlage zu geben, schien es mir Allem nothwendig, die complexe Umwandlung des Caffeïns in Tetramethylalloxantin in ihren einzelnen Phasen genauer kennen zu lernen. Zu dem Zwecke bin ich von dem Bromcaffeïn ausgegangen und habe versucht, dasselbe schrittweise bis zum Dimethylalloxan abzubauen.

Die Untersuchung ist zwar noch nicht ganz beendet; indessen gestatten die bisher erhaltenen Resultate schon bestimmte neue Schlüsse über die Natur des Caffeïns und ich theile dieselben mit, um mir die ungestörte Weiterführung derselben zu sichern.

In dem Bromcaffeïn $C_8H_9N_4O_2Br$ lässt sich das Brom sehr leicht durch Hydroxyl ersetzen. Das so gewonnene Hydroxycaffeïn $C_8H_9N_4O_2.OH$ liefert mit Brom behandelt ein einfaches Additionsprodukt, welches beim Lösen in Alkohol sein Brom gegen Aethoxyl austauscht.

Die so gebildete Verbindung hat die Formel $C_8H_9N_4O_2.OH.(OC_2H_5)_2$ und entsteht aus dem Hydroxycaffeïn durch Anlagerung von zwei Aethoxyl.

Wird dieselbe mit Salzsäure erwärmt, so werden beide Aethylgruppen als Alkohol abgespalten, gleichzeitig tritt Methylamin aus und es entsteht ein Körper von der Formel $C_7H_7N_3O_5$, das Apocaffeïn.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_8H_9N_4O_2.OH.(OC_2H_5)_2 + 2H_2O = C_7H_7N_3O_5 + CH_3.NH_2 + 2C_2H_6O.$$

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. 175, 250.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 123, 360 u. 157, 1.
[3]) Zeitschrift für Chemie 1867, 614.
[4]) Annal. Chem. Pharm. 157, 6.
[5]) Annal. Chem. Pharm. 175, 250.

Das Apocaffeïn erleidet schon beim Kochen mit Wasser eine weitere Zersetzung in Kohlensäure und eine Verbindung $C_6H_7N_3O_3$, das Hypocaffeïn.

Letzteres zerfällt endlich beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Mesoxalsäure und scheint ein Imid des Dimethylalloxans zu sein.

Die direkte Umwandlung der Verbindung in Dimethylalloxan ist mir indessen noch nicht gelungen.

Bromcaffeïn.

Das Bromcaffeïn ist bereits von O. Schultzen[1]) dargestellt, jedoch nur sehr kurz beschrieben worden. Es entspricht in jeder Beziehung dem von Rochleder entdeckten Chlorcaffeïn. Zur Darstellung der Verbindung diente folgendes Verfahren: 10 g getrocknetes Caffeïn werden in 50 g kaltes getrocknetes Brom allmählig eingetragen, wobei zuerst ein dunkelrothes Bromadditionsprodukt entsteht. Nach 12stündiger Einwirkung wird das Brom auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Oelbade auf 150° erhitzt, bis die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und Brom fast beendet ist. Die zurückbleibende feste, rothgefärbte Masse wird mit einer concentrirten Lösung von schwefeliger Säure erst in der Kälte und später bis zur vollständigen Entfärbung in der Wärme behandelt. Der grösste Theil des Bromcaffeïns bleibt hierbei als weisse, krystallinische Masse zurück. Den Rest gewinnt man aus der sauren Lösung durch Fällen mit Ammoniak. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der theoretischen Menge. Zur vollständigen Reinigung wird die Substanz in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Das Bromcaffeïn hat die von Schultzen angegebene Zusammensetzung $C_8H_9BrN_4O_2$. Es schmilzt bei 206°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heisser Essigsäure und Salzsäure.

Von Ammoniak und Alkalien wird die Verbindung leicht angegriffen.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° wird das Brom durch die Amidogruppe ersetzt. Das Amidocaffeïn scheidet sich beim Erkalten der Röhren fast vollständig in feinen Krystallen ab. Dasselbe hat die Formel: $C_8H_9N_4O_2.NH_2$. (Gefunden C 45,9; H 5.6; N 33.7. Berechnet C 45.9; H 5.3; N 33.5.)

Es schmilzt und destillirt unzersetzt und ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Am leichtesten wird es von concentrirter Salzsäure aufgenommen, jedoch aus dieser Lösung schon durch Wasser wieder abgeschieden.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1867, 614.

Von wässriger Kalilauge wird das Bromcaffeïn beim Kochen ziemlich rasch gelöst und vollständig zersetzt unter Bildung leicht löslicher Produkte. Einfacher verläuft die Einwirkung des alkoholischen Kalis, wobei das Brom durch Aethoxyl ersetzt wird.

Aethoxycaffeïn.

Erhitzt man 3 Thl. gepulvertes Bromcaffeïn mit einer Lösung von 2 Thl. Aetzkali in 10 Thl. Alkohol zum Kochen, so findet eine lebhafte Reaktion statt und die Flüssigkeit bleibt bei grösseren Mengen ohne weitere Wärmezufuhr in starkem Sieden. Sobald alles Bromcaffeïn gelöst ist, filtrirt man siedend heiss von dem abgeschiedenen Bromkalium. Beim starken Abkühlen erstarrt das Filtrat zu einem Brei von farblosen Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden können.

Das Aethoxycaffeïn hat die Zusammensetzung $C_8H_9N_4O_2.(OC_2H_5)$. (Gefunden C 50.7; H 6.1; N 24.0. Berechnet C 50.4; H 5.9; N 23.5.)

Es schmilzt bei 140°, ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Wasser und Aether und unlöslich in Alkalien. In verdünnter Salzsäure löst es sich in der Kälte ohne Zersetzung. In der Wärme wird es dagegen glatt in Chloraethyl und Hydroxycaffeïn gespalten.

Hydroxycaffeïn.

Beim Erwärmen der salzsauren Lösung von Aethoxycaffeïn findet plötzlich eine lebhafte Entwicklung von Chloräthyl statt, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydroxycaffeïn in feinen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge erhält man durch Verdampfen oder vorsichtige Neutralisation mit Ammoniak eine zweite Krystallisation. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_4O_2.OH$
C	45.62	45.71
H	5.14	4.76
N	26.76	26.66

Das Hydroxycaffeïn schmilzt gegen 350° und destillirt theilweise unzersetzt. Es ist in Wasser schwer löslich; aus der heissen Lösung krystallisirt es in weissen verfilzten Nadeln.

Von dem Caffeïn unterscheidet es sich besonders durch seine stark saure Natur. In Alkalien und Ammoniak löst es sich leicht. Beim starken Einkochen der kalischen Lösung scheidet sich das Kalisalz in feinen Krystallen ab.

Gegen concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure ist die Verbindung sehr beständig; um so leichter wird sie von oxydirenden Agentien angegriffen. Von Salpetersäure und Bromwasser wird sie schon

in der Kälte vollständig zersetzt und in leicht lösliche Produkte verwandelt; mit Chlorwasser giebt sie, ebenso wie das Caffeïn selbst, die Amalinsäure-Reaktion.

Besonders interessant ist die Fähigkeit des Hydroxycaffeïns, sich direkt mit Brom zu verbinden. Zur Gewinnung des dabei entstehenden Additionsproduktes trägt man trocknes Hydroxycaffeïn (in Mengen von 2—4 g) in die 25fache Menge von gut gekühltem, absolut trocknem Brom ein. Beim vorsichtigen Verdampfen auf dem Wasserbade, wobei stets als Produkt einer secundären Reaktion etwas Bromwasserstoff entweicht, erhält man die Bromverbindung als feste, rothgefärbte Masse. Dieselbe ist sehr unbeständig und konnte in keinem, für die Analyse geeignetem Zustande erhalten werden. Um so leichter lässt sich daraus durch Alkohol eine schön krystallisirende, bromfreie Substanz gewinnen, welche die Zusammensetzung $C_8H_9N_4O_2 . OH . (OC_2H_5)_2$ besitzt und aus dem Hydroxycaffeïn durch einfache Addition von zwei Aethoxylgruppen entsteht. Ihre Bildung erfolgt höchst wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

$$C_8H_9N_4O_2 . OH . Br_2 + 2C_2H_6O = 2HBr + C_8H_9N_4O_2 . OH . (OC_2H_5)_2.$$

Ich bezeichne dieselbe als

Diäthoxyhydroxycaffeïn.

Uebergiesst man das oben beschriebene Bromderivat des Hydroxycaffeïns mit der zehnfachen Menge kalten Alkohols, so geht dasselbe beim Umschütteln bald in Lösung, und gleichzeitig scheidet sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge von schwach rothgefärbten Krystallen ab. Dieselben werden alfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und nach dem Trocknen an der Luft aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so schön ausgebildete Prismen, welche nach den übereinstimmenden Analysen von ganz verschieden gereinigten Präparaten die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}N_4O_5$ haben.

	Gefunden				Berechnet
	1.	2.	3.	4.	
C	48.0	47.9	48.0	48.2	48.0
H	6.5	6.7	6.8	6.7	6.7
N	—	18.6	18.9	—	18.7

Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht löslich, in Wasser und Aether sehr schwer löslich. Sie schmilzt zwischen 195—205° unter Zersetzung. Bei höherer Temperatur entwickeln sich stechend riechende Gase. In Alkalien ist sie leicht löslich und wird durch Essigsäure unverändert wieder ausgefällt.

Eine dem Diäthoxyhydroxycaffeïn entsprechende Methylverbindung wird genau in derselben Weise durch Lösen des Hydroxycaffeïnbromids in der zehnfachen Menge Methylalkohol gewonnen. Dieselbe scheidet sich auf Zusatz von Aether nach einiger Zeit in farblosen

Krystallen ab, ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als die Aethylverbindung und wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die Analyse gab folgende, auf die Formel $C_6H_9N_4O_2 . OH . (OCH_3)_2$ gut stimmende Zahlen (gef. C 44.2; H 6; N 20.5; ber. C 44.1; H 5.9; N 20.6).

Die Substanz schmilzt constant bei 178—179° und zersetzt sich bei höherer Temperatur ebenfalls unter Entwicklung von stechend riechenden Dämpfen.

Beim Erwärmen mit Salzsäure wird sowohl die Aethyl- wie die Methylverbindung leicht zersetzt, wobei neben Alkohol und Methylamin als Hauptprodukt ein und derselbe Körper von der Formel $C_7H_7N_3O_5$ entsteht, welchen ich Apocaffeïn nenne.

Für die Aethylverbindung erfolgt die Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_9N_4O_2 . OH . (OC_2H_5)_2 + 2H_2O = C_7H_7N_3O_5 + CH_3 . NH_2 + 2C_2H_6O.$$

Apocaffeïn.

Die Darstellung dieser sehr zersetzlichen Substanz gelingt am leichtesten nach folgendem Verfahren. 2 g reines Diäthoxyhydroxycaffeïn werden mit 5 g 35proc. Salzsäure in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren rasch bis zur Syrupsdicke eingedampft. Es entweicht dabei stets als Produkt einer secundären Reaktion eine kleine Menge von Kohlensäure. Versetzt man den syrupösen Rückstand mit wenig kaltem Wasser, so scheidet sich der grösste Theil des Apocaffeïns als weisse harzige Masse ab, welche nach längerer Zeit besonders beim Umrühren krystallinisch erstarrt. Nach Entfernung der Mutterlauge wird die Substanz in heissem Wasser gelöst. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Apocaffeïn beim Erkalten zunächst als farbloses Harz ab, welches langsam aber vollständig krystallinisch erstarrt. Aus verdünnter wässriger Lösung krystallisirt die Substanz nach längerer Zeit in farblosen, gut ausgebildeten, derben Prismen. Im Vacuum getrocknet hat das Apocaffeïn die Formel $C_7H_7N_3O_5$.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	
C	39.4	39.3	39.4
H	3.5	3.4	3.3
N	19.8	19.8	19.7

Die Verbindung schmilzt constant bei 147—148°, ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bräunt sie sich unter Entwicklung von stechend riechenden Dämpfen.

Durch starke Basen erleidet das Apocaffeïn eine tiefgreifende Veränderung.

Versetzt man seine kalte, wässrige Lösung mit überschüssigem Barytwasser, so scheidet sich sofort Baryumcarbonat ab und die Flüssigkeit enthält jetzt ein leicht lösliches, stickstoffhaltiges Barytsalz, welches beim Kochen vollständig unter Freiwerden von Ammoniak und Methylamin zersetzt wird.

Eine ähnliche, aber weniger complicirte Spaltung erfährt das Apocaffeïn beim Kochen mit reinem Wasser.

Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung entweicht eine grosse Menge von Kohlensäure und aus der concentrirten Mutterlauge scheiden sich in der Kälte farblose Krystalle einer neuen Verbindung ab, welche ich vorläufig Hypocaffeïn nennen will.

Dieselbe entsteht aus dem Apocaffeïn durch Abspaltung von Kohlensäure und hat die Zusammensetzung $C_6H_7N_3O_3$

	Gefunden	Berechnet
C	42.24	42.6
H	4.37	4.14
N	24.66	24.85

Die Verbindung ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten Lösung nach längerer Zeit in prächtig ausgebildeten, farblosen Krystallen ab.

Sie schmilzt constant bei 181° und ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig.

Das Hypocaffeïn zeichnet sich durch seine Beständigkeit gegen oxydirende Agentien vor dem Caffeïn und seinen einfachen Derivaten aus. Von rauchender Salpetersäure und Uebermangansäure wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen.

Um so leichter wird es von starken Basen verändert.

Erhitzt man die Verbindung mit überschüssigem Barytwasser zum Sieden, so entsteht in der Anfangs klaren Lösung nach kurzer Zeit eine starke, weisse Fällung und gleichzeitig entweicht ein Gemenge von Ammoniak und Methylamin.

Der krystallinische Niederschlag enthält neben Baryumcarbonat ein stickstofffreies Barytsalz, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem mesoxalsauren Baryt zeigt.

Dasselbe ist unlöslich in Essigsäure, aber zum Unterschied von dem Baryumoxalat leicht löslich in basisch essigsaurem Ammoniak und reducirt ammoniakalische Silberlösung in gelinder Wärme sehr stark.

Die aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen der Lösung, reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt mit Barytwasser und Bleiacetat unlösliche Niederschläge, zeigt mithin alle Reaktionen der Mesoxalsäure.

Die Unbeständigkeit der Säure und die geringe mir zu Gebote stehende Menge hat es mir indessen bis jetzt nicht erlaubt, dieselbe vollständig zu reinigen und zu analysiren.

Wenn dieselbe wirklich identisch mit Mesoxalsäure ist, so würde die Zersetzung des Hypocaffeïns nach folgender Gleichung erfolgen:

$$C_6H_7N_3O_3 + 4H_2O = C_3H_2O_5 + CO_2 + 2CH_3 . NH_2 + NH_3.$$

Und es liegt dann ferner die Vermuthung sehr nahe, dass die Verbindung ein Derivat des Dimethylalloxans ist, in welchem ein Sauerstoff durch die NH-gruppe ersetzt ist.

Für die Aufstellung einer Constitutionsformel ist jedoch das experimentelle Material noch zu lückenhaft.

Aus demselben Grunde verzichte ich vor der Hand auf die ausführliche Interpretation der oben mitgetheilten Resultate. Ich will nur bemerken, dass durch dieselben die Caffeïnformel von Strecker sehr an Wahrscheinlichkeit verliert, während die Formel von Medicus alle Erscheinungen in einfacher Weise zu deuten erlaubt. Neben der letzteren lassen sich indessen noch verschiedene andere Formeln construiren, welche denselben Dienst thun.

Die Entscheidung, welche von diesen die richtige ist, bleibt der Auffindung neuer Thatsachen vorbehalten.

Die oben beschriebenen Reaktionen des Caffeïns beabsichtige ich auch bei dem nahe verwandten Theobromin auszuführen; zu dem Zwecke habe ich bereits das Bromtheobromin dargestellt.

Dasselbe wird in der gleichen Weise wie die Caffeïnverbindung gewonnen und hat die Formel $C_7H_7N_4O_2 . Br$.

	Gefunden	Berechnet
Br	30.7	30.88

Die Verbindung schmilzt unter geringer Zersetzung gegen 310° und sublimirt theilweise unzersetzt.

Sie besitzt ebenso wie das Theobromin selbst den Charakter einer Säure, löst sich leicht in wässrigen Alkalien und wird durch Säuren unverändert abgeschieden. Das Kalisalz ist in Alkohol fast unlöslich und wird von alkoholischem Kali viel schwerer angegriffen als das Bromcaffeïn.

Bei der Ausführung dieser Versuche bin ich von Herrn Magnus Bösler auf das Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben meinen besten Dank sage.

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

(Eingegangen am 14. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer unlängst[1]) veröffentlichten Notiz theilten wir mit, dass das aus Cinchonin erhaltene Lepidin bei der Oxydation in dieselbe Tricarbopyridinsäure übergeht, welche von uns durch direkte Oxydation der Chinaalkaloïde gewonnen wurde[2]).

Als Zwischenprodukt beobachteten wir dabei die Bildung einer Methylpyridindicarbonsäure; wir haben diese Säure sowie ihre Zersetzungsprodukte jetzt näher untersucht und theilen im Folgenden die darüber bis jetzt gesammelten Erfahrungen mit.

Diese Säure, welcher wir vorläufig den Namen Methylchinolinsäure beilegen, krystallisirt in Tafeln, zuweilen auch in Prismen; sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Benzol, Alkohol und Aether ist sie sehr schwer löslich. Eisenvitriollösung bringt in der wässerigen Säurelösung eine gelbe Färbung hervor; essigsaures Baryum und essigsaures Blei erzeugen in derselben weisse, flockige Niederschläge, essigsaures Kupfer giebt ein hellblaues Präcipitat.

Das neutrale Silbersalz ist sehr charakteristisch; es wird aus der wässrigen Lösung der Säure durch salpetersaures Silber anfangs als Gallerte niedergeschlagen, welche sich in der Flüssigkeit bald in ein krystallinisches Pulver umsetzt. Seine Zusammensetzung ist $C_8H_5NO_4Ag_2 + H_2O$; es verliert das Krystallwasser bei 120—125°.

Wir erhielten zwei saure Kaliumsalze, das eine mit zwei, das andere mit drei Molekülen Wasser. Das letztere, $C_8H_6NO_4K + 3H_2O$, krystallisirt aus, wenn man die zur Hälfte mit Kali neutralisirte Säurelösung neben Schwefelsäure stellt; die Krystalle gleichen dem Kalisalpeter. Von dem Krystallwasser entweichen zwei Moleküle bei 115—120°, das dritte bei 170°. — Aus der Mutterlauge dieses Salzes wird das andere, das nach der Formel $C_8H_6NO_4K + 2H_2O$ zusammengesetzt ist, durch Zusatz von Alkohol und Aether in Nadeln gefällt. Das Krystallwasser wird bei 115—120° ausgetrieben.

Erhitzt man die Methylchinolinsäure im Capillarrohr, so zersetzt sie sich zwischen 180—185° unter Aufschäumen und Braunfärbung; sie verliert Kohlensäure und geht in eine Methylpyridinmonocarbonsäure über. Diese Zersetzung findet, wenn auch langsamer, schon bei niedrigerer Temperatur statt; behufs Darstellung der Monocarbonsäure fanden wir ein mehrstündiges Erhitzen der Methylchinolinsäure auf 160—170° am Zweckmässigsten. Dem braunschwarz gefärbten

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1689.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 204, 84.

Reaktionsprodukt wird die neue Säure durch Lösen in heissem Wasser und Filtration von ausgeschiedener Kohle entzogen; nach starkem Einengen und Zusatz von Alkohol krystallisirt die Methylpyridincarbonsäure in Nadeln, welche bei 209—210° schmelzen. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas weniger löslich, auch Alkohol nimmt sie leicht auf, besonders beim Erwärmen. Aus der mit salpetersaurem Silber versetzten wässrigen Säurelösung schiessen beim Stehen kleine Krystalle an; auch essigsaures Kupfer bringt in der Säurelösung einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Diese Methylpyridinmonocarbonsäure wird in kochender alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat weiter oxydirt. Das Oxydationsprodukt ist der Analyse zufolge eine Pyridindicarbonsäure; diese krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 250° unter Gasentwickelung, während essigsaures Kupfer in ihrer wässrigen Lösung beim Erwärmen einen Niederschlag erzeugt, der sich beim Erkalten wieder löst. Die Säure ist mithin Cinchomeronsäure[1]).

Die Methylchinolinsäure wurde auch von Königs[2]) bei der Oxydation von Lepidin erhalten; seine Angaben stimmen mit den unsrigen überein. Ob die von Wischnegradsky[3]) bei der Oxydation von Collidin erhaltene Methylpyridindicarbonsäure ebenfalls mit derselben identisch ist, müssen weitere Versuche entscheiden; wir möchten uns dieselben vorbehalten. Die von Böttinger[4]) beschriebene Methylpyridindicarbonsäure und die daraus entstehende Methylmonocarbonsäure sind von den hier beschriebenen verschieden.

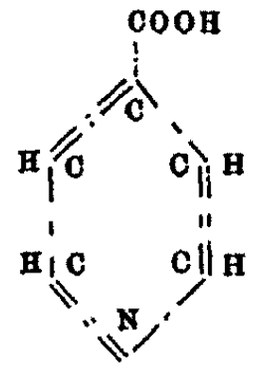
Vor Kurzem hat Skraup[5]) auf Grund theoretischer Betrachtungen und unter Zugrundelegung der Körner'schen Pyridinformel der Cinchomeronsäure die Stellung 1, 3, 4 angewiesen (N = 1). Es lässt sich aber leicht zeigen, dass dieses, den vorliegenden Angaben zufolge, nicht der Fall sein kann, dass vielmehr in dieser Säure die beiden Carboxylgruppen zu dem Stickstoff die Stellen 2 und 5 einnehmen müssen, vorausgesetzt, dass man die Chinolinsäure[6]) als 1, 2, 3 zusammengesetzt annimmt.

Es sind jetzt nämlich drei Pyridindicarbonsäuren bekannt, welche beim Erhitzen in γ-Pyridincarbonsäure übergehen, nämlich die Cinchomeronsäure[7]), die Lutidinsäure[8]) und die Pyridindicarbonsäure von

---

[1]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 204, 106.
[2]) Diese Berichte XIII, 912, XIV, 103.
[3]) Diese Berichte XII, 1506.
[4]) Diese Berichte XIII, 2032, XIV, 67.
[5]) Monatshefte f. Chem. I, 800.
[6]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 204, 117.
[7]) Ann. Chem. Pharm. 204, 118.
[8]) Weidel und Herzig, Monatshefte f. Chem. I, 28.

Böttinger[1]). Man hat gleichfalls drei Dicarbonsäuren, welche in der Hitze Nicotinsäure geben, nämlich die Cinchomeronsäure[2]), die Chinolinsäure[3]) und die Isocinchomeronsäure[4]).



Nun ist die 1, 4 Pyridinmonocarbonsäure dadurch charakterisirt, dass sich von ihr nur zwei Dicarbonsäuren ableiten; es kann mithin weder die γ-Pyridincarbonsäure noch die Nicotinsäure die 1, 4 Stellung besitzen, welche vielmehr der Picolinsäure zugeschrieben werden muss.

Welche der beiden übrigen Stellungen 1, 2 und 1, 3 der γ-Pyridincarbonsäure und welche der Nicotinsäure zukommt, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden; nimmt man aber für die Chinolinsäure die Stellung 1, 2, 3 an, so muss nothwendigerweise der Cinchomeronsäure die Stellung 1, 2, 5 zukommen, da sie beim Schmelzen ein Gemisch von γ-Pyridincarbonsäure und Nicotinsäure liefert.

Die Methylchinolinsäure und die aus derselben bei der Oxydation entstehende Tricarbopyridinsäure sind alsdann 1, 2, 3, 5 oder 1, 2, 5, 6 = 1, 2, 3, 6.

---

130. Oscar Doebner: Bildungsweise aromatischer Ketonsäuren.

Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXLVII. Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Januar vom Verfasser.]

(Eingegangen am 18. März.)

Versuche, deren Ergebnisse ich bereits früher der Gesellschaft mittheilte[5]), hatten gezeigt, mit welcher Leichtigkeit der Eintritt der Benzoylgruppe in den aromatischen Kern von Phenolen sowohl wie Anilin sich vollzieht, wenn bei Gegenwart von Chlormetallen Benzoylchlorid mit den Säureäthern der Phenole und des Anilins, am besten mit Phtalanil in Wechselwirkung tritt. Die Thatsache, dass Substanzen von so verschiedenem chemischen Charakter wie Phenole und

---

[1]) Diese Berichte XIV, 67.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 204, 117.
[3]) Diese Berichte XIII, 61.
[4]) Weidel und Herzig, Monatshefte f. Chem. I, 16.
[5]) Diese Berichte X, 1968 etc.; ib. XIII, 1011.

Amine unter gleichen Bedingungen diese Substitution von Wasserstoff durch die Benzoylgruppe gestatten, führte zu Versuchen, diese Methode der Benzoylirung auch auf andere Benzolabkömmlinge auszudehnen. Es waren in erster Linie die Carboxylderivate des Benzols, deren Verhalten in dieser Richtung zu untersuchen von Interesse schien. Als der Repräsentant der aromatischen Säuren wurde demnach zunächst die Benzoësäure zum Object des Versuchs gewählt. Benzoësäureanhydrid wurde mit Benzoylchlorid und Chlorzink behandelt in der Erwartung, eine Benzoylbenzoësäure zu erhalten. Diese Voraussetzung wurde in der That durch das Experiment bestätigt.

Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5CO.C_6H_4COOH$.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man in folgender Weise: Ein Molekül Benzoësäureanhydrid wird mit zwei Molekülen Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben gemischt und im Paraffinbad auf 180—200° erhitzt; beide Substanzen wirken an sich auf einander nicht ein, durch Zusatz einer kleinen Menge von Chlorzink, welche von Zeit zu Zeit erneuert wird, wird eine continuirliche Chlorwasserstoffentwickelung veranlasst. Bei Anwendung von 30 g Benzoësäureanhydrid war dieselbe nach etwa 8 Stunden beendigt, indem Chlorzink keine weitere Salzsäurebildung hervorrief. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt enthält neben unverändertem Benzoësäureanhydrid das Anhydrid einer benzoylirten Benzoësäure. Eine Trennung dieses Gemenges durch Krystallisation erwies sich als nicht gut ausführbar. Es wurde daher die durch Erwärmen verflüssigte Masse in einen grossen Ueberschuss heissen Wassers eingegossen, um die Anhydride sowie unzersetztes Benzoylchlorid in die Säuren zu verwandeln. Durch einen lebhaften Wasserdampfstrom wird sodann die Benzoësäure entfernt. Die Benzoylbenzoësäure bleibt gemengt mit einer harzartigen Materie zurück und krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim Erkalten. Da sie auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so ist es erforderlich, das Rohprodukt wiederholt mit heissem Wasser auszukochen, wobei schliesslich das Harz zurückbleibt. Durch Eindampfen des wässerigen Auszugs und mehrmaliges Krystallisiren aus Wasser mit wenig Alkohol erhält man die Säure im Zustand der Reinheit, in kleinen, farblosen Blättchen, die bei 160° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Versuch		Theorie	
C	74.15 pCt.	C_{14}	168	74.33 pCt.
H	4.19 -	H_{10}	10	4.42 -
O	— -	O_3	48	21.25 -
			226	100.00 pCt.

Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem, weit leichter in heissem Wasser; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol.

Die Salze, welche die Säure mit Alkalien und alkalischen Erden bildet, sind ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz als amorphen weissen Niederschlag. Die Analyse des Silbersalzes, welches frei von Krystallwasser ist, führte zur Formel $C_{14}H_9O_3Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.43	32.42 pCt.

Die Zusammensetzung der Säure als Benzoylbenzoësäure ist hierdurch ausser Zweifel gestellt. Die Eigenschaften der Säure sind nicht besonders charakteristisch. Mit Natronkalk erhitzt spaltet sie sich in Benzol und Kohlensäure. Durch Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat wurde Benzoësäure erhalten.

Ein Vergleich dieser Eigenschaften der Säure mit denen der beiden schon bekannten Benzoylbenzoësäuren zeigt, dass sie von beiden verschieden ist. Nach den vorliegenden Untersuchungen sind bis jetzt zwei Benzoylbenzoësäuren, die Ortho- und die Paraverbindung, mit Sicherheit nachgewiesen. Sie wurden einerseits durch Oxydation der entsprechenden Benzyltoluole $C_6H_5CH_2.C_6H_4CH_3$, andererseits durch Oxydation der Tolylphenylketone $C_6H_5CO.C_6H_4CH_3$ erhalten.

Zincke[1]) stellte die bei 194—195° schmelzende Parabenzoylbenzoësäure zuerst dar durch Oxydation des Parabenzyltoluols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Später erhielten Kollarits und Merz[2]) dieselbe Säure, indem sie das bei 56½—57° schmelzende Paratolylphenylketon mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirten.

Die Orthobenzoylbenzoësäure, welche wasserhaltig bei 85—87°, wasserfrei bei 127—128° schmilzt, wurde von Plascuda und Zincke[3]) aus Orthobenzyltoluol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnen, ferner von Behr und van Dorp[4]) aus dem flüssigen Orthotolylphenylketon mittelst desselben oxydirenden Agens. Die Orthobenzoylbenzoësäure ist, wie die beiden letzteren Forscher[5]) nachwiesen, durch ihren leichten Uebergang in Anthrachinon charakterisirt.

Die von mir aus der Benzoësäure direkt dargestellte Benzoylbenzoësäure liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid ebenso

---

[1]) Zincke, diese Berichte IV, 510; Ann. Chem. 161, 98.
[2]) Kollarits und Merz, diese Berichte VI, 589.
[3]) Plascuda und Zincke, diese Berichte VI, 907.
[4]) Behr und van Dorp, diese Berichte VII, 17.
[5]) Behr und van Dorp, diese Berichte VII, 578.

wie die isomere Paraverbindung kein Anthrachinon. In ihr liegt offenbar die dritte bis jetzt noch nicht bekannte Modifikation, die Metabenzoylbenzoësäure, vor. Mit welcher dieser drei Säuren die von Barth[1]) beim Schmelzen der Benzoësäure mit Kalihydrat beobachtete, aber nicht näher untersuchte Säure identisch ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Metabenzoylbenzoësäure deutet darauf hin, dass der Eintritt der Benzoylgruppe in den Kern der Benzoësäure weniger glatt erfolgt, als es beim Phenol und Anilin der Fall ist. Jedenfalls aber ergiebt sich aus den vorliegenden Versuchen das Resultat, dass die Methode der Benzoylirung unter gewissen Bedingungen sich ohne Schwierigkeit auf die drei Hauptgruppen von Benzolderivaten, auf die Hydroxyl-, die Amido- und die Carboxylverbindungen, ungeachtet ihrer ganz verschiedenen chemischen Natur anwenden lässt. Die Methode erinnert durch die Allgemeinheit ihrer Anwendbarkeit demnach an den Process der Substitution des Wasserstoffs im aromatischen Kern durch die Halogene. Diese Analogie tritt insofern noch besonders hervor, als auch bezüglich der Stellung, welche die Benzoylgruppe einerseits, die Halogene andrerseits gegenüber der im Benzolkern schon vorhandenen substituirenden Atomgruppe einnehmen, eine gewisse gesetzmässige Beziehung vorhanden zu sein scheint. Die Halogene treten bei ihrer Einwirkung auf Phenol sowohl wie auf Anilin vorzugsweise bekanntlich in die Parastellung gegenüber der Hydroxyl- resp. Amidogruppe; in geringer Menge bildet sich nebenbei die Orthoverbindung. Auf Benzoësäure wirkend, nehmen die Halogene dagegen die Metastellung gegenüber der Carboxylgruppe ein.

Das aus Phenol und Benzoylchlorid entstehende Benzophenol, $C_6H_5CO.C_6H_4OH$, ist, wie sich aus seinem Uebergang in Paraoxybenzoësäure[2]) ergiebt, der Parareihe angehörig. Das aus Anilin mittelst Benzoylchlorid gewonnene Benzoanilin, $C_6H_5CO.C_6H_4NH_2$, geht bei Behandlung mit salpetriger Säure nach Versuchen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Weiss anstellte, glatt in jenes Benzophenol über, ist demnach ebenfalls eine Paraverbindung. Die Benzoylgruppe tritt demnach bei beiden Reaktionen, ebenso wie die Halogene in die Parastellung, Orthoverbindungen wurden hier nicht beobachtet. Im Molekül der Benzoësäure dagegen nimmt, wie oben gezeigt wurde, die Benzoylgruppe, wie die Halogene, die Metastellung ein.

Die Methode, welche zur Bildung der Benzoylbenzoësäure führt, gestattet eine Variation nach zwei verschiedenen Richtungen, da einerseits statt des Anhydrids der Benzoësäure die Anhydride anderer

[1]) Barth, Ann. Chem. 164, 188.
[2]) Döbner und Stackmann, diese Berichte X, 1971.

Säuren, andererseits statt des Benzoylchlorids andere Säurechloride verwandt werden können. Die Richtung weiterer auf diesem Verfahren beruhender Versuche zur Synthese aromatischer Ketonsäuren ist demnach bestimmt vorgezeichnet.

Nachschrift. Zur Geschichte der Benzoylbenzoësäuren ist als Ergänzung meiner obigen Mittheilung hinzuzufügen, dass in neuester Zeit die Orthobenzoylbenzoësäure von Friedel und Crafts (Compt. rend. 86, 1368) aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid, die Metabenzoylbenzoësäure nach demselben Verfahren aus Isophtalsäurechlorid von Ador (diese Berichte XIII, 320) erhalten wurde. Die Eigenschaften der letzteren stimmen mit denjenigen der von mir auf anderem Wege dargestellten Säure überein.

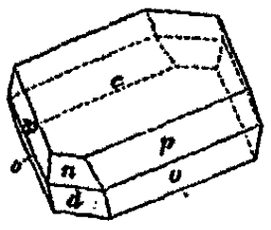
131. Heinrich Kiliani: Ueber lactonsauren Kalk.

(Eingegangen am 19. März.)

Aus der Lactonsäure, welche bei der Oxydation von Lactose durch Silberoxyd[1]) entstanden war, habe ich auch noch das Calciumsalz dargestellt und erhielt dasselbe beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen, deren Zusammensetzung ich in Uebereinstimmung mit Barth und Hlasiwetz[2]) der Formel $(C_6H_9O_6)_2Ca + 7H_2O$ entsprechend fand.

Das Salz verliert beim Erhitzen auf 100° 4 Moleküle Wasser (Gef. 13.45 pCt., Ber. 13.84 pCt. H_2O). In dem bei 100° getrockneten Salze wurden gefunden 9.01 pCt. Ca (Ber. 8.92 pCt. Ca).

Hr. Prof. R. Haushofer hatte die Güte, die Krystalle zu messen und theilte mir hierüber folgendes mit:



Klinorhombisch.

$a:b:c = 1.7663:1:2.0033$, $\beta = 76°35$.

Dünn tafelförmige, gewöhnlich zu Rosetten angehäufte Krystalle der Combination:

$oP(=o)$, $\infty P(=p)$, $P(=o)$, $\overline{P}\infty(=d)$, $\frac{3}{2}\overline{P}\infty(=n)$.

Ebene der optischen Axen rechtwinklig zur Symmetrieebene; die erste Mittellinie nahezu senkrecht auf c; durch dünne Blättchen im convergenten polarisirten Licht auf c die Interferenzbilder beider Axen sichtbar, Axenwinkel klein; Dispersion wegen Unvollkommenheit der Erscheinung nicht zu beobachten.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2807.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 122, 101.

Winkeltabelle:

	Gemessen	Berechnet
$o:o$	$= 63^0 16'$*	—
$o:o$	$= 78^0 0'$*	—
$o:p$	$= 96^0 42'$*	—
$p:p$	$=$ —	$60^0 24'$
$o:d$	$= 45^0 0'$	$44^0 22'$
$o:n$	$= 69^0 20'$	$69^0 55'$

Die aus Milchzucker nach der von mir angegebenen Methode dargestellte Lactonsäure lieferte ein Kalksalz von gleicher Form und Zusammensetzung.

München, den 17. März 1881.

---

132. P. Spica: Ueber Cymolsulfosäuren.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 19. März.)

In einer ersten Mittheilung über denselben Gegenstand[1]) gab ich an, dass ich ein zweites cymolsulfosaures Baryumsalz erhalten habe, indem ich bei der Darstellung des normalen sulfosauren Baryumsalzes eine Mischung gewöhnlicher Schwefelsäure und Nordhäuser Schwefelsäure auf das Kohlenhydrat einwirken liess. Ebendaselbst gab ich auch die Formel des zweiten Sulfonsalzes an, jedoch nur, um die Formel anzudeuten, zu welcher einige meiner Analysen führten: im übrigen liess die Umwandlung dieses Sulfonsalzes in Sulfamid klar darauf schliessen, dass dasselbe nicht eine einheitliche Verbindung sei, sondern ein Gemisch.

Da die Quantität der erhaltenen Produkte im Verhältniss zur angewandten Menge Cymols nur klein war, so war dies — angenommen auch dass sich (wie es in der That scheint) ein wenig des wahren zweiten Cymolsulfonsalzes in jenem Gemisch befand — gewiss nicht der beste Weg, um diesen Körper zu studiren, und ich schlug daher eine neue Richtung ein, die mich auch zu den Resultaten führte, welche ich von der Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins auf das Cymol erwartete.

Wenn man gleiche Gewichtstheile von Cymol (Siedep. 178—179°) und Schwefelsäuremonochlorhydrin auf einander wirken lässt und dann eine halbe Stunde im Wasserbad erwärmt, verwandelt sich das gesammte Cymol in wasserlösliche Sulfonsäuren. Neutralisirt man

---

[1]) Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, lettere ed arti Vol. VI, Serie V, 1880.

mit kohlensaurem Baryum, und lässt die Salzlösung fraktionsweise krystallisiren, so findet man bei Prüfung der verschiedenen Fraktionen, dass sich nicht nur das bisher beschriebene Baryumsulfonsalz bildet, sondern ein Gemisch von Verbindungen, die sich am Besten (besser als durch Wasser) durch Alkohol von 98 pCt. trennen lassen. Man erhält dabei einen Theil (A), welcher sehr wenig löslich ist, auch in siedendem Alkohol, einem zweiten (B), der in siedendem Alkohol sich merklich löst, und eine dritte Portion (C), welche sich im Wasser und Alkohol leicht löst, seifig bleibt, und erst nach zwei Monaten zerreiblich wird.

Portion (A). Die Substanz (A) besteht aus einem Baryumsulfonsalz mit der Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$. Dieses Sulfonsalz, das der ächten zweiten Cymolsulfonsäure entspricht, krystallisirt in weissen, opaken Schüppchen, die unter dem Mikroskop aus zugespitzten Täfelchen zusammengesetzt erscheinen, die sich strahlig gruppirt haben. Es ist dies, nach meiner Meinung, das Salz, von welchem Prof. Paternò[1]) gesprochen hat. Es löst sich in Wasser im Verhältniss von 0.468 (bei 12.5°) bis 0.467 (bei 16°) trocknen Salzes in 100 Theilen Wasser, und scheint auch übersättigte Lösungen mit der doppelten Menge Salzes geben zu können.

Das Bleisalz, welches diesem Baryumsulfosalz entspricht, präsentirt sich in kleinen, weissen, opaken Schüppchen, die sich stets als Incrustationen an der Oberfläche der Lösungen bilden, seien diese concentrirt oder verdünnt. Es hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O$, wie das normale Bleisulfonsalz, verliert jedoch, im Gegensatz zu diesem, nur 1½—2 Moleküle Wasser bei der Erhitzung bis zu 190°, und erst bei dieser Temperatur beginnt es sich zu zersetzen. (Das normale Bleisalz verliert, nach den Angaben der verschiedenen Autoren, die es untersucht haben, alles Wasser schon bei 100—130° und zersetzt sich leicht.) Es löst sich in Wasser im Verhältniss von 1.5 (bei 11°) bis 1.76 (bei 16°) trocknen Salzes in 100 Th. Wasser (das normale Bleisalz löst sich zu 1.4 Th., bei 13°, auf 100 Th. Wasser). Führt man das Bleisalz in ein Baryumsalz zurück, so bildet sich wieder genau das oben beschriebene Baryumsalz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$.

Das entsprechende Natriumsalz krystallisirt in schönen, grossen, glänzenden und durchscheinenden Schuppen, die, auf 190° erwärmt, 6.96 pCt. Wasser verlieren (bei dieser Temperatur beginnt es sich zu zesetzen). Es würde also einem Salze mit der Formel $C_{10}H_{13}SO_3Na + H_2O$ entsprechen, welches 7.08 pCt. Wasser erfordert. (Das normale Natriumsalz ist $C_{10}H_{13}SO_3Na + 3H_2O$).

---

[1]) Gazz. chim. It. t. IV, 115.

Die neue Cymolsulfonsäure, $C_6H_3.\overset{(1)}{C}H_3.\overset{(3)}{S}O_3H.\overset{(4)}{C}_3H_7$, welche den oben beschriebenen Salzen entspricht, stellt man aus dem Bleisalze dar. Wenn man seine Lösung auf dem Wasserbad verdampft, und den dicken, syrupähnlichen Rückstand in einem Trockenkasten mit Chlorcalcium lässt, so erhält man die Säure in schönen, langen, strahligen Prismen von weisser Farbe, zerfliesslich, und bei 86—87° (uncorr.) schmelzbar. Mit Alkohol-Ammoniak giebt dieselbe das entsprechende Sulfamid, welches bei 73.5—74° (uncorr.) schmilzt und in weissen, opaken, isolirten Nadeln, oder in grossen, transparenten, fächerförmigen Platten krystallisirt. Die Analyse ergab C 56.67 pCt., H 7.38 pCt. Die Formel $C_{10}H_{13}SO_2.NH_2$ würde C 56.33 pCt., H 7.04 pCt. erfordern.

Portion (B). Die Portion B wird von dem normalen Baryumsulfonsalze $(C_{10}H_{13}SO_2)_2Ba + 3H_2O$ gebildet. Dies Salz bot in nur einem Falle das Phänomen, in dicken, zu gelblichen Rosetten zusammengehäuften Schuppen zu krystallisiren, die 3 Moleküle Krystallwasser enthielten, aber eine höhere Löslichkeit (5 Theile trocknen Salzes in 100 Theilen Wasser bei 16.5°) zeigten, als das in leichten, perlmutterähnlichen Blättchen krystallisirte Salz (2.5 Theile trocknen Salzes in 100 Theilen Wasser bei 12.5°). Diese grössere Löslichkeit nahm allmählich mit der Umkrystallisation aus Wasser ab und scheint Uebersättigungserscheinungen zuzuschreiben zu sein.

Das Bleisalz zeigte die Eigenschaften des bisher als „normal" beschriebenen, und die von ihm erhaltene Cymolsulfonsäure krystallisirt in der Weise, wie Jacobsen schildert, schmilzt aber nicht, wie Fittica angiebt, oberhalb 270°, unter Zersetzung (diese Ber. VII, 1357, 1528), sondern schon bei 50—51°.

Portion (C). Die Analysen dieser Portion, welche ich anführte, nachdem sie (in zwei Monaten) zerreiblich geworden waren, haben mir Resultate ergeben, welche keiner denkbaren Formel entsprechen. Die Beziehungen zwischen den Atomzahlen, die aus der Analyse hervorgehen, sind für Ba, S, C, O und H ausgedrückt durch die Zahlen 3, 5, 50, 28, 84, und aus der Umbildung dieser Portionen C in Sulfamid geht hervor, dass dieselben ein Gemisch von normalem cymolschwefelsauren Baryum (mit $3H_2O$), von dem isomeren Salz mit nur einem Molekül Wasser und von geringen Mengen andrer Baryumsalze sind, welche wahrscheinlich mit Cymoldisulfonsäure gebildet sind.

Auf Grund der Verbindungen, die man durch die Umwandlung der Portionen C in Sulfamid erhält, glaube ich sicher zu sein, dass diese Portionen C gleiche Mischungen des Salzes seien, das von mir und Claus studirt worden ist.

Die Resultate meiner Analysen und ein ausführlicher Bericht über

meine Experimente werden binnen Kurzem in den „Atti del R. Istituto Veneto“ und in der „Gazetta chimica italiana“ erscheinen.

Die Schlussfolgerungen, zu denen ich gelangte, sind die folgenden:

1) das Cymol erzeugt bei Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins vorzüglich seine beiden Sulfonsäuren, im Verhältniss von

$$C_6H_3 . \overset{(1)}{C}H_3 . \overset{(4)}{C_3}H_7 . \overset{(3)}{S}O_3H : C_6H_3 . \overset{(1)}{C}H_3 . \overset{(4)}{C_3}H_7 . \overset{(2)}{S}O_3H = 1 : 5.5—6.$$

2) Die zweite Cymolsulfonsäure entspricht dem Baryumsalze, welches H. Paternò in geringer Menge bei Einwirkung von 5 Theilen Cymol auf eine Mischung von 4 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure und 4 Theilen Nordhäuser Schwefelsäure erhalten hat (Gazz. chim. t. IV, p. 115).

3) Das Baryumsulfonsalz, welches zuerst von Paternò und mir (Gazz. chim. it. t. IX, 399 [1879]), und dann von mir allein (Gazz. chim. t. IX, 444 [1879]; e t. X, 254 [1880]) erwähnt wurde und von dem auch Claus (diese Berichte XIV, 901, 2044) spricht, ist nicht eine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch.

Es ist natürlich, dass ich daher in keinerlei Prioritätsstreit mehr bezüglich des Salzes eingehe, von dem Claus spricht, da dasselbe nicht das zweite Cymolsulfonsalz ist: wenn ich es jedoch thun wollte, so würde ich, anstatt unerfreuliche Polemik anzuknüpfen, Hrn. Prof. Claus überlassen, unparteiisch nach der Lektüre meiner Original-Arbeiten zu urtheilen, welche ich ihm unterdessen gesandt habe.

Zum Schluss bemerke ich, dass, nach der Darstellung der zweiten möglichen Cymolsulfonsäure, nichts weiter nöthig ist, als die Ueberführung derselben in Phenol, um die Synthese des natürlichen Thymols zu erzielen, oder um zu entscheiden (für den Fall, dass ein vom Thymol verschiedenes Phenol resultirte), ob das natürliche Thymol eine Isopropylverbindung ist. — Um diese Umwandlung auszuführen und um eine ausführliche und genaue vergleichende Prüfung des erhaltenen Phenols mit dem natürlichen Thymol anzustellen, bedarf man grosser Mengen Cymols und augenblicklich finde ich mich nicht in der Lage, mir dieselben zu besorgen. Vielleicht nehme ich später diese Studien wieder auf.

Die Untersuchungen habe ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Paternò zu Palermo in den letzten Herbstferien begonnen und im Laboratorium des Hrn. Prof. Filippuzzi zu Padua beendet. Ich ergreife diese Gelegenheit, um den beiden genannten Herren meinen tiefgefühlten Dank für ihr freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Padua, 1. März 1881.

133. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von aromatischen Oxysäuren auf Phenole.

(Eingegangen am 19. März.)

Es kommen in der Natur eine Anzahl Pflanzenstoffe vor, welche die gemeinschaftliche Eigenschaft haben durch Einwirkung von Alkalien in aromatische Oxysäuren und Phenole zu verfallen. Auf synthetischem Wege ist bisher nur eine Verbindung solcher Art dargestellt worden, das von Liebermann[1]) und Staedel und Gail[2]) entdeckte Paradioxybenzophenon. Es ist kaum zu bezweifeln, dass etliche von den Pflanzenstoffen mehratomige hydroxylirte Benzophenone, oder einfache Derivate derselben sind; und eine Methode, die die Bildung von Oxyketonen aus Oxysäuren und Phenolen ermöglicht, stellt die Synthese von einigen der natürlichen Verbindungen in nahe Aussicht. Durch die Einwirkung von Oxysäuren bei hoher Temperatur, oder in Gegenwart von wasserziehenden Mitteln auf Phenole habe ich ein Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyketonen gefunden. Das mir eben zur Hand kommende Heft des Journals für praktische Chemie enthält eine Mittheilung von Herrn Nencki und Sieber[3]) über die Verbindungen von Fettsäuren mit Phenolen, welche mich veranlasst, einen Theil meiner Arbeit zu veröffentlichen.

Ein Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Zinnchlorid in gleichen Gewichtstheilen im Oelbad auf 115—120° erhitzt, bildet anfangs eine klare, farblose Schmelze, die aber alsbald eine röthlich gelbe Farbe annimmt. Nach einigen Stunden bemerkt man die Ausscheidung von einer rothgelben, krystallinischen Verbindung. Das Erhitzen wird fortgesetzt, so lange die Ausscheidung an Menge zunimmt, eine Operation, die bei Anwendung von 50 g Phenol etwa 20 Stunden in Anspruch nimmt. Die Schmelze wurde mit lauwarmem Wasser extrahirt und das unlösliche, beim längeren Stehen krystallisirende Oel eine halbe Stunde mit einer Lösung von Natriumcarbonat im Ueberschuss ausgekocht. Die alkalische Lösung wurde filtrirt, und ein rascher Strom Kohlensäure durch das kalte Filtrat geleitet. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde in wässrigem Natriumhydrat gelöst und abermals mittelst Kohlensäure gefällt. Man erhält auf diese Weise ein zu den meisten Versuchen genügend reines Präparat (Schmelzp. 137°). Zur Analyse wurde es noch zweimal aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

---

[1]) Diese Berichte VI, 951; XI, 1484.
[2]) Diese Berichte XI, 746.
[3]) Band 28, (N.-F.) 147.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$	Gefunden
C	72.89	72.91 pCt.
H	4.67	4.88 -

Der Körper krystallisirt aus Weingeist in kleinen, aus heissem Wasser bei langsamem Erkalten in grossen, glänzenden, blassgelben Blättern. Aus Benzol erhält man ihn als Pyramide mit gerade angesetzten Endflächen. Er ist in kaltem Wasser fast, in heissem nur spärlich löslich, in Benzol und Alkohol in der Hitze leicht löslich. Von wässrigen Alkalien wird er in der Kälte zu einer gelben Lösung aufgenommen; Kohlensäure fällt daraus die ursprüngliche Substanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 143—144° (uncorr.). Mit Zinnchlorid verbindet er sich zu hellgelben Nadeln; wahrscheinlich die Verbindung, die bei der Darstellung der Substanz aus der Schmelze sich ausscheidet.

Mit 3 Molekülen Essigsäureanhydrid und 1 Th. geschmolzenen Natriumacetats auf dem Wasserbad erhitzt, entsteht ein zweifach acetylirtes Derivat. Dieses bildet weisse Nadeln oder Prismen, die bei 87—88° schmelzen. Sie sind in heissem Alkohol leicht, in heissem Wasser mässig schwer löslich. Concentrirte kochende Kalilauge nimmt sie allmälig mit gelber Farbe auf, unter Regeneration der ursprünglichen Substanz. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Verbindung ergab Zahlen, die der Formel $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$ entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
C	68.47	68.71 pCt.
H	4.69	4.98 -

Ueber die Entstehung der Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ kann man sich leicht Rechenschaft geben. Sie wird aus einem Molekül Salicylsäure und einem Molekül Phenol durch Verlust von einem Molekül Wasser gebildet und ist, nach Zusammensetzung und Eigenschaften, als ein zweifach hydroxylirtes Benzophenol aufzufassen:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + C_6H_5OH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO\end{matrix} - C_6H_4OH + H_2O.$$

Man kann sie, zur Unterscheidung von dem Paradioxybenzophenon, Salicylphenol nennen.

Entsprechend dieser Constitution wird der Körper durch nascirenden Wasserstoff in ein Dioxybenzohydrol überführt. Man reducirt in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, bis die Lösung farblos wird, filtrirt und leitet durch das Filtrat Kohlensäure, bis alles gefällt wird. Da es nicht gelang den Niederschlag aus irgend einem Lösungsmittel zu krystallisiren, wurde er zur weiteren Reinigung in Kalilauge gelöst, abermals mittelst Kohlensäure gefällt, filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet:

	Berechnet für $C_6H_4OHCHOH = C_6H_4OH$	Gefunden
C	72.22	71.98 pCt.
H	5.55	5.44 -

Er stellt einen weissen, amorphen Körper dar, der beim Reiben stark elektrisch wird. In kaltem Wasser unlöslich, löst er sich in heissem Alkohol leicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 160—165° unter Zersetzung.

Zur Darstellung eines Oxyketons aus Salicylsäure und Resorcin ist die Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels nicht nothwendig. Man erhitzt gleiche Gewichtstheile dieser Substanzen fünfzehn Stunden im Oelbad auf 195—200°. Die braune, geschmolzene Masse wurde in kaltes Wasser gegossen und der Niederschlag mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung ausgezogen, wobei eine braune Substanz und unveränderte Salicylsäure in Lösung gehen. Die vollständige Reinigung des Rückstandes bot Schwierigkeiten. Am vortheilhaftesten wurde er in heissem Alkohol gelöst und Wasser zugefügt, bis Trübung eintrat. Beim langsamen Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus der Lösung ab. Dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt, und die Krystalle zuletzt einmal aus kochendem Petroleumäther, zu dem man wenig Chloroform hinzugesetzt hatte, umkrystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4$	Gefunden
C	67.82	67.79 pCt.
H	4.35	4.59 -

Aus Weingeist erhält man den neuen Körper als glänzende, blassgelbe Blätter; aus Petroleumäther dagegen als matte, blassgelbe, astförmige Krystallgruppen. Er ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich; in heissem Wasser und Alkohol und Benzol leicht löslich. Von wässrigem Kaliumhydrat wird er in der Kälte mit gelber Farbe aufgenommen. Von verdünnten Lösungen, kohlensauren Alkalien wird er in der Kälte nicht gelöst, beim Erhitzen löst er sich allmälig darin auf und wird wieder aus der Lösung durch Kohlensäure gefällt. Die Krystalle schmelzen bei 133 — 134° und erstarren bei 116 — 117°. Dieser Körper lässt sich als ein dreifach hydroxylirtes Benzophenon auffassen.

$$C_6H_4{<}^{OH}_{COOH} + C_6H_4(OH_2) = C_6H_4{<}^{OH}_{CO\text{---}C_6H_3OH} + H_2O.$$

Ihr niedriger Schmelzpunkt scheint aber stets auf das Hydrat eines Oxybenzophenonoxyds hinzudeuten. Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf den Körper ein, es ist aber bisher nicht gelungen das Reaktionsprodukt im festen Zustande zu erhalten.

Ich habe versucht, durch Einwirkung von Oxysalicylsäure auf Hydrochinon das Euxanthon synthetisch darzustellen. Es ist mir auch gelungen, diesen oder einen ihm sehr ähnlichen Körper zu erhalten.

Buffalo, V. S. Amerika, 2. März 1881.

134. A. W. Hofmann: Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXLVIII; vorgetragen vom Verfasser.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte [1]) habe ich an das Ergebniss früherer Beobachtungen erinnert, nach welchen sich die Spaltung der Ammoniumbasen unter dem Einfluss der Wärme mit Vorliebe in der Weise vollzieht, dass die in denselben enthaltenen Methylgruppen in die gebildeten tertiären Basen übergehen, während irgend eine andere Alkylgruppe in Form eines Kohlenwasserstoffes austritt. Diese Beobachtungen beziehen sich allerdings zunächst nur auf solche Basen, in denen neben Methylgruppen noch andere aliphatische Gruppen vorhanden sind. Bei der Zerlegung von Ammoniumbasen, in welchen, neben einer aromatischen, nur Methylgruppen enthalten sind, erscheint erstere in der tertiären Base, während sich Methylalkohol abspaltet. So zerfällt das Trimethylphenylammoniumhydroxyd, wie ich erst neuerdings noch durch besondere Versuche festgestellt habe, bei der Destillation in Dimethylanilin und Methylalkohol. Allein die Wahrnehmung selbst dieser beschränkten Regelmässigkeit schien für die Erforschung von Aminen zweifelhaft gebliebener Constitution einen neuen Weg anzudeuten. In der That ist es denn auch auf diesem Wege bereits gelungen, für die Auffassung einiger solcher Amine neue Gesichtspunkte zu gewinnen. Es sei mir heute gestattet, einige bereits flüchtig angedeutete Ergebnisse näher darzulegen.

I. Piperidin.

In seiner ausgezeichneten Arbeit über diese Base hat Cahours [2]) auch die Einwirkung der Jodide des Methyls, Aethyls und Amyls auf das Piperidin eingehend studirt. Ich habe im Laufe meiner Untersuchungen mehrfach Gelegenheit gehabt, die von Cahours beschriebenen Versuche, soweit sie die Methyl- und Aethylreihe betreffen, zu wiederholen und bin, wie dies nicht anders zu erwarten war, genau zu den Ergebnissen meines Freundes gelangt. Nur den Siedepunkt des

Methylpiperidins habe ich wesentlich niedriger gefunden. Cahours' Versuche hatten denselben zu 118° ergeben; das von mir dargestellte Methylpiperidin siedete bei 107°. Allerdings war dasselbe aus Gründen, welche sich im Verlaufe dieser Abhandlung ergeben werden, nach einem anderen und auf den ersten Blick wenigstens umständlicheren Verfahren dargestellt worden. Cahours hatte das Product der Einwirkung des Jodmethyls auf Piperidin direct

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 494.
[2]) Cahours, Ann. Chim. phys. [3], XXXVIII, 76.

mit Alkali destillirt. Bei meinen Versuchen wurde das Piperidin zunächst durch Behandlung mit Jodäthyl in das Jodhydrat der Aethylbase übergeführt und aus letzterem durch Natronlauge das Aethylpiperidin in Freiheit gesetzt, welches, genau wie Cahours angiebt, bei 128° siedet. Es bildet sich aber, wie dies bei Reactionen dieser Art stets der Fall ist, auch eine kleine Menge Diäthylpiperylammoniumjodid. Dieses wird von der Natronlauge nicht angegriffen und bleibt als besondere Schicht unter dem ausgeschiedenen Aethylpiperidin zurück; letzteres enthält aber begreiflich eine entsprechende Menge unveränderten Piperidins, auf welchen Umstand bei der Destillation der Aethylbase Rücksicht genommen werden muss. Bei vorsichtiger Behandlung des Aethylpiperidins mit Jodmethyl — die Reaction erfolgt mit explosionsartiger Heftigkeit — entsteht das Jodid des Methyläthylpiperylammoniums, welches mit Silberoxyd entjodet wird. Durch Destillation des so gewonnenen Hydroxyds erhält man, unter Entwicklung von Aethylengas, Methylpiperidin

$$(C_5H_{10})^{II}CH_3C_2H_5NOH = (C_5H_{10})^{II}CH_3N + H_2O + C_2H_4.$$

Das so gewonnene Methylpiperidin siedet bei 107°. Denselben Siedepunkt besitzt auch die nach einem andern Verfahren (vergl. S. 666) dargestellte Methylbase.

Mit Ausnahme des Siedepunkts zeigt das Methylpiperidin alle von Cahours angegebenen Eigenschaften. Es wurde überdies durch die Analyse seines schönen in Wasser sehr, in Alkohol etwas weniger löslichen Platinsalzes identificirt.

	Theorie	Versuch
Platin	32.29	32.29

Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Methylpiperidin bildet sich alsbald unter lebhafter Reaction das

Dimethylpiperylammoniumjodid. Man gewinnt aber diese schöne Verbindung begreiflicher Weise viel bequemer durch directe Behandlung von Piperidin mit Jodmethyl. Auch hier ist, wegen der Heftigkeit der Einwirkung, Sorgfalt zu empfehlen. Man lässt das Jodmethyl am besten durch einen auf den Digestionsballon aufgesetzten Rückflusskühler in das Piperidin eintropfen. Nach kurzer Digestion auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Es entstehen alsbald, wie sich voraussehen liess, beträchtliche Mengen von Dimethylpiperylammoniumjodid. Der Krystallbrei wird aus absolutem Alkohol, in welchem das Jodid selbst bei der Siedehitze nur mässig löslich ist, umkrystallisirt. Die gleichzeitig mit dem Jodide gebildeten jodwasserstoffsauren Salze des Piperidins und des Mehylpiperidins bleiben in dem Alkohol gelöst. Das Verhältniss, in welchem die verschiedenen Producte auftreten, scheint je nach den äusseren Bedingungen des Versuches (Wassergehalt des Piperidins, langsameres oder schnelleres Eintropfen des Jodmethyls, Temperatur u. s. w.) zu wechseln.

In der Regel scheint die Reaction nach der Gleichung:

$$3(C_5H_{10})^{II}HN + 3CH_3I = (C_5H_{10})^{II}(CH_3)_2NI + (C_5H_{10})^{II}CH_3N.HI + (C_5H_{10})^{II}HN.HI$$

zu verlaufen. Die nach dem Abdampfen des Alkohols durch Alkali in Freiheit gesetzte Base siedete zwischen 106° und 107° und lieferte ein Platinsalz, dessen Platinprocente zwischen denen des Piperidin- und Methylpiperidin-Salzes in der Mitte lagen.

	Theorie		Versuch
	Piperidin	Methylpiperidin	
Platin	33.84	32.29	32.80.

Die als Nebenproduct gewonnene Mischung von Piperidin und Methylpiperidin wird zweckmässig auf Dimethylpiperylammoniumjodid weiter verarbeitet. Die Zusammensetzung des zuletzt genannten Salzes ist bereits von Cahours festgestellt worden. Da aber diese Verbindung als Ausgangspunkt für die zu beschreibenden Versuche gedient hat, so ist sie nochmals analysirt worden. Der Formel

$$(C_5H_{10})^{II}(CH_3)_2NI = C_7H_{16}NI$$

entsprechen folgende Werthe:

		Theorie	Versuch		
C_7	84	34.85	35.01	—	—
H_{16}	16	6.64	6.69	—	—
N	14	5.81	—	—	—
I	127	52.70	—	52.37	52.82
	241	100.00			

Dimethylpiperidin. Als das durch Entjodung gewonnene Hydroxyd des Dimethylpiperylammoniums der Destillation unterworfen wurde, erwartete ich im Sinne der oben angedeuteten Auffassung, dass sich eine tertiäre Base mit zwei Methylgruppen und einem Fragmente der bivalenten Gruppe C_5H_{10} bilden, und dass das complementäre Fragment dieser Gruppe in Form eines Kohlenwasserstoffs oder selbst eines Alkohols austreten werde. Aber es wird weder ein Kohlenwasserstoff noch ein Alkohol ausgelöst, sondern es entsteht nur Wasser und eine flüchtige Base von der Zusammensetzung

$$C_7H_{15}N = C_5H_9(CH_3)_2N,$$
$$C_7H_{16}NOH = H_2O + C_7H_{15}N.$$

Dieselbe Base lässt sich auch einfach durch Destillation des Jodids mit Alkali gewinnen. Allein es bedarf schon des festen Natronhydrats. Durch wässerige Natronlauge wird das Jodid aus seiner Lösung im starren Zustande gefällt, aber selbst bei der Siedehitze nicht zerlegt. Die neue Base ist eine farblos durchsichtige Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, welche, mit Kalihydrat und schliesslich mit metallischem Natrium entwässert, constant bei 118° siedet. Dies ist aber der Siedepunkt, welchen Cahours für das Methylpiperidin angiebt, und es wäre im Hinblick auf das Ver-

fahren, welches er zur Darstellung anwendete, denkbar, dass die Probe, von welcher er den Siedepunkt nahm, zum Theile aus der höher methylirten Base bestanden habe. Das Dimethylpiperidin besitzt eine stark alkalische Reaction und zieht mit solcher Begierde Kohlensäure an, dass sich die Base selber zur Analyse nicht wohl eignete. Die Zusammensetzung ist daher durch die Analyse des salzsauren Salzes und eines schönen Goldsalzes festgestellt worden. Das Chlorhydrat wurde durch Sättigung der Base mit concentrirter Salzsäure und vollständiges Verdampfen des Wassers als weisse, feste Krystallmasse erhalten. Der Formel

$$C_7H_{15}N.HCl$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Chlor	23.74	23.88.

Es wurde vergeblich versucht, dieses Salz in ein Platinsalz zu verwandeln. Platinchlorid bringt weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung eine Fällung hervor. Aus letzterem wird das Salz durch Aether als Oel gefällt, welches aber nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Dagegen liefert das Chlorhydrat mit Goldchlorid ein schönes Doppelsalz, welches sich zunächst ebenfalls ölförmig ausscheidet, aber schnell zu goldgelben Nadeln erstarrt. *In vacuo* getrocknet gab dieses Salz bei der Analyse Werthe, welche zu der Formel

$$C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$$

führen.

		Theorie	Versuch	
C_7	84	18.58	18.84	—
H_{16}	16	3.54	3.63	—
N	14	3.09	—	—
Au	196.2	43.39	—	43.65
Cl_4	142	31.40	—	—
	452.2	100.00		

Dieses Goldsalz ist ausserordentlich zersetzlich; bei gelindem Erwärmen der Lösung scheidet sich Gold ab. Das zur Analyse verwendete Salz war während der kalten Januartage dargestellt worden. Als nach dem Eintreten milderer Witterung das Salz von Neuem bereitet wurde, hatte sich aus den Krystallen jedesmal schon Gold ausgeschieden, ehe sie zur Analyse gebracht werden konnten. Die Zusammensetzung der Base ist aber gleichwohl auch durch die im Folgenden niedergelegten Ergebnisse unzweifelhaft festgestellt.

Wie hat man sich die Constitution der neuen Base, welche vorläufig Dimethylpiperidin genannt werden mag, zu denken? Ich war zunächst geneigt, sie als eine tertiäre Base von der Formel

$$C_5H_9(CH_3)_2N$$

als ein Dimethylangelylamin aufzufassen. Man konnte annehmen, dass sich bei der Destillation des Hydroxyds des Dimethylpiperylammoniums die Hydroxylgruppe auf Kosten der bivalenten Gruppe C_5H_{10} in Wasser verwandle, diese Gruppe selbst in die univalente Gruppe C_5H_9 überführend. Eine solche Auffassung hat sich aber, Erfahrungen gegenüber, die besser im späteren Verlaufe dieser Abhandlung mitgetheilt werden, als unhaltbar erwiesen. Diese Erfahrungen deuten an, dass nur eine Atomwanderung stattgefunden hat, wie ich sie früher in Gemeinschaft mit Herrn Martius[1]) für die Basen der Phenylreihe nachgewiesen habe, bei denen unter dem Einflusse der Wärme die Methylgruppe aus dem Ammoniakfragment in den Benzolkern eintritt. Dem oben beschriebenen Dimethylpiperidin würde demnach die Formel

$$(C_5H_9CH_3)^{II}CH_3N$$

zukommen und seine Bildung durch die Gleichung

$$(C_5H_{10})^{II}(CH_3)_2NOH = H_2O + (C_5H_9CH_3)^{II}CH_3N$$

veranschaulicht werden.

Trimethylpiperylammoniumjodid. Ich musste natürlich begierig sein, zu erfahren, wie sich das neue Amin gegen Jodmethyl verhalten werde. Durfte man annehmen, dass eine zweite, eine dritte Methylgruppe in den Atomcomplex C_5H_{10} eintreten werde, gerade so wie es bereits gelungen ist, die sämmtlichen Wasserstoffatome in der Phenylgruppe durch Methyl zu ersetzen?

Das Jodmethyl wirkt auf das Dimethylpiperidin zwar nicht mehr so kräftig als auf das Monomethylpiperidin ein, aber doch immer noch kräftig genug, um Vorsicht zu empfehlen. Die Mischung beider Substanzen ist nachgerade zu einer blendendweissen Krystallmasse erstarrt, welche sich alsbald von dem vorher beschriebenen Jodid durch ihre grössere Löslichkeit in absolutem Alkohol unterscheidet. Sie lässt sich aber gleichwohl aus dieser Flüssigkeit umkrystallisiren und scheidet sich alsdann beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in wohlausgebildeten Prismen aus. Schon bei mässigem Erwärmen — auf beiläufig 200° — schmelzen diese Krystalle, ehe sie sublimiren, zu einem klaren Oele und auch an dieser Eigenschaft können sie schon äusserlich von dem früher beschriebenen Jodid unterschieden werden. Die Analyse zeigte alsbald, dass dieses neue Jodid einfach durch Vereinigung des Dimethylpiperidins mit Jodmethyl

$$C_7H_{15}N + CH_3I = C_8H_{18}NI = (C_5H_9CH_3)^{II}(CH_3)_2NI$$

entstanden ist. Eine solche Verbindung verlangt folgende Werthe:

---

[1]) Hofmann und Martius, diese Berichte IV, 742; Hofmann, diese Berichte V, 704.

	Theorie			Versuch	
C_8	96	37.65	37.41	—	—
H_{18}	18	7.06	7.21	—	—
N	14	5.49	—	—	—
I	127	49.80	—	49.74	49.92
	255	100.00.			

Das neue Jodid zeigt die Eigenschaften der Jodide der Ammoniumbasen. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Natronlauge als farbloses Oel ausgefällt, welches alsbald krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle stellen das unveränderte Jodid dar. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, offenbar das entsprechende Hydroxyd

$$(C_5H_9CH_3)^{II}(CH_3)_2NOH$$

enthaltend, welche selbst über freiem Feuer eingedampft werden kann, ohne eine bemerkliche Zersetzung zu erleiden. Wird die Lösung zur Trockne gebracht, so erfolgt eine vollständige Verflüchtigung der Verbindung, indem nur etwas gelöstes Silberoxyd zurückbleibt. Das Destillat ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, auf welcher in erheblicher Menge ein sehr flüchtiges, das Licht stark brechendes Liquidum von eigenthümlichem Geruch, als getrennte Schicht, oben aufschwimmt.

Dieses Liquidum ist in Säuren nicht löslich und es wurde daher sofort eine Scheidung des Destillates bewerkstelligt, indem man dasselbe mit Salzsäure sättigte, und die oben aufschwimmende Schicht mit dem Scheidetrichter abhob.

Die salzsaure Lösung wurde nunmehr zum Sieden erhitzt; in den ersten Antheilen des Destillates liess sich Methylalkohol nachweisen.

Die zurückbleibende saure Flüssigkeit, mit Alkali übersättigt der Destillation unterworfen, lieferte bei gelindem Erwärmen eine stark alkalische Flüssigkeit, in welcher sich schon durch den Geruch eine reichliche Menge von Trimethylamin erkennen liess. Aber man hat sich begreiflich nicht auf den Geruch verlassen. Das Destillat wurde mit Salzsäure gesättigt und nach dem starken Eindampfen mit Platinchlorid versetzt. Es schossen grosse, wohlausgebildete Octaëder von tief orangegelber Farbe an, welche bei der Analyse 36.87 pCt. und nach einmaligem Umkrystallisiren 37.15 pCt. Platin lieferten. Das Trimethylaminplatinsalz verlangt 37.17 pCt. Platin.

Neben dem Trimethylamin war aber noch eine andere Base vorhanden, welche erst bei höherer Temperatur destillirte. Sie wurde durch Bestimmung des Siedepunkts, an dem schönen Goldsalze, welches sie bildet, und an ihrer Unfähigkeit ein Platinsalz zu liefern, unschwer als Dimethylpiperidin erkannt.

Es blieb noch übrig, die Natur der in Wasser und Säuren unlöslichen Flüssigkeit festzustellen. Ihr Verhalten zu Brom bezeichnete alsbald einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, welcher, wie die Dinge lagen, kein anderer als die Verbindung C_5H_8 sein konnte. Dies ist wirklich so. Ich will den Körper bis auf Weiteres

Piperylen nennen. Der Siedepunkt desselben liegt bei 42°; gegen Ende der Destillation steigt indessen die Temperatur etwas, so dass vielleicht die Polimerisation einer kleinen Menge angedeutet ist. Der einfachste Weg, die Natur des Kohlenwasserstoffs zu ermitteln, schien die Bestimmung des Gasvolumgewichts. Bei der Vergasung in der Barometerleere bei 100° ergab sich die Dampfdichte, auf Wasserstoff bezogen, zu 34.03. Der theoretische Werth ist $\frac{68}{2} = 34$.

Behandelt man den Kohlenwasserstoff mit einem Ueberschusse von Brom, was der heftigen Reaction halber mit Vorsicht zu geschehen hat, so werden verschiedene Producte gebildet, von denen einige flüssig sind. Da sich gleichzeitig, wenn auch in untergeordneter Menge Bromwasserstoffsäure entwickelt, so ist die Anwesenheit von Substitutionsproducten unter denselben angedeutet. Stets aber erscheint bei der Einwirkung des Broms im Ueberschusse auf das Piperylen auch ein starres, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Additionsproduct, welches durch Umkrystallisation aus Alkohol mit Leichtigkeit im Zustand der Reinheit erhalten werden kann. Nach mehrfachem Umkrystallisiren zeigt dieser Körper den constanten Schmelzpunkt 114°.5; stärker erhitzt, verflüchtigt er sich ohne Zersetzung.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_5H_8Br_4,$$

welche folgende Werthe verlangt:

	Theorie		Versuch	
C_5	60	15.46	15.66	—
H_8	8	2.06	2.25	—
Br_4	320	82.48	—	82.12
	388	100.00		

Kehren wir nach diesen Darlegungen zu der Einwirkung der Wärme auf das Hydroxyd des Trimethylpiperylammoniums zurück, so zeigt es sich, dass bei der Umbildung dieses Körpers zwei verschiedene Processe neben einander herlaufen. In erster Linie, aber untergeordnet der Menge nach, spaltet sich die Ammoniumbase in Dimethylpiperidin und Methylalkohol

$$(C_5H_9CH_3)^{II}(CH_3)_2NOH = (C_5H_9CH_3)^{II}CH_3N + CH_3OH;$$

in zweiter Linie, aber vorwaltender Menge, zerfällt das Ammoniumhydroxyd in Trimethylamin, Piperylen und Wasser

$$(C_5H_9CH_3)^{II}(CH_3)_2NOH = (CH_3)_3N + C_5H_8 + H_2O.$$

In der Hoffnung, den dem Piperylen entsprechenden Alkohol in Form seines Essigäthers zu erhalten, wurde das Hydroxyd des Trimethylpiperylammoniums mit einem Ueberschusse von Eisessig destillirt. Es hätte sich essigsaures Trimethylamin und Angelylacetat bilden können; die Spaltung erfolgt aber in einer anderen Richtung; es destillirt essigsaures Dimethylpiperidin und Essigsäure-Methyläther.

$$(C_5H_9CH_3)^{II}(CH_3)_2NOH + 2C_2H_3OOH$$
$$= (C_5H_9CH_3)^{II}CH_3N,\ C_2H_3OOH + C_2H_3OOCH_3 + H_2O.$$

Die Operation wurde in hinreichendem Maassstabe ausgeführt, um die beiden Umbildungsproducte durch die Bestimmung ihrer Siedepunkte identificiren zu können.

An dieser Stelle ist es angezeigt, nochmals auf die Constitution des Dimethylpiperidins zurückzukommen. Es wurde bereits auf Versuche hingewiesen, welche zwischen den Formeln

$$C_5H_9(CH_3)_2N \quad \text{und} \quad (C_5H_9CH_3)^{II}CH_3N$$

zu Gunsten der letzteren entschieden hätten (vergl. S. 663). Leitet man in die freie Base (vom Siedepunkt 118°) einen Strom trockner Salzsäure, so bildet sich alsbald das Chlorhydrat als starre krystallinische Masse, welche schon bei gelinder Wärme schmilzt. Steigert man die Temperatur, so entwickelt sich reichlich Chlormethyl und die Umbildung des ursprünglichen Salzes wird überdies durch den Umstand angedeutet, dass das geschmolzene Salz trotz der Temperaturerhöhung wieder erstarrt. Erhitzt man noch stärker, so wird die Einwirkung unregelmässig, das Chlormethyl ist von einem durch Brom nachweisbaren Kohlenwasserstoff begleitet und der Rückstand enthält nunmehr reichliche Mengen von Salmiak. Hat man sich innerhalb mässiger Temperaturgrenzen gehalten, so wird aus dem zurückbleibenden Salze durch Alkali eine Base in Freiheit gesetzt, welche entwässert bei 107 siedet. Mit Salzsäure liefert dieselbe ein sehr lösliches, aber doch gut krystallisirendes Salz. Das entsprechende Platinsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht und noch weniger in einer Mischung von Alkohol und Aether löslich. Es krystallisirt in schönen orangegelben Nadeln, deren Analyse zur Formel

$$2[C_6H_{13}N.HCl]PtCl_4$$

führte.

	Theorie		Versuch				
C_{12}	144	23.61	23.26	—	—	—	—
H_{28}	28	4.59	4.92	—	—	—	—
N_2	28	4.59	—	—	—	—	—
Pt	197	32.29	—	32.14	32.43	32.36	32.18
Cl_6	213	34.92	—	—	—	—	—
	610	100.00					

Auch in seinem äusseren Habitus gleicht das Salz dem schon früher (S. 660) erwähnten Platinsalze des Methylpiperidins. Gleichwohl konnte hier das eine oder das andere der beiden Amine

$$(C_5H_{10})^{II}CH_3N \quad \text{oder} \quad (C_5H_9CH_3)^{II}HN$$

vorliegen, und es bedurfte eines besonderen Versuches, um zwischen beiden zu entscheiden. Diese Entscheidung konnte durch Behandlung der Base mit Jodmethyl herbeigeführt werden. Lag das erstere vor, so musste das Jodid der methylärmeren Ammoniumbase, die Verbindung

$$(C_5H_{10})^{II}(CH_3)_2NI,$$

entstehen, während das letztere Amin das Jodid einer methylreicheren Ammoniumbase, die Verbindung

$$(C_5H_9CH_3)^{II}(CH_3)_2NI,$$

liefern musste. Der Versuch hat gezeigt, dass das erstere gebildet wird. Man erkennt es alsbald an seiner Schwerschmelzbarkeit, allein wurde auch noch durch die Analyse identificirt. Die oben (S. 661) erwähnte zweite Jodbestimmung ist mit auf diese Weise gewonnenem Jodid ausgeführt worden.

Dieser Versuch entscheidet begreiflich auch über die Natur des Dimethylpiperidins. War die mit diesem Namen bezeichnete Verbindung ein tertiäres Amin mit drei einwerthigen Gruppen, war seine Zusammensetzung

$$C_5H_9(CH_3)_2N,$$

so musste durch den Abbau einer Methylgruppe ein secundäres Amin mit zwei einwerthigen Gruppen, die Verbindung

$$C_5H_9CH_3HN$$

gebildet werden. War die Base dagegen ein tertiäres Amin mit einer einwerthigen und einer zweiwerthigen Gruppe, also die Verbindung

$$(C_5H_9CH_3)^{II}CH_3N,$$

so konnte durch das Herausnehmen einer Methylgruppe entweder eine secundäre Base oder eine tertiäre Base

$$(C_5H_9CH_3)^{II}HN \quad \text{oder} \quad (C_5H_{10})^{II}CH_3N$$

entstehen. Die Einwirkung des Jodmethyl hat bewiesen, dass eine tertiäre Base entstanden war.

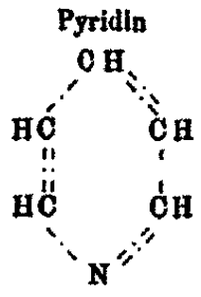
Aus den beschriebenen Versuchen lässt sich mit Sicherheit erschliessen, dass bei der Bildung des Dimethylpiperidins die Methylgruppe in den Atomcomplex C_5H_{10} eintritt, aus welchem sie bei der Einwirkung der Salzsäure alsbald wiederum gelöst wird.

Noch sind hier wohl einige Bemerkungen über die Constitution des Piperidins am Platze, welche trotz der im Vorstehenden beschriebenen neuen Spaltung noch immer nicht unzweifelhaft festgestellt ist. Ich habe selber[1]) vor einigen Jahren gezeigt, dass das

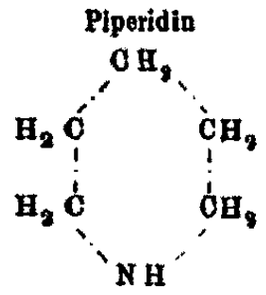
[1]) Hofmann, diese Berichte XII, 984.

Piperidin durch die Einwirkung des Broms in Verbindungen übergeht, welche sich von dem Pyridin ableiten lassen. Später hat Königs[1]) durch Oxydation des Piperidins, obwohl nur schwierig und in kleiner Menge Pyridin erhalten, und infolge dieser Beobachtung das Piperidin als ein vollständig reducirtes Pyridin aufgefasst.

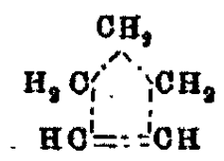
Pyridin



Piperidin



Diese Auffassung, welche viel Verführerisches hat, giebt gleichwohl über manche der beobachteten Erscheinungen noch nicht den erwünschten Aufschluss. Bei der gleichwerthigen Stellung aller Kohlenstoffatome in dem ringförmig geordneten Systeme ist es auffallend, dass die Methylirung am Kohlenstoff — sehr ungleich dem, was bei der Methylirung des Anilins beobachtet worden ist — sich nur ein einziges Mal vollzieht, und dass der Process, welcher sie bedingt, schon bei der nächsten Wiederholung ein Zerfallen des Moleculs unter Abscheidung von Trimethylamin zur Folge hat. Auch konnte man wohl erwarten, dass sich bei der Abscheidung von (trimethylirtem) Ammoniak aus dem ringförmig construirten Piperidin die Kohlenstoffkette wieder schliessen werde, so dass ein Kohlenwasserstoff



austräte. Ein solcher Kohlenwasserstoff würde jedoch zunächst nur 2 Atome Brom aufnehmen, während sich erst beim Zerreissen des Ringes 4 Atome Brom anlagern könnten. Nun entsteht aber aus dem Piperylen die Verbindung mit 4 Bromatomen schon beim einfachen Ueberblasen von Bromdampf über den Kohlenwasserstoff. Man muss hier also wohl eine gestreckte Kohlenstoffkette annehmen.

Es wird sich daher zunächst darum handeln, einen näheren Einblick in die Natur dieses Kohlenwasserstoffs zu gewinnen. Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_8 sind bereits mehrfach studirt worden. Von dem Propylacetylen[2]) und Isopropylacetylen[3])

---

[1]) Königs, diese Berichte XII, 2341

[2]) Friedel. Compt. Rend. LXXII, 1192 und Bruylants, diese Berichte VIII, 410.

[3]) Bruylants, diese Berichte VIII, 406.

$$CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots C \equiv CH \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & CH_3 \\ & \vdots \\ HC & \cdots C \equiv CH \\ & | \\ & CH_3 \end{matrix}$$

unterscheidet sich der vorläufig als Piperylen bezeichnete Kohlenwasserstoff durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberoxyd- und Kupferoxydullösung. Während die beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit in Metallverbindungen übergehen, ist das Piperylen ohne alle Wirkung auf diese Salze. Dagegen könnte das Piperylen wohl mit dem von Reboul[1]) entdeckten Valerylen

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \equiv C \cdots CH_3$$

identisch sein. Beide Substanzen zeigen denselben Siedepunkt, und sind vollkommen indifferent gegen ammoniakalisches Silberoxyd und Kupferoxydul; in der That, nur der Umstand, dass Reboul das aus dem Piperylen so leicht entstehende krystallinische Tetrabromid aus dem Valerylen nicht erhalten zu haben scheint, lässt mir in dieser Beziehung einige Zweifel.

Um in dieser Beziehung Klarheit zu gewinnen, habe ich eine grössere Menge Piperylen dargestellt, um das Verhalten seiner Bromverbindungen gegen andere Substanzen, zumal aber gegen Ammoniak und Amine zu studiren.

Schliesslich ist es mir ein besonderes Vergnügen, Hrn. Dr. C. Schotten, der mir bei dieser Untersuchung mit eben so grossem Eifer als bewährtem Geschick und umfassender Sachkenntniss zur Seite gestanden hat, meinen besten Dank auszusprechen.

[1]) Reboul, Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 288; CXXXII, 117.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über die Volumconstitution flüssiger Verbindungen von H. Schröder (*Ann. Phys. Chem.* 1880, 997—1016) enthält die weitere Ausführung des in *diesen Berichten* XIII, 1560 mitgetheilten. Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 15.

Ueber die hauptsächlichen Eigenschaften und den chemischen Charakter des Berylliums (Glucinum) von L. F. Nilson und O. Pettersson (*Royal soc.* 31, 37—46). Siehe *diese Berichte* XIII, 1451.

Ueber die Molecularwärmen und Volume der seltenen Erden und ihrer Sulfate von L. F. Nilson und O. Pettersson (*Royal soc.* **31**, 46—51). Siehe *diese Berichte* XIII, 1459. Myllus.

Ueber die specifischen Volume der Oxyde von B. Brauner und J. J. Watt (*Phil. mag.* [5], 11, 60—65; vergl. *diese Berichte* XIV, 48—53).

Ueber das Atomgewicht des Berylliums von B. Brauner (*Phil. mag.* [5], 11, 65—72; vergl. *diese Berichte* XIV, 53—58).

Chemische Affinitätsbestimmungen III. Abhandlung von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* [2], 28, 209—227). Die beiden ersten Abhandlungen, die Verfasser unter demselben Titel veröffentlichte, finden sich: *Journ. pr. Chem.* [2], 19, 468—484 und 22, 251—260. Ueber den wesentlichen Inhalt der letzteren ist referirt: *diese Berichte* XIII, 1970b. Die gegenwärtige Abhandlung giebt ausführliche experimentelle Belege für eine höchst merkwürdige und interessante Thatsache, die der Verfasser früher gelegentlich beobachtete. Derselbe untersuchte das chemische Gleichgewicht, welches sich in vielen Fällen herstellt, wenn eine Lösung einer Säure auf ein unlösliches Salz unter Bildung löslicher Produkte einwirkt, z. B. verdünnte Salpetersäure auf Calciumoxalat. Die Menge des unlöslichen Salzes, welche zersetzt und in Lösung übergeführt ist, wenn das Gleichgewicht eingetreten, giebt ein Maass für die relative Affinität der reagirenden Stoffe unter verschiedenen Umständen. Hr. Ostwald verglich in dieser Weise namentlich die Einwirkung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auf die Oxalate von Calcium und Zink und auf Baryumchromat. Er fand, dass in allen diesen Beispielen die Gegenwart von Neutralsalzen der zersetzenden Säuren (Nitrate oder Chloride) einen ganz unerwarteten Einfluss auf den Grad der Zersetzung ausübt. Wirkt z. B. verdünnte Salpetersäure, die in einem Liter ein Grammäquivalent enthält, auf Calciumoxalat ein, so setzen sich 7.45 pCt. der angewandten Säure mit dem unlöslichen Salze um, und bringen äquivalente Mengen Oxalsäure und Calciumnitrat in Lösung. Bei Gegenwart von zwei Aequivalenten Kaliumnitrat auf ein Aequivalent Salpetersäure aber erstreckt sich die Umsetzung auf 14.56 pCt. der angewandten Salpetersäure, d. h. die Menge des zersetzten Calciumoxalates ist nahezu doppelt so gross als vorher. In gleicher Weise bewirkt die Gegenwart von Natrium-, Ammonium- oder Magnesiumsalzen der zersetzenden Säure stets eine Zunahme der Zersetzung, auf welches der genannten unlöslichen Salze sich dieselbe auch erstreckt. Die Grösse der Wirkung war nach den Umständen verschieden. Temperatur und Verdünnung sind von Einfluss, wie bei Anwendung der Säuren allein. Unter gleichen Umständen bewirkten die Kaliumsalze die stärkste Zunahme der Zersetzung, die Magnesiumsalze die geringste, während Natrium- und

Ammoniumsalze nahezu gleiche Wirkung hatten. Die Zunahme der Zersetzung wächst mit der Menge des zugesetzten Neutralsalzes und zwar in den meisten Fällen proportional mit derselben. Das Hauptinteresse der Abhandlung liegt selbstverständlich in den Tabellen, welche das Beobachtungsmaterial zahlenmässig wiedergeben. Die Erklärung der merkwürdigen Thatsache bietet erhebliche Schwierigkeiten. Hr. Ostwald discutirt verschiedene Erklärungsversuche, von denen ihn jedoch keiner vollständig befriedigt. Die Arbeit regt daher mächtig an zu weiteren Forschungen auf dem noch dunklen Gebiete der Wechselwirkung zwischen festen und gelösten Stoffen.

Horstmann.

Jul. Thomsen's thermochemische Untersuchungen über die Molekularstruktur der Kohlenwasserstoffe von J. P. Cooke (*Amer. journ. of. sc.* [3], 21, 87. Referat, zum Theil in wörtlicher Uebersetzung, über die Mittheilungen J. Thomsen's in *diesen Berichten* XIII, 1321, 1388 und 1806. Horstmann.

Sur la formation thermique des carbures pyrogénés von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 266). Hr. Berthelot versucht nach den von ihm und von C. von Rechenberg (*Journ. pr. Chem.* [2], 22, 1 und 223) bestimmten Verbrennungswärmen zu schätzen, welche Wärmemengen frei werden, wenn aus Acetylen C_2H_2 durch Polymerisation C_6H_6 (Benzol), $C_{10}H_{10}$ (Naphtalin $+ H_2$) oder $C_{14}H_{14}$ (Anthracen $+ 2H_2$) entstehen. Er findet für je ein Molekül C_2H_2, welches in eine solche kohlenstoffreichere Verbindung eingeht, ca. 51—57 Cal. Diese Zahl nähere sich der Bildungswärme des Wasserdampfs (59) und ähnlichen hohen Werthen und der grosse Energieverlust erkläre, dass sich das Acetylen thatsächlich in der Hitze polymerisire, und dass die entstehenden Verbindungen sich verhältnissmässig gesättigt und beständig zeigen. Horstmann.

Ueber eine Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der Elemente und ihrer festen binären Verbindungen, und der Bildungswärme der Letzteren von Th. Carnelley und L. T. O'Shea (*Phil. mag.* [5], 11, 28—35). Die Verfasser stellen die Behauptung auf, dass näherungsweise der Energiegehalt eines Molekulargewichtes eines Stoffes im festen Zustande dem in absoluter Temperatur gemessenen Schmelzpunkte desselben umgekehrt proportional sei. Danach müsste sich die Bildungswärme einer chemischen Verbindung berechnen lassen, wenn die Schmelzpunkte der Verbindung und ihrer Bestandtheile bekannt sind. Diese Beziehung wird geprüft an den binären Halogenverbindungen, deren Schmelzpunkte und Bildungswärmen im festen Zustand bestimmt sind. Eine bezügliche Tabelle ist der Hauptttheil der Abhandlung. Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, welche sich darin zeigt, ist nach der Verfasser Urtheil so gut als man erwarten könne, wenn man u. A. be-

rücksichtige, dass die Schmelzpunkte und die Bildungswärmen häufig mit ziemlicher Unsicherheit behaftet sind, und dass die zu Grunde gelegte Annahme nur als eine versuchsweise Annäherung an die Wahrheit betrachtet werden kann, d. h. die Uebereinstimmung ist in der That eine ziemlich mangelhafte. Die Unterschiede betragen öfter über 20 pCt. (bei PJ_3 300 pCt.!), und im Durchschnitt 11 pCt., der verglichenen Werthe, trotzdem häufig unter den beobachteten Bildungswärmen die der Theorie günstigsten Zahlen ausgesucht und manchmal sogar die Molekulargewichte willkürlich verdoppelt wurden. Die Verfasser machen selbst auf diese Willkürlichkeiten aufmerksam und erkennen auch an, dass noch weiteres Beobachtungsmaterial nöthig sei, um zu entscheiden, ob die vermuthete Beziehung existire oder nicht. Horstmann.

Ueber das Absorptionsspectrum des Ozons von W. N. Hartley (*Chem. soc.* 219, 57). In sehr ausführlicher Weise wird die Methode, welche Verfasser zur Darstellung eines photographischen Absorptionsspectrums von ozonisirtem Sauerstoff benutzt hat, beschrieben und das Absorptionsspectrum selbst durch Zeichnung veranschaulicht. Es wurden von den ultravioletten Strahlen, die allein berücksichtigt worden sind, alle Strahlen von 285 bis 232 Milliontel mm Wellenlänge (bei einem Gehalt des Sauerstoffs an Ozon von $\frac{1}{2000}$ Vol. und in einer Schicht von 36 Zoll) absorbirt. Pinner.

Anorganische Chemie.

Ueber unterphosphorigsaures Platinoxydul von R. Engel (*Bull. soc. chim.* 35, 100—102) s. *diese Berichte* XIV, 254.

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Jod- und Bromwasserstoffsäure von A. Damoiseau (*Bull. soc. chim.* 35, 49) siehe *diese Berichte* XIII, 2410.

Ueber Kalium- und Ammoniumtetrachromat von G. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* 35, 162—165). L. Darmstädter hat (*diese Berichte* IV, 117 f.) durch Behandeln von Kaliumbichromat mit concentrirter Salpetersäure Krystalle erhalten, welche er auf Grund von Chrombestimmungen und aus dem Umstand, dass sie erhitzt nitröse Dämpfe geben, als Kaliumnitrobichromat, $CrO_2 . NO_2 . OK . 2CrO_3$, und Kaliumnitrotrichromat, $CrO_2 . NO_2 . OK . 3CrO_3$, auffasst; sie könnten entstehen wie folgt:

1) $K_2Cr_2O_7 + 2HNO_3 = KNO_3 + Cr_2O_6K . NO_2 + H_2O + O$
2) $3K_2Cr_2O_7 + 6HNO_3 = 4KNO_3 + 2Cr_3O_9K . NO_2 + 3H_2O + 2O$.

Wyrouboff zeigt jedoch, dass bei der Reaktion kein Gas entwickelt wird, und findet bei der Prüfung unter dem Mikroskop, dass

beide Salze ein Gemisch und zwar von Kaliumtetrachromat mit mehr oder weniger Kaliumnitrat sind: Die Beimischung von letzterem ist um so geringer, je grösser die Menge der zur Reaktion verwandten Salpetersäure (spec. Gew. 1.41). Statt des Kaliumbichromates kann man mit gleichem Erfolge das Ammoniumsalz oder auch Trichromat verwenden. Für die Herstellung von Trichromat darf die Salpetersäure keine höhere Concentration als 1.24 — sonst bildet sich Tetrachromat — und keine niedrigere als 1.14 — sonst entsteht Bichromat — besitzen. Das Kaliumtetrachromat, $K_2O(CrO_3)_4$, stellt messbare, ziemlich grosse Krystalle, das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2O.(CrO_3)_4$, sehr kleine Plättchen dar; beide enthielten gewisse Mengen freier Salpetersäure (1.67 resp. 2.7 pCt.) in den Hohlräumen der Krystalle eingeschlossen. Gabriel.

Ueber die Verbindungen der Salzsäure mit Quecksilberchlorid von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 353). Sublimat liefert mit Salzsäure verschiedene Verbindungen. Sättigt man eine Lösung von Sublimat in Salzsäure bei -10^0 mit Salzsäuregas, so erhält man bei weiterem Abkühlen Krystalle, die unterhalb -5^0 getrocknet $HgCl_2 . 2HCl + 7H_2O$ zusammengesetzt sind und bei -2^0 schmelzen und sich zersetzen. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine concentrirtere Sublimatlösung bei $+5^0$ erhält man durch Abkühlen auf 0^0 grosse, voluminöse, durchsichtige Prismen, die $3HgCl_2 . 4HCl + 14H_2O$ zusammengesetzt sind, an der Luft sich zersetzen und beim schwachen Erwärmen schmelzen. Setzt man zu der eben erwähnten Lösung noch Sublimat, so dass Krystalle bei ca. 15^0 sich abscheiden, so erhält man grosse, durchsichtige Prismen oder kleinere Nadeln, die an der Luft sich zersetzen und beim schwachen Erwärmen unter Abgabe von Wasser und Salzsäure schmelzen und $2HgCl_2 . HCl + 6H_2O$ zusammengesetzt sind. Bei $15—40^0$ scheiden sich beim Einleiten von Salzsäuregas lange feine Nadeln ab von der Zusammensetzung $2HgCl_2 . HCl + 9H_2O$, die den vorhergehenden sich ähnlich verhalten. Endlich erhält man bei $80—90^0$ weisse, feine, seidenglänzende Nadeln, die, wenn sie sich bei ca. 60^0 absetzen, wasserhaltig sind, $3HgCl_2 . HCl + 5H_2O$, bei höherer Temperatur wasserfrei zu sein scheinen, aber schwer zu isoliren sind. Pinner.

Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers von J. M. Eder und G. Pizzighelli (*Monatsh. f. Chemie* 2, 33—49). Aus der sehr ausführlichen Abhandlung über die Verwendbarkeit des Chlorsilbers zu photographischen Zwecken sei hier nur hervorgehoben, dass Verfasser gefunden haben, dass die Empfindlichkeit des Chlorsilbers, welches in homogener Schicht nur durch Vertheilung in einem Bindemittel zur Emulsion hergestellt werden kann, sehr gesteigert wird, wenn man zur Darstellung des Chlorsilbers ammoniakalisches Silbernitrat, wenn man als Bindemittel Gelatine statt Collodium verwendet,

und dass das entstandene latente Bild am besten hervorgerufen wird durch mit freier Citronensäure vermischtes Ammoniumferrocitrat. So könnte man nach Verfasser bei directem Gaslicht in 20—30 Minuten nach einem photographischen Negativ ein gutes Positiv herstellen.

Pinner.

Notiz über die Entstehung von Kohlenstofftetrabromid bei Fabrikation von Brom von J. C. Hamilton (*Chem. soc.* 1881, I, 48). Das Tetrabromid, welches bei der Destillation von Brom als Rückstand gefunden wurde, verdankt wohl seine Entstehung der Einwirkung des Broms auf organische Substanz aus den zur Fabrikation verwendeten Seepflanzen.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber das Waldiwin von C. Tanret (*Bull. soc. chim.* 35, 104) siehe *diese Berichte* XIII, 2427.

Einwirkung der Salzsäure auf Aldehyd von Hanriot (*Compt. rend.* 92, 302). Verfasser hat das Aethylidenoxychlorid, $C_4H_8OCl_2$, nochmals untersucht. Leitet man Salzsäuregas in stark gekühlten reinen Aldehyd, so vermag derselbe die Hälfte seines Gewichts an Gas aufzunehmen, ohne sich zu trüben. Destillirt man die so erhaltene klare Flüssigkeit unter einem Druck von 40 mm, so erhält man eine bei 25° übergehende Substanz $C_2H_4O.HCl$, eine sehr unbeständige Verbindung, die mit grösster Leichtigkeit, namentlich in höherer Temperatur und durch überschüssige Salzsäure, Wasser abspaltet und Aethylidenoxychlorid liefert. Leitet man bei 0° Salzsäuregas in Aldehyd, so spaltet sich sofort Wasser ab und die obere Schicht der in zwei Schichten sich theilenden Flüssigkeit siedet unter 40 mm Druck bei 58—60° und ist Aethylidenoxychlorid. Ein geringer Theil siedet bei 100° und enthält eine Verbindung $C_8H_{12}OCl_2$, d. h. eine vom Crotonaldehyd in derselben Weise sich ableitende Verbindung, wie Aethylidenoxychlorid vom Aldehyd, die in etwas grösserer Menge (aus 2 kg Aldehyd 50 g) bei sehr raschem und sehr anhaltendem Salzsäurestrom entsteht. Da die Verbindung $C_2H_4O.HCl$ die Constitution $CH_3.CHCl.OH$ besitzt, so ist das Aethylidenoxychlorid, $CH_3.CHCl.O.CHCl.CH_3$, constituirt, d. h. es ist symmetrischer Dichloräther. Beim Einleiten von Ammoniak in seine ätherische Lösung scheidet sich die Verbindung $CH_3.CH(NH_2).O.CH(NH_2).CH_3.2HCl$ in langen Nadeln ab, die an der Luft schnell unter Salzsäureverlust verwittern, in wässriger Lösung schnell unter Zersetzung sich bräunen und auf Platinblech erhitzt, den Geruch nach Pyridinbasen verbreiten.

Pinner.

Ueber Dichloraldehydhydrat von Richard Friedrich (*Ann. Chem.* **206**, 251). Bei der Darstellung von Butylchloral aus Paraldehyd wurde aus den sorgfältig fraktionirten und bei 98—100° übergehenden Nebenprodukten eine nach monatelangem Stehen im offenen Gefäss krystallisirende Verbindung aufgefunden, die sich als Dichloraldehydhydrat erwies. Dieselbe bildet anscheinend monosymmetrische, bei 43° schmelzende Krystalle und ist leicht in Wasser, Aether, Benzol löslich, jedoch nur aus letzterem Lösungsmittel in guten Krystallen zu erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und destillirt giebt das Hydrat ein schnell zu einer durchscheinenden amorphen paraffinähnlichen Masse erstarrendes Destillat, wie es bereits von Paternò (*Ann.* **149**, 371) beobachtet worden ist.

Pinner.

Ueber die trockne Destillation von dichloressigsaurem Kalium von demselben (*Ann. Chem.* **206**, 254). Bei der trocknen Destillation des Kaliumdichloracetats destillirt Dichloressigsäure über, es entwickelt sich Kohlensäure und der Rückstand besteht lediglich aus Chlorkalium und Kohle. Nach Verfasser findet die Zersetzung nach der Gleichung $2CHCl_2 . CO_2K = 2KCl + CHCl_2 . CO_2H + C + CO_2$ statt.

Pinner.

Ueber Derivate des Acroleïns von E. Grimaux und P. Adam (*Compt. rend.* **92**, 300). Verfasser haben das Acroleïnchlorhydrat, $C_3H_4O . HCl$ von Geuther und Cartmel (*Ann.* **112**, 1) dargestellt und folgende Beobachtungen dabei gemacht. Leitet man Salzsäuregas in durch Kältemischung gekühltes Acroleïn, so erhält man schliesslich eine öldurchtränkte Krystallmasse. Der flüssige, durch Destillation getrennte Theil destillirt unter einem Druck von 10 mm zwischen 40—50° und liefert eine farblose Flüssigkeit, die begierig alkalische Kupferlösung reducirt und den eigentlichen Monochlorpropionaldehyd darstellt. Mit Salzsäuregas gesättigt, polymerisirt sich dieser Aldehyd in kurzer Zeit und bei der Destillation im Vacuum erhält man ein Gemenge von Chlorpropionaldehyd und Parachlorpropionaldehyd, welches im Vacuum bei 170° übergeht und in der Vorlage sogleich erstarrt. Die oben erwähnte Krystallmasse besteht aus diesem polymerisirten Aldehyd, welcher in 9 Theilen Alkohol gelöst beim Verdunsten der Lösung in durchsichtigen Nadeln krystallisirt, bei 33,5° schmilzt, unter einem Druck von 12—15 mm bei 170—175° destillirt, unter gewöhnlichem Druck aber unter Dissociation und Uebergang in den monomolekularen Chloraldehyd (Siedep. 125—130°) zwischen 130 und 170° destillirt. Der Parachlorpropionaldehyd reducirt nicht alkalische Kupferlösung, ebenso wenig wie der Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$, der Parisobutylaldehyd, das Metacroleïn u. s. w. Der Parachlorpropionaldehyd ist sehr beständig und wird von Wasser und von Baryt bei 100°, von Silber- und Bleiacetat bei 120° nicht angegriffen, von

Natriumalkoholat wird er in ein Oel verwandelt. Das nach Geuther und Cartmel aus dem Chlorpropionaldehyd mittelst Pottasche dargestellte Metacrolein (Ausbeute 12—15 pCt.) krystallisirt in durchsichtigen Blättchen, schmilzt bei 45 — 46° und zeigte im Hofmann'schen Apparat die Dampfdichte 5.9 bei 132° ($C_9H_{12}O_3$ = 5.8). Bei 160° beginnt es sich zu dissociiren. Mit Brom vereinigt es sich zu einem Dibromid, welches identisch ist mit dem von Henry und von Linnemann dargestellten $(C_3H_4Br_2O)_2$. Pinner.

Untersuchungen über die Lävulinsäure oder β-Acetopropionsäure. I. Ueber Darstellung und Eigenschaften der Lävulinsäure von A. v. Grote, E. Kehrer und B. Tollens (*Ann. Chem.* 206, 207—251). Dem von den Verfassern in *dies. Berichten* (X, 1440) bereits Mitgetheilten ist hinzuzufügen: Die Darstellung von Lävulinsäure aus Rohrzucker mittelst Salzsäure, wie sie von Conrad vorgeschlagen worden ist, liefert eine etwas höhere Ausbeute (im Durchschnitt 35.6 g gegen 31.5 g aus 500 g Zucker) und erfordert nicht so viel Zeit als die Darstellung mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure, liefert aber ein weniger reines Produkt. Der Methyläther, $C_5H_7O_3 . CH_3$, aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl dargestellt, siedet bei 191 — 191.5° (743 mm Bar.) und besitzt fruchtähnlichen Geruch und brennend scharfen Geschmack. Der Aethyläther siedet bei 200—201°. Der Propyläther, $C_5H_7O_3 . C_3H_7$, siedet bei 215 — 216° und besitzt melonenartigen Geruch.

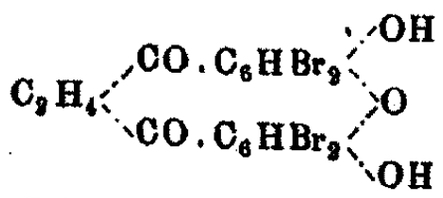
II. Ueber die Bildung von Lävulinsäure aus verschiedenen Kohlehydraten von A. v. Grote und B. Tollens. Verfasser haben bereits (l. c.) mitgetheilt, dass auch Traubenzucker, wenn auch in weit geringerer Menge, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Lävulinsäure zu liefern vermag. Sie haben jetzt gefunden, dass bei eintägigem Kochen von 30 g Dextrose mit 100 g reiner concentrirter Salzsäure in weit grösserer Menge Lävulinsäure (0.85 g Zinksalz) entsteht, dass also Dextrose, wie Lävulose, beim Kochen mit Säuren Lävulinsäure liefert, nur dass dazu stärkere Einwirkung erforderlich sei. Ebenso entsteht, wie Tollens in Gemeinschaft mit Hrn. Rodewald gefunden hat, aus Milchzucker Lävulinsäure.

III. Umwandlung der Lävulinsäure in normale Valeriansäure von E. A. Kehrer und B. Tollens. Durch Erhitzen von 5 Theilen Lävulinsäure mit 20 Theilen Jodwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.96) und 1 Theil rothem Phosphor zunächst 12 Stunden auf 150° und dann nach dem Herauslassen der Gase noch 8 Stunden auf 200°, Destillation der Masse mit Wasserdampf u. s. w. wurde bei 182—184° siedende normale Valeriansäure erhalten. Die reine Säure destillirte bei 741 mm Bar. bei 180—180.5° (corr. 185.75°) und hatte das spec. Gewicht 0.9608 bei 0°, 0.9448 bei 20°. Sie löst ca. $\frac{1}{10}$ Volumen Wasser, löst sich selbst in 27—28 Volumen Wasser,

liefert einen bei 142—143° siedenden Aethyläther, ein in wasserfreien fettglänzenden Blättchen krystallisirendes Barytsalz, ein in heissem Wasser schwerer als im kaltem lösliches Kalksalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$ und ein sehr schwer lösliches wasserfreies Silbersalz. Die Säure zeigte sich demnach in allen Punkten identisch mit der Normalvaleriansäure. Als Nebenprodukt bildete sich bei der Darstellung der Valeriansäure ein zwischen 127—280° siedendes Oel, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, die zum Theil von rauchender Salpetersäure angegriffen wurden und wie es scheint, theils aus Paraffinen, theils aus Gliedern der aromatischen Reihe bestanden, wenigstens gab das aus der Salpetersäure mit Wasser abgeschiedene Oel mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt eine dem Anilin ähnliche Chlorkalkreaktion. Pinner.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen von M. Nencki und N. Sieber, 1. Mittheilung (*Journ. pr. Chem. N. F.* **23**, 147). Löst man 15 Gewichtstheile Chlorzink in 15 Gewichtstheilen Eisessig, setzt 10 Gewichtstheile Resorcin zu und erwärmt auf 140—150°, so resultirt eine Schmelze, die, mit Wasser und verdünnter Salzsäure von Chlorzink befreit und aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, in weissen, rhombischen Blättchen oder in Nadeln erhalten wird, die bei 142° schmelzen. Der neue Körper ist Dioxyacetophenon, $C_6H_5(C_2H_3O)O_2$; die Acetylgruppe ist in den Kern des Phenols getreten. Mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt, geht es in ein dem Malin'schen Diacetresorcin (*Ann.* **138**, 78) isomeres, bei 303° siedendes, bei 72° schmelzendes Produkt über. Die Diacetverbindung des Dioxyacetophenons konnte nicht erhalten werden. In Alkalien löst sich das Keton mit tief violetter Farbe, Säuren fällen es wieder aus. Ob ein oder zwei Atome Natrium eintreten, konnte nicht festgestellt werden, die gefundene Zahl lag zwischen den beiden berechneten. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dioxyacetophenon ohne Veränderung; von concentrirter Salpetersäure wird es in das, in langen, schwach gelbgefärbten, bei 142° schmelzenden Nadeln krystallisirende Mononitroprodukt übergeführt. Dem beschriebenen Oxyketon ähnliche Körper liefert das Resorcin mit Ameisensäure und mit Buttersäure; ferner das Pyrogallol mit Essigsäure. Auch mit zweibasischen Fettsäuren vereinigt sich das Resorcin zu Ketonen. Condensationsprodukte von Resorcin und Oxalsäure mittelst Schwefelsäure sind von Claus und Andreae und von Gukassiantz erhalten worden (*diese Berichte* X, 1305 und XI, 1184). Bouchardat und Girard (*Jahresber.* 1877, 1234) beschreiben Körper, die aus Oxalsäure, Milchsäure, Camphersäure mit Phenolen und Diphenolen entstehen. Malin endlich (l. c.) und Baeyer (*diese Berichte* IV, 662) haben aus Bernsteinsäurechlorid resp. -anhydrid und

Resorcin einen Körper erhalten, der dem Fluoresceïn sehr ähnelt und als das Succineïn des Resorcins angesprochen wird. Verfasser haben aus Bernsteinsäurehydrat und Resorcin sowohl mit Hilfe von Chlorzink als von Schwefelsäure das Succinylfluoresceïn krystallinisch erhalten. Am besten werden etwa 20 g Resorcin, 13 g Bernsteinsäure und 40 g concentrirter Schwefelsäure im offenen Kolben 1 Stunde auf 190—195° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird so lange mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, als in einer Probe des Filtrats durch Bromwasser ein rother Niederschlag entsteht. Aus den ersten salzsauren Auszügen scheidet sich das Succineïn beim Erkalten in braungelben Krystallen aus, die späteren Auszüge müssen zuvor mit Ammoniak genau neutralisirt werden, da das Succineïn in Alkalien und verdünnten Säuren etwas löslich ist. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen. Als Rückstand von den salzsauren Auszügen bleibt ein Körper, der allem Anschein nach mit dem von Annaheim (*diese Berichte* X, 975) durch Erhitzen von Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure gewonnenen Produkt identisch ist. Das aus Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirte Fluoresceïn hat die Formel $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O$. Im Exsiccator und bei Temperaturen über 100° verliert es Wasser, ohne aber ein constantes Gewicht zu erreichen. Die alkalische Lösung fluorescirt wie die des gewöhnlichen Fluoresceïns. Bromwasser bildet mit der salzsauren Lösung das dem Eosin entsprechende Tetrabromderivat:



Im Zustand der Reinheit wird letzteres aus alkalischer Lösung durch Salzsäure in der Form kleiner rother Nadeln ausgeschieden. Die sauren Alkalisalze, erhalten durch Kochen der alkalischen Lösung mit überschüssiger Essigsäure, sind in Alkohol und Wasser schwer löslich, sie krystallisiren in braunrothen glänzenden Nadeln. Die sauren Salze des Calciums, Baryums und der Schwermetalle sind gleichfalls krystallinisch; sie werden aus der Alkalisalzlösung durch die Chloride gefällt. An Färbekraft steht das Succinyleosin dem Phtaleosin nicht nach. Die Nüance ist ein wenig dunkler und auf Seide nicht so stark fluorescirend. Das, übrigens gut krystallisirende, Nitroprodukt des Succinylfluoresceïns ist kein Farbstoff mehr und fluorescirt nicht. Aehnlich wie die zweibasischen Säuren verhalten sich die halogenisirten einbasischen, d. h. sie bilden mit Resorcin unter Austritt von HCl oder HBr und H_2O gleichfalls Fluoresceïne.

Schotten.

Ueber die vom Mesitylen sich ableitenden Sulfamin- und Oxysäuren von Oscar Jacobsen (*Ann. Chem.* 206, 167—206). Den

vom Verfasser in *diesen Berichten* (XII, 604) mitgetheilten Thatsachen ist hinzuzufügen: Das orthosulfaminmesitylensaure Calcium $[C_6H_2(CH_3)_2 . SO_2NH_2 . CO_2]_2Ca + 5H_2O$ ist sehr leicht löslich, ebenso das Natriumsalz, welches mit Eisenchlorid einen hellbraunen, mit Bleinitrat einen flockigen amorphen, in Bleiacetat leicht löslichen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, in der Hitze leicht löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen flockigen unlöslichen, mit Silbernitrat einen in heissem Wasser etwas löslichen Niederschlag giebt. Bei tagelangem Kochen von Mesitylensulfamid mit Chromsäuregemisch entsteht neben der *o*-Sulfaminmesitylensäure Essigsäure und in geringer Menge eine Sulfaminuvitinsäure.

Die Parasulfaminmesitylensäure entsteht beim Eintragen einer Lösung von 100 g Mesitylensulfamid und 50 g Kaliumhydrat (in 2 L heissem Wasser gelöst) in eine warme Lösung von 200 g Kaliumpermanganat (in 3 L Wasser) und 12stündiges Digeriren der Mischung bei 50—60°. Das eingeengte Filtrat wird mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Flüssigkeit nur schwach alkalisch reagirt, das sich abscheidende, unveränderte Sulfamid abfiltrirt, mit überschüssiger Salzsäure das entstandene Gemenge von Ortho- und Parasäure gefällt, der Niederschlag in die Calciumsalze übergeführt, diese durch fraktionirte Krystallisation getrennt, wobei das Salz der Parasäure zuerst krystallisirt und die Säure aus dem Salz in Freiheit gesetzt. Völlig gereinigt wird sie dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Ihr Kalksalz enthält $2H_2O$ und krystallisirt in glasglänzenden, in kaltem Wasser mässig löslichen Prismen. Das sehr lösliche Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid einen braunen, mit Bleinitrat einen flockigen, in heissem Wasser ziemlich löslichen, mit Quecksilberchlorid einen aus heissem Wasser in Nadelsternen krystallisirenden, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen ganz unlöslichen, mit Silbernitrat einen aus vielem heissen Wasser in langen Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Die oben erwähnte Sulfaminuvitinsäure entsteht bei weiterer Oxydation sowohl der Ortho- als der Parasulfaminmesitylensäure (je 25 g unter Zusatz der erforderlichen Menge K_2CO_3 in 1 L Wasser gelöst) mit 2 Th. Kaliumpermanganat bei 50—60°, schliesslich bei 100°. Hierbei bleibt ein Theil der Sulfaminmesitylensäure unverändert, während ein anderer Theil zu Sulfamintrimesinsäure oxydirt wird. Das vom Mangansuperoxyd erhaltene Filtrat wird auf etwa 1½ L eingedampft und mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach einiger Zeit scheidet sich Sulfaminmesitylensäure ab, während der Rest mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Die Lösung wird weiter eingedampft, bis sie beim Erkalten zum halbflüssigen Krystallbrei erstarrt, dieser mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure zusammengerieben, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der fast

reine Sulfaminuvitinsäure hinterlässt, und die salzsaure Lösung weiter eingedampft. Es krystallisirt alsdann zuerst in rhombischen Tafeln oder Blättern saures sulfuvitinsaures Kalium, zuletzt saures sulfamintrimesinsaures Kalium in langen faserigen Krystallen, die durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure und Aether von Sulfaminuvitinsäure befreit werden. Die Sulfaminuvitinsäure scheidet sich stets als Anhydrosäure, $C_9H_7NSO_5$, aus, bildet kleine durchsichtige Prismenbüschel, ist schwer in kaltem und in ca. 20 Th. kochendem Wasser, äusserst leicht in Weingeist und Aether, wenig in Chloroform löslich und schmilzt bei 270—272°. Ihr Barytsalz, $C_9H_7NSO_6Ba$, ist eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche undeutlich krystallinische Masse, ihr neutrales Kaliumsalz, $C_9H_7NSO_6K_2$, bildet leicht lösliche Nadeln, das saure Salz, $C_9H_8NSO_6K$, schwer lösliche, sternförmig vereinigte lange Blätter oder feine Nadeln. Das Ammoniumsalz, eine leicht lösliche Krystallmasse, giebt mit Eisenchlorid einen rehbraunen, in überschüssigem Ammoniaksalz, auch in grossem Ueberschuss des Fällungsmittels mit rothbrauner Farbe löslichen Niederschlag, mit Kupfersulfat einen hellblauen krystallinischen, mit Bleiacetat einen voluminösen amorphen, in heissem Wasser löslichen und daraus krystallisirenden, mit Silbernitrat einen allmählich krystallinisch werdenden, sehr wenig löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen ganz unlöslichen Niederschlag.

Das oben erwähnte saure sulfuvitinsaure Kalium, $C_9H_7SO_7K + 2H_2O$, ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in grossen Blättern oder rhombischen Tafeln. Durch Fällen mit Bleizucker und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Sulfuvitinsäure, die aus concentrirter Lösung auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in derben spiessigen, sehr leicht löslichen und hygroskopischen Krystallen sich abscheidet. Sie ist wasserfrei. Das Baryumsalz, $(C_9H_6SO_7)_2Ba_3$, bildet leichte Krystallkrusten. Bei 12.5° lösen 100 Th. Wasser 3.23 Th. des Salzes, in der Hitze etwas weniger. Das neutrale Kaliumsalz bildet leicht lösliche, harte, durchsichtige Krystalle. Dasselbe giebt mit Eisenchlorid braunrothe Färbung, mit Kupfersulfat erst beim Kochen einen blauen krystallinischen, mit Bleisalzen einen voluminösen, beim Erhitzen krystallinisch werdenden, mit Bleiessig einen amorphen, mit Silbernitrat einen in der Wärme ziemlich leicht löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen gelatinösen Niederschlag. (Das saure Kaliumsalz giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Kupfersulfat, Blei- und Silbernitrat keine Fällung, mit Bleiacetat einen allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag). Beim Schmelzen mit Kali geht die Säure in Oxyuvitinsäure über. Diese Säure, $C_9H_8O_5$, welche isomer ist der von Jacobsen früher (*Ann. Chem.* 195, 287) beschriebenen, ist ein auch in heissem Wasser sehr wenig lösliches, undeutlich kry-

stallinisches Pulver, löst sich sehr leicht in Weingeist, mässig leicht in Aether, kaum in Chloroform, erweicht bei 280°, schmilzt bei schnellem Erhitzen unter einiger Zersetzung bei 290° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt als leichte, aus mikroskopisch kleinen derben Krystallen bestehende lockere Masse. Das Baryumsalz, $C_9H_6O_5Ba$, scheidet sich aus ziemlich concentrirter Lösung als warzig gelatinöse Masse aus, das Calciumsalz, $C_9H_6O_5Ca + 2H_2O$, bildet sehr leicht lösliche, das saure Salz, $(C_9H_7O_5)_2Ca + 2H_2O$, in der Kälte mässig leicht lösliche Krystalle. Aus dem neutralen Salz entsteht durch Zuckerkalklösung das basische Salz, $(C_9H_5O_5)_2Ca_3$, als amorpher, fast unlöslicher Niederschlag. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid in verdünnter Lösung intensive Rothfärbung, in concentrirter Lösung einen braunrothen Niederschlag, mit Kupfersulfat einen apfelgrünen amorphen, mit Silbernitrat einen fast gelatinösen, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirenden, mit Zinksulfat in der Kälte keinen, in der Hitze einen krystallinischen, beim Erkalten sich wieder lösenden Niederschlag. Mit Cadmiumsulfat giebt es einen in der Hitze leicht löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen ganz unlöslichen Niederschlag. Der Dimethyläther, $C_9H_6O_5.(CH_3)_2$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, bildet grosse, spiessige, bei 128° schmelzende Nadeln. Der Diäthyläther bildet allmählich erstarrende Oeltropfen. Der Monäthyläther, $C_9H_7O_5.C_2H_5 + H_2O$, scheidet sich nach dem Verjagen des Diäthyläthers mit Wasserdampf aus dem Rückstand in Nadeln aus, die kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser sich lösen und mit Eisenchlorid intensiv purpurrothe Färbung geben. Das Kalksalz, $(C_9H_6O_5.C_2H_5)_2Ca$, bildet feine, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln. Beim Erhitzen der Oxyuvitinsäure mit concentrirter Salzsäure auf 200—210° entsteht neben einer kleinen Menge eines Farbstoffs ein erstarrendes Kresol, dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid schwach blaue, dessen weingeistige Lösung damit lebhaft grüne Färbung giebt und das beim Schmelzen mit Kali lediglich Salicylsäure liefert. Aus der Diorthooxyuvitinsäure hatte früher Jacobsen ebenfalls bei gleicher Behandlung Salicylsäure erhalten. Es hat sich jetzt herausgestellt, dass das damals verwendete Produkt nicht rein gewesen ist, dass neben der Salicylsäure (die damals übersehene) Paroxybenzoësäure und dass bei Anwendung ganz reinen Materials lediglich Paroxybenzoësäure entsteht.

Das saure Kaliumsalz der Sulfamintrimesinsäure, $C_9H_4O_6.SO_2NH_2.K + 2H_2O$, ist eine ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser lösliche, langfaserige, weiche Krystallmasse. Mit Salzsäure auf 200—210° erhitzt geht es in trimesinsaures

Kalium über. Mit Eisenchlorid giebt es einen hellbraunen, mit Kupfersulfat einen hellblauen, in der Hitze ziemlich reichlich löslichen, mit Bleiacetat einen flockigen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen amorphen unlöslichen Niederschlag. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert das Kaliumsalz die von Ost beschriebene Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Dieselbe giebt mit Eisenchlorid nicht, wie Ost angegeben, dunkelrothe, sondern eine röthlichbraune, bei grosser Verdünnung röthlichgelbbraune Färbung. Pinner.

Ueber Pyridinbasen von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 92, 413). Verfasser hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Produkte der Destillation von Cinchonin mit Kaliumhydrat die niedrig siedenden Fraktionen des rohen Chinolins untersucht. In den von 80—110° siedenden Antheilen, die hauptsächlich aus Wasser bestanden, konnte eine kleine Menge Methylamin nachgewiesen werden. Fraktion 110—130°, welche nur gering war, enthielt eine kleine Menge eines Lutidin, dessen Chlorhydrat in sehr zerfliesslichen Blättern und dessen Platinsalz in feinen gelben Plättchen krystallisirte. In der bei 130—160° siedenden Fraktion war das von Anderson beschriebene Lutidin (Siedep. 165°) enthalten. Bei der Oxydation dieses Lutidins (33 g) mit Kaliumpermanganat (146 g in 6 L Wasser gelöst) bei gewöhnlicher Temperatur entsteht erst nach mehrmonatlichem Stehen Nicotinsäure $C_6H_5NO_2$. Verfasser ist daher geneigt, dieses Lutidin als Aethylpyridin zu betrachten.

Endlich sind auch die in geringer Menge neben den Pyridinbasen auftretenden neutralen Körper durch Ausschütteln der stark angesäuerten Lösung mit Aether untersucht und aus ihnen durch Fraktionirung eine bei 124—125° siedende leicht bewegliche Flüssigkeit $C_7H_{14}O_2$ isolirt worden, die bei der Verseifung Essigsäure lieferte und daher Amylacetat war. Pinner.

Untersuchungen über das Stuppfett von Guido Goldschmiedt und M. v. Schmidt (*Monatsh. f. Chem.* 2, 1—22). Bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Quecksilbererze findet sich in den Quecksilbercondensationskammern neben dem Metall ein „Stupp“ genanntes Produkt, welches, nachdem es mechanisch von anhaftendem Quecksilber befreit ist, zur Gewinnung des in ihm bleibenden Quecksilbergehaltes noch einmal in die Muffelöfen gebracht wird. Alsdann finden sich in den Kammern neben staubförmigem Stupp auch Klumpen einer zähen schmierigen Masse, das „Stuppfett“, welches den Gegenstand der Untersuchung bildete. Die Masse wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht, der in Alkohol unlösliche, schwarze, schmierige Rückstand mit siedendem Benzol behandelt, worin bis auf einen geringen unorganischen Rest (Quecksilber, Schwefelquecksilber, Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia, Gyps, Thon) sich Alles löste, die Lösung verdampft, die zurückbleibende dunkle Krystallmasse aus

grossen Mengen kochenden Alkohols umkrystallisirt und so bei 248° schmelzendes Chrysen, $C_{18}H_{12}$, in weissen Blättchen erhalten. Der oben erwähnte in kochendem Weingeist gelöste Antheil, die Hauptmenge des Stuppfetts, krystallisirt zum Theil beim Erkalten, zum Theil beim Einengen der Lösung, während schliesslich eine dicke braune Flüssigkeit zurückbleibt. Der krystallisirende Theil wurde durch sehr oft wiederholte fraktionirte Fällung mit Pikrinsäure (vergl. *diese Berichte* X, 2022) in seine einzelnen Bestandtheile zerlegt. Die schwerstlösliche Pikrinsäureverbindung vom Schmelzp. 222° zeigte sich als die Verbindung des Pyrens, $C_{16}H_{10}$, welches nach völliger Reinigung bei 149—150° schmolz, die zweite isolirte Pikrinsäureverbindung (Schmelzp. 185°) war die des Idryls, $C_{15}H_{10}$, (Schmelzpunkt 110°), die dritte Pikrinsäureverbindung schmolz bei 144° und war die des Phenanthrens, $C_{14}H_{10}$, (Schmelzp. 100°). Die unter 140° schmelzenden Antheile wurden mit Ammoniak zerlegt, destillirt, das Destillat in Pikrate umgewandelt und diese umkrystallisirt. So wurden rein gewonnen Anthracen, und neben Phenanthren Diphenyl, welche durch Destillation mit Wasserdampf, wobei das mit Pikrinsäure sich nicht verbindende Diphenyl überging, von einander getrennt wurden.

Das nach dem Abdestilliren des Weingeistes zurückbleibende dicke Oel wurde fraktionirt, die aus den einzelnen Fraktionen sich abscheidenden Krystalle theils durch die Pikrate, theils für sich durch Umkrystallisiren gereinigt und die öligen Antheile durch sorgfältiges Fraktioniren und durch die Pikrate in die einzelnen Verbindungen zerlegt. So wurden gewonnen: Naphtalin, Diphenyl, Diphenylenoxyd, $C_{12}H_8O$, (Schmelzp. 80—81°, Schmelzp. des Pikrats, $C_{12}H_8O.C_6H_3N_3O_7$, 94°), Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, (Schmelzp. 94°, Schmelzp. des Pikrats 160°), Chinolin, dessen Platinsalz mit $2H_2O$ krystallisirend gefunden wurde und dessen Pikrat bei 203° schmolz, Methylnaphtalin und Aethylnaphtalin. Die relativen Mengenverhältnisse dieser Stoffe waren ungefähr (in Proc.): Chrysen 0.1, Pyren 20.0, Idryl 12.0, Anthracen 0.1, Phenanthren 45.0, Diphenyl 0.5, Acenaphten 0.003, Naphtalin 3.0, Methylnaphtalin 0.005, Aethylnaphtalin 0.003, Diphenylenoxyd 0.3, Chinolin 0.003, Mineralbestandtheile 0.5. Pinner.

Ueber eine Tetrahydrocinchoninsäure v. H. Weidel (*Monatsh. f. Chem.* 2, 29). Erhitzt man 20 g Cinchoninsäure, der man 10 g Zinnchlorür zugesetzt hat, mit 28 g Zinn und etwa 100 g concentrirter Salzsäure, bis die erst auftretende orangegelbe Färbung wieder verschwunden ist, dampft auf dem Wasserbade ein und entfernt aus dem wieder in Wasser gelösten Rückstand das Zinn durch Schwefelwasserstoff, so krystallisirt nach dem Eindampfen des Filtrats bis zum dünnen Syrup das Chlorhydrat der Tetrahydrocinchoninsäure,

$C_{10}H_{11}NO_2 . HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, in monosymmetrischen, stark glänzenden Tafeln, die leicht in Wasser, auch in Weingeist sich lösen und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung geben. Die Farbe wird allmählich grün und verschwindet nach längerem Stehen. Das Platinsalz, $(C_{10}H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$, bildet dunkelgelbe, aus kleinen Blättchen bestehende Krusten. Die Lösung der freien Tetrahydrocinchoninsäure färbt sich beim Abdampfen dunkel. Mit Kalk destillirt liefert sie anscheinend Tetrahydrochinolin. Endlich giebt sie mit wasserentziehenden Substanzen unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung basische, den Chinaalkaloïden ähnliche Produkte. Pinner.

Ueber ein neues Derivat der Gallussäure und dessen Anwendung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure v. Joh. Oser u. Wilh. Kalmann (*Monatsh. f. Chemie* 2, 50—56). Die früher (*diese Berichte* IX, 135) von Oser und Flögl beschriebene, durch Oxydation der Gallussäure mit Kaliumpermanganat zu erhaltende Säure $C_{14}H_{10}O_8$, welche sie jetzt Tetrahydroellagsäure nennen, wird durch Schmelzen mit 5 Theilen Kaliumhydrat, bis eine Probe mit Schwefelsäure einen grünlichgelben Niederschlag giebt, in eine aus heissem Wasser umzukrystallisirende isomere Säure $C_{14}H_{10}O_8$ verwandelt. Dieselbe wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° nicht verändert, bei 200—220° beginnt sie schwach zu sublimiren und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Sie ist sehr schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich, giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid rothbraune, mit Eisenvitriol olivengrüne Färbung und mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen gelbgrünen, rasch dunkelbraun werdenden Niederschlag. Setzt man zu der in Wasser aufgerührten Säure Kali- oder Natronlauge, so tritt Anfangs nur Lösung mit olivengrüner Färbung ein, sobald aber das Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, färbt sich die Lösung, besonders schnell beim Schütteln mit Luft, carminroth. Diese rothe Lösung besitzt grosses Färbungsvermögen, wird durch Kohlensäure durchaus nicht modificirt, schlägt aber auf Zusatz verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei geringstem Säureüberschuss in gelb um. Verfasser empfehlen daher die Säure als Indicator bei der Titrirung von Soda und Pottasche. Da die erwähnte Rothfärbung auch durch Calcium- und Magnesiumcarbonat hervorgebracht wird, so eignet sich die Substanz namentlich zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in Wässern. Pinner.

Untersuchungen über Kynurensäure v. M. Kretschy (*Monatsh. f. Chem.* 2, 57—85). Der in *diesen Berichten* XII, 1673 gegebenen vorläufigen Mittheilung ist hinzuzufügen: Die Kynurensäure krystallisirt in anscheinend rhombischen Prismen, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$, schmilzt unter leichtem Schäumen bei 257—258°,

ist kaum in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser löslich (1000 Theile Wasser lösen bei 99.6° 0.9 Theile), leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten. Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in Schüppchen oder Nadeln und ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet feine, seidenglänzende Nadeln und ist in heissem Wasser leichter löslich als das Barytsalz, das Kupfersalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + 2H_2O$, ist ein gelblich grüner, krystallinischer, auch in heissem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, das Silbersalz, $C_{10}H_6NO_3Ag + H_2O$, ein weisser, kaum löslicher Niederschlag, das Ammoniumsalz, $C_{10}H_6NO_3.NH_4$, ist sehr leicht in Wasser löslich, das Kaliumsalz, $C_{10}H_6NO_3K + 2H_2O$, bildet sehr leicht verwitternde und leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln. — Das durch längeres Erhitzen der Kynurensäure bis zur Schmelztemperatur durch Kohlensäureabspaltung entstehende Kynurin, C_9H_7NO, bildet farblose, glänzende, monosymmetrische, wasserfreie Prismen, oder (bei schnellem Auskrystallisiren) $3H_2O$ enthaltende, rasch verwitternde Nadeln, ist wenig in kaltem Wasser (0.477 Theile in 100 Theilen Wasser bei 15°), leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 201°, erstarrt bei 160°, zersetzt sich bei versuchter Destillation, schmeckt bitter und giebt mit Eisenchlorid schwach carminrothe, mit Eisenvitriol schwach gelbliche, mit Millon's Reagenz allmählich intensiv gelbgrüne Färbung. Das salzsaure Salz, $(C_9H_7NO)_2.HCl + 2H_2O$, scheint wenig beständig zu sein und bildet grosse, monosymmetrische Prismen oder stark glänzende Nadeln, das Platinsalz, $(C_9H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein gelber, schwer in Wasser, etwas leichter in Weingeist löslicher Niederschlag. Acetylchlorid reagirt leicht auf Kynurin und erzeugt eine durch Wasser zersetzbare Verbindung. (Die Kynurensäure wird durch Essigsäureanhydrid unterhalb 140° nicht verändert, oberhalb 140° erleidet sie tiefer greifende Veränderung.) Ein Gemisch von Phosphorpentachlorid (2 Theile) und Phosphoroxychlorid (6 Theile) liefert mit Kynurin (1 Theil) ein Chlorsubstitut, welches leicht zersetzlich ist und von welchem das Platindoppelsalz, $(C_9H_6ClNO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, analysirt wurde. Mit Zinkstaub destillirt giebt Kynurin Chinolin, mit Natriumamalgam behandelt einen gelben, in Natronlauge unlöslichen, schon bei 100° etwas flüchtigen Körper $C_{18}H_{20}N_2O_2$. — Schliesslich wird die Ansicht ausgesprochen, dass die namentlich bei reichlicher Fleischfütterung in etwas grösserer Menge im Hundeharn auftretende Kynurensäure vielleicht ihre Entstehung dem Zerfall der Eiweisskörper verdanke. Pinner.

Ueber ein Glycosid aus dem Epheu von L. Vernet (*Compt. rend.* 92, 360). Verfasser hat auf folgendem Wege aus dem Epheu ein

Glycosid isolirt. Die zerstossenen und mit Wasser erschöpften Blätter werden mit Weingeist ausgezogen, der Auszug zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem Benzol behandelt und der ungelöste Theil in kochendem Aceton gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Glycosid ab und wird nach dem Waschen mit Aceton aus Weingeist umkrystallisirt. Es bildet farblose, seidenglänzende Nadeln von schwach süssem Geschmack, schmilzt unter schwacher Färbung bei 233°, ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroleum, sehr wenig in der Kälte, leichter in der Hitze löslich in Aceton, Benzol und Aether, am besten in kochendem Weingeist, leicht löslich in heissen Alkalien. Seine weingeistige Lösung dreht nach links $[\alpha]_D = -47.5^0$ bei 22°. Es reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wohl aber nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Mit 4procentiger Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt liefert es 28.3 pCt. eines beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in durchsichtigen, ziemlich voluminösen Krystallen anschiessenden Zuckers, der durch Hefe nicht in Gährung versetzt wird und dessen wässrige Lösung frisch bereitet das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +98.58^0$, nach 24 Stunden $+76.2^0$ besitzt. Neben dem Zucker scheidet sich ein bei 278—280° schmelzender, farb- und geschmackloser Körper ab, der dieselbe Löslichkeit besitzt, wie das Glycosid, nur in Weingeist weniger löslich ist und nach rechts dreht ($[\alpha]_D = +42.6^0$). Er besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O_6$, das Glycosid $C_{32}H_{54}O_{11}$. Plugge.

Untersuchungen über die Wurzel von Rhinacanthus communis von P. Liborius (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 98—111). Die Wurzel enthielt ausser den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen in den alkoholischen Auszug übergehendes Rhinacanthin, einen harzigen, kirschrothen, stickstofffreien Körper, dessen alkoholische Lösung durch Alkali roth, durch Säuren grüngelb gefärbt wird.

Mylius.

Beitrag zur Kenntniss der japanischen Belladonnawurzel (Scopolia Japonica) von A. Langgaard (*Arch. Pharm.* XV, 135 bis 138). In der Wurzel wurde ein aus saurer Lösung in Chloroform übergehendes und ein aus alkalischer Lösung darin übergehendes Alkaloïd gefunden. Die analytischen Reaktionen des letztern und seine mydriatische Wirkung machen es wahrscheinlich, dass dasselbe Atropin oder eine demselben nahe stehende Base ist. Das erste, ebenfalls mydriatische Alkaloïd wird nach dem japanischen Namen der Wurzel, Roto, Rotoïn genannt. Mylius.

Physiologische Chemie.

Zur Kenntniss der Oxydation aromatischer Substanzen im Thierkörper von C. Preusse (*Zeitschr. physiol. Chemie* 5, 57—66). Werden aromatische Körper von isomerer Zusammensetzung an Thiere verfüttert, so erfahren sie keine gleichartige Oxydation wie durch Experimente mit den drei Kresolen gezeigt wird. Das Parakresol geht nach Baumann's Beobachtungen zum Theil in Paroxybenzoësäure über, zum Theil wird es als Parakresolschwefelsäure ausgeschieden. Die Menge der nach Fütterung von 15 g Parakresol im Harn gefundenen Paroxybenzoësäure betrug 1.5 g. Aus Orthokresol bildet sich keine Salicylsäure, sondern es wird zu einem Theil in Hydrotoluchinon umgewandelt, zum anderen Theile verlässt es den Körper als Orthokresolschwefelsäure. Das Metakresol erleidet keinerlei Oxydation, sondern wird lediglich als Aetherschwefelsäure ausgeschieden. Von den analogen Bromtoluolen wurde die Para- und die Orthoverbindung auf ihr Verhalten im Thierkörper geprüft. Beide gehen in die entsprechenden Hippursäuren über; eine Einführung einer Hydroxylgruppe in den Benzolkern des Orthotoluol, wie es bei Fütterung von Orthokresol geschieht, findet nicht statt. Brom in anorganischer Verbindung, welche auf eine vollständige Oxydation der Bromtoluole schliessen lassen würde, ist im Harn nicht gefunden worden.

Preusse.

Ueber die Bedeutung der anorganischen Salze für die Ernährung des Thieres von N. Lunin (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 31—39). Nach den Untersuchungen Forster's (*Zeitschr. f. Biologie* 9) gehen Thiere, welche mit Stärkemehl, Fett und aschefreien Fleischrückständen gefüttert werden, schnell zu Grunde. Forster schliesst daraus, dass dem Thierkörper zu seiner Erhaltung gewisse Salze in bestimmter Menge zugeführt werden müssen, wenn er nicht durch Verarmung daran zu Grunde gehen soll. Lunin stellte ähnliche Fütterungsversuche an. Er gab Mäusen ein Gemisch von Rohrzucker und dem Coagulum der süssen Milch, welches durch Fällung derselben mit Essigsäure dargestellt und mit Wasser ausgelaugt war. Der Aschengehalt betrug 0.052 — 0.08. Zum Trinken wurde destillirtes Wasser verabreicht. Die Mäuse starben innerhalb 11—21 Tagen. (Erhielten sie nur destillirtes Wasser, so gingen sie schon innerhalb 3 bis 4 Tagen zu Grunde). Wurde dem vorgenannten Futter zur Sättigung der aus dem Schwefel des Caseïn gebildeten Schwefelsäure eine äquivalente Menge kohlensaures Natron zugemischt, so dass sich das saure Salz bilden konnte, so verendeten die Mäuse später (innerhalb 16—36 Tagen), bekamen sie statt dieses Salzes Chlornatrium zum Futter, so starben sie innerhalb von Zeiten, wie wenn sie kein

Salz erhalten hätten. Wurde dem Caseïn Fett, Rohrzucker und sämmtliche Salze der Milch in geeigneten Mengen zugefügt, so lebten die Mäuse nicht länger als 20—31 Tage. Versuche mit kohlensaurem Kali resp. Chlorkalium, welchen Kemmerich (*Pflüger's Arch.* 2, 79) eine grössere Bedeutung bei der Ernährung zuschreibt, als den entsprechenden Natronsalzen, ergaben ähnliche Resultate. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die aus den Albuminstoffen gebildete freie Schwefelsäure in erster Linie dem Thierkörper gefährlich wird. In einer zweiten Versuchsreihe wurden neben dem Caseïn, Fett und Rohrzucker den Mäusen sämmtliche Milchsalze in geeigneten Mengen geboten; auch damit gingen sie innerhalb 20—31 Tagen zu Grunde. Da nun aber Mäuse mit reiner Milch beliebig lange erhalten werden können, so schliesst Lunin dass in der Milch ausser Caseïn, Albumin, Fett, Zucker und Salzen noch andere Stoffe enthalten sein müssen, (wie das Lecithin) welche zur Unterhaltung des Lebens nothwendig sind. Preusse.

Ueber das Vorkommen von Eisen nach Blutextravasationen von A. J. Kunkel (*Zeitschr. phys. Chem.* 5, 40—56). Blutextravasate verschwinden auf die Weise, dass die organischen Körper derselben aufgesogen werden und dass das in den Blutkörperchen enthaltene Eisen, sofern jene nicht unverändert in die Säftemasse aufgenommen werden, an Ort und Stelle zurückbleibt. Dementsprechend enthalten jüngere Extravasate weniger Eisen als ältere. In zwei, einige Wochen alten Blutergüssen fand Kunkel 1.7 pCt und 4.6 pCt. Eisenoxydhydrat, in einer ganz alten Cyste 10.3 pCt. Nach einer Einspritzung von milchsaurem Eisenoxydul konnte wohl das Eisen am Ort der Application, nicht aber die Milchsäure aufgefunden werden. Die Verbindung, in welcher das Eisen abgelagert wird, ist die des Eisenoxydhydrats, wie das mikroskopische Aussehen und die chemische Reaktion erweist. In einem Anhange bespricht Verfasser das Verhalten der Alkaloïde im Thierkörper, welche in gewissen Organen längere oder kürzere Zeit zurückgehalten werden (Jacques, Heger, *diese Berichte* XIII, 1482). Die Alkaloïde zeigen hierin gewisse Analogien mit dem Eisen, welches wie bekannt in drüsigen Organen, entfernt von der ersten Ablagerungsstelle, mittelst des Lymphstromes deponirt wird. Bei den Alkaloïden veranlassen vielleicht unlösliche Verbindungen mit den Eiweisskörpern (Rossbach) ihr längeres Verbleiben in den genannten Organen. Preusse.

Ueber die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen des Harns von Franz Hofmeister (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 67—74). Grosse Mengen Hundeharns (nicht unter 10 Liter) werden mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums concentrirter Salzsäure und darauf mit Phosphorwolframsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure (5 : 100 Wasser) bis

zur völligen Entfernung des Chlors gewaschen, dann mit Barytwasser zum dünnen Brei angerührt, zum Kochen erhitzt und mit Barythydrat bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das Filtrat wird mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, filtrirt, eingeengt und noch warm mit Salzsäure versetzt. Der darauf entstehende Niederschlag ist Kynurensäure; die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederum mit Phosphorwolframsäure versetzt, mit Schwefelsäure gewaschen und mit Baryt wie oben behandelt. Aus der vom überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Filtriren getrennten Flüssigkeit fällt Chlorzink Kreatininchlorzink. In der vom Chlorzink abfiltrirten, mit Ammoniak und ammonikalischer Silberlösung versetzten Lösung entstand kein Niederschlag. Xanthinbasen waren somit in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. In Menschenharn, welcher auf dieselbe Weise behandelt war, fand sich keine Kynurensäure oder höchstens Spuren davon; dagegen wurde Kreatinin und Xanthin nachgewiesen. Die Löslichkeit der mit Phosphorwolframsäure gebildeten Verbindung der Kynurensäure in Wasser ist sehr gering: nach 24stündigem Stehen bildete sich noch ein Niederschlag aus einer Lösung, welche $\frac{1}{15000}$ der Säure enthielt. Auch das Kreatinin fällt noch aus Lösungen mit einem Gehalt von $\frac{1}{15000}$ nach 24 Stunden, wenn zum Ansäuern eine starke Mineralsäure benutzt wird; wendet man Essigsäure an, so gelingt die Abscheidung nur aus concentrirten Lösungen. Diese Eigenschaft läßt sich beim Nachweise von Peptonen im menschlichen Harn, welche ebenfalls mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag geben, und zur Trennung derselben vom Kreatinin verwerthen. Man versetzt den Harn mit $\frac{1}{4}$ concentrirter Essigsäure und fügt phosphorwolframsaures Natron hinzu, eine milchige Trübung deutet die Gegenwart von Pepton an, das im Niederschlage mit Millons Reagens und mit der Biuretreaktion weiter nachgewiesen wird. Prousse.

Ueber eine durch Kaliumhypermanganat aus Hühnereiweiss erhaltene stickstoff- und schwefelhaltige unkrystallisirbare Säure von E. Brücke (*Monatsh. f. Chem.* 2, 23). Wird Hühnereiweiss mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung versetzt und von Zeit zu Zeit mit Wasser benetztes Kaliumpermanganat hinzugefügt, bis dasselbe kaum noch reducirt wird, alsdann mit heissem Wasser die Masse verdünnt und filtrirt, so wird durch Säuren ein amorpher Niederschlag erzeugt. Dieser Niederschlag, welcher, wie in einer Nachschrift angegeben ist, ein Gemenge zweier Substanzen ist, wird in seinen Reaktionen beschrieben, indem Verfasser die Chemiker auf die eingehende Untersuchung desselben aufmerksam macht. Pinner.

Analytische Chemie.

Untersuchung des Bieres auf fremde Bitterstoffe von Dragendorff (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1881, No. 3 und 4). Verfasser hat den bereits (im *Archiv f. Pharm.* XX, Jahrg. 1874, *Aprilheft*) publicirten Gang der Bieranalyse auf Grundlage der von ihm in Gemeinschaft mit Kubicki, Jundzill, und besonders mit Meyke ausgeführten Versuche [1]) folgendermassen modificirt: 2 Liter Bier werden zur Vertreibung der Kohlensäure auf dem Wasserbade erhitzt und bis auf circa die Hälfte eingedampft; darauf wird die noch heisse Flüssigkeit zur Ausfällung der Hopfenbitterstoffe mit einer an Bleioxyd sehr reichen Bleiessiglösung versetzt. Die Fällung kann auch mit gewöhnlichem Bleiessig und Ammoniak bewerkstelligt werden. Der Bleiniederschlag wird so schnell wie möglich filtrirt und dabei vor der Einwirkung der Luftkohlensäure, welche ihn wiederum zersetzt, geschützt. Ein Auswaschen ist nicht nöthig. Aus dem Filtrate wird das überschüssig zugesetzte Blei durch die erforderliche Menge Schwefelsäure gefällt; Gelatinezusatz vor dem Versetzen mit Schwefelsäure bewirkt ein schnelles Sedimentiren des Bleisulfats. Das Filtrat vom Bleisulfatniederschlag darf bei einem unverfälschten Biere nicht mehr bitter schmecken; dasselbe wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass alle Schwefelsäure und ein Theil der Essigsäure neutralisirt werden und darauf auf 250—300 cc eingedampft. Man setzt alsdann zur Ausfällung von Dextrin 4 Raumtheile absoluten Alkohols hinzu, filtrirt nach 24 Stunden und destillirt den Alkohol ab. Der sauer reagirende Rückstand wird successive mit Petroleumäther (33—36° C. Siedep.), Benzol und Chloroform ausgeschüttelt und die Ausschüttelung in derselben Reihenfolge wiederholt, nachdem die Flüssigkeit durch Ammoniak alkalisch gemacht worden war.

Bei reinem Biere, aus Malz und Hopfen bereitet, hinterlassen die drei genannten Lösungsmittel geringe, kaum bitterlich schmeckende Rückstände mit wenig charakteristischen Reaktionen (Alkaloïdreaktionen).

Wermuth: Petroleumäther nimmt das ätherische Oel und einen Theil des Bitterstoffes auf; letzterer geht auch in Benzol und Chloroform über; concentrirte Schwefelsäure löst ihn braun, die Lösung wird violett. Im Uebrigen giebt der Rückstand der Extraktionen die Reaktionen des Absynthins.

---

[1]) Kubicky: Beiträge zur Ermittelung fremder Bitterstoffe im Biere. Diss. Dorpat 1878. Jundzill: Ueber Ermittelung einiger Bitterstoffe im Biere. Diss. Dorpat 1878. Dragendorff: Die Herbstzeitlose im Bier; Frankfurt, Adelmann 1877. Meyke: Beiträge zur Ermittelung einiger Hopfensurrogate im Biere.

Ledum palustre (Porsch): Petroleumäther entzieht das charakteristisch riechende, ätherische Oel. Benzol und Chloroform nehmen amorphe, bitterschmeckende Massen auf, welche mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gekocht, den Geruch nach Ericinol entwickeln.

Menyanthes trifoliata (Bitterklee): Benzol und noch besser Chloroform entziehen das Menyanthin (von charakteristischem Geschmack). Der Verdunstungsrückstand entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch des Menyanthols.

Quassia: Benzol, namentlich Chloroform nimmt reichlich Quassin auf.

Colchicumsaamen: Benzol und namentlich Chloroform extrahiren sowohl aus saurer, wie alkalischer Lösung das Colchicin und Colchiceïn, von bitterem Geschmack und charakteristischem Verhalten zu Schwefelsäure und Salpeter. Die gelbe Lösung der Bitterstoffe in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpeter violett, blau und später grün. Setzt man zur Lösung in Salpetersäure (1.30 specifisches Gewicht), welche ebenfalls die letzteren Farbenreaktionen bewirkt, nach dem Abblassen Kalilauge zu, so stellt sich eine kirsch- bis blutrothe Färbung ein. Um andere Bestandtheile des Rückstandes, welche die Farbenreaktionen stören können, zu beseitigen, empfiehlt es sich, den Rückstand in heissem Wasser zu lösen, mit Chloroform zu schütteln und diese Operationen öfters zu wiederholen. Oder man fällt das Colchicin aus der wässrigen Lösung durch Tannin und setzt es dann durch Bleioxyd wieder in Freiheit. — Derjenige normale Bierbestandtheil, welcher in seinen Reaktionen dem Colchicin ähnelt (vergl. Geldern, *Arch. f. Pharm.* Bd. IX (1876) p. 32; Dannenberg, *ibid.* Bd. VIII (1876) p. 411 u. Bd. X (1877) p. 97, Griessmayer, *Dingl. pol. J.* Bd. 212, 67) kann nach dieser Isolirungsmethode zu Irrthümern nicht Anlass geben.

Kokkelskörner (Cocculi indici): Durch Chloroform, noch leichter durch Amylalkohol wird das Pikrotoxin ausgeschüttelt. Der Rückstand reducirt alkalische Kupferlösung und wirkt auf Fische giftig; man muss ihn, um mit ihm Farbenreaktionen anstellen zu können, erst in warmem Wasser lösen, filtriren und das Filtrat mit Chloroform ausschütteln. Sobald nach dieser mehrmals wiederholten Operation der Rückstand der Chloroformausschüttelung krystallinisch erscheint, wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte Pikrotoxin giebt mit Salpeter und Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge versetzt eine ziegelrothe Farbenreaktion (Langley's Reaktion).

Coloquinten: Das Colocynthin geht in Chloroform über; es schmeckt bitter, löst sich in concentrirter Schwefelsäure roth, in Fröhde's Reagens (0.01 g Natriummolybdat in 1 cc reiner concentrirter Schwefelsäure) violett auf.

Weidenrinde: das Salicin wird durch Amylalkohol ausgeschüttelt und wird durch Ueberführen in salicylige Säure nachgewiesen.

Strychnin, Atropin und Hyoscyamin werden durch Benzol und Chloroform dem Biere am leichtesten aus ammoniakalischer Lösung entzogen. Zum Nachweis der **Aloë** darf das Bier nicht mit basischem, sondern muss mit neutralem Bleiacetat behandelt und später mit Amylalkohol ausgeschüttelt werden. Der Rückstand dieser Ausschüttelung muss den charakteristischen Aloëgeschmack besitzen und beim Behandeln mit Salpetersäure eine Masse geben, welche mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, sich blutroth färbt.[1])

Enzian: Auch hier muss man zur Fällung der Bitterstoffe des Hopfens neutrales Bleiacetat anwenden. Nach Entfernung des Bleies aus dem Filtrate durch Schwefelsäure wird zur Syrupconsistenz verdunstet und der mit Salpetersäure angesäuerte Rückstand dialysirt. Das neutralisirte Dialysat wird mit neutralem Bleiacetat versetzt, aus dem Filtrat davon das Enzianbitter mit basischem Bleiacetat und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit wird nach dem Filtriren mit Benzol und Chloroform ausgeschüttelt. Das so isolirte Enzianbitter muss sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden.

Pikrinsäure: Die bei der Behandlung des Bieres mit Bleiacetat restirenden Flüssigkeiten zeigen nach Entfernung des Bleies durch Schwefelsäure eine gelbe Farbe und besitzen einen bittern Geschmack. Verfasser verweist zum Nachweis der Pikrinsäure auf die Abhandlungen von **Brunner** (*Archiv f. Pharm.* Bd. XII (1872) 343) und von **Fleck** (*Corresp. d. Vereines anal. Chem.* 1880, No. 11). — Nach diesen Methoden lassen sich alle genannten Hopfensurrogate nachweisen, selbst wenn dieselben der Würze vor der Gährung zugesetzt worden waren.

Proskauer.

Chemische Untersuchung der Hroswithaquelle und Wilhelmsquelle des Herzog-Ludolfsbades bei Gandersheim von R. Otto und H. Beckurts (*Arch. Pharm.* XV, 115—134). Es wurden folgende Gehalte in 1000 g Wasser gefunden:

---

[1]) Ueber den Nachweis der Aloë siehe **Bornträger**: diese Berichte XIII, 1040 und **Dragendorff**: Ermittelung von Giften. 2. Aufl., 144.

	Hroswitha-Quelle	Wilhelms-Quelle
Calciumcarbonat	0.2385000	0.1512500
Calciumsulfat	1.2366000	0.2137000
Magnesiumcarbonat	0.0070700	0.0069700
Magnesiumsulfat	0.5280900	0.0485850
Natriumchlorid	13.7351000	5.9923940
Kaliumchlorid	0.0049000	—
Magnesiumchlorid	0.3603300	0.0937585
Magnesiumbromid	0.0023053	0.0008636
Ferrocarbonat	0.0049800	0.0014500
Thonerde	0.0030000	0.0035000
Kieselsäure	0.0177000	0.0184400
Kaliumsulfat	—	0.0417900
	16.1385753	6.5727011
Sogenannte freie Kohlensäure	0.23651	0.13100
Wirklich freie Kohlensäure (b. 0° u. 760 mm Dr.)	0.12602	0.06025
Quellentemperatur im Juni		12.8°
- im Juli	12.5°	
Spec. Gew. bei 17.5° . . .	1.013	1.0055

Mylius.

Entdeckung geringer Mengen von Platin v. Frederick (*Chem. News* 43, 75). Verfasser gründet seinen Nachweis auf die bekannte Erscheinung, dass sich Lösungen von Platinchlorid mit einem Ueberschuss von Kaliumjodid zusammengebracht intensiv roth färben. Nach den mitgetheilten Versuchen gehört diese Reaktion zu den empfindlichsten. In einem Cubikcentimeter einer Lösung, welche 0.0001 g Platin enthält, bringt Jodkalium eine Rothfärbung hervor, welche mit der Farbe einer concentrirten Cobaltnitratlösung zu vergleichen ist. Noch 1 Theil Platin in 2 Milliontheilen einer Lösung kann auf diese Weise entdeckt werden. In dieser Verdünnung beeinträchtigt Schwefelsäure das Eintreten der Färbung nicht. Ein oder zwei Tropfen Säure beschleunigen die Reaktion. Schwefelwasserstoff, Natriumsulfit und Hyposulfit, schweflige Säure, Quecksilberchlorid und ebenso Wärme zerstören die Farbe. In der Abhandlung ist die Entdeckung des Platins neben Zink-, Ferro- und Ferri-, Cadmium-, Magnesium-, Cobalt-, Nickel-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber-, Bismuth-, Gold-, Palladium- und Rhodium-Verbindungen beschrieben.

Proskauer.

Die Bestimmung des Kaliumsulfats im Kainit führt Precht (*Repert. anal. Chem.* 1881, 53) aus, indem er den Chlorgehalt titrirt. Er setzt dabei voraus, dass der Kainit, $K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 + 6H_2O$, als Verunreinigung nur Steinsalz enthält, dessen hoher Chlorgehalt (60.61 pCt.) von so bedeutendem Einfluss auf den Chlor-

gehalt des Kainits (14.28 pCt.) ist, dass eine Zunahme von 1 pCt. Chlor einer Abnahme von 0.76 pCt. Kaliumsulfat entspricht.

Mylius.

Alkoholtafeln nach Hehner zur Wein- und Bieranalyse in Zehntelprocenten bis 20 pCt. finden sich im *Repert. anal. Chem.* 1881, 51.

Mylius.

Ueber die Beständigkeit der Blausäure im Thierkörper während eines Monats von Ch. Brame (*Compt. rend.* 92, 426). Verf. hat bei einem Kaninchen und bei einer Katze gefunden, dass die reine Blausäure in genügender Menge (1 g) dem Thierkörper einverleibt, den eingescharrten Cadaver während eines Monats vollständig conservirt und in den Geweben und namentlich im Magen unverändert bleibt, so dass sie mit Leichtigkeit nachgewiesen werden kann. Das Experiment ist im Januar gemacht worden und die Erde mit Schnee bedeckt gewesen.

Pinner.

Beständigkeit des Calomel in Arzneimischungen v. P. Merres (*Arch. Pharm.* XV, 134). Entgegen der weit verbreiteten Annahme, dass aus Quecksilberchlorür im Laufe der Zeit in Arzneimischungen Quecksilberchlorid entstehe, fand der Verfasser, dass von Kellertemperatur bis 45° C. während 9 Monaten weder in trocknen noch feuchten Mischungen mit Zucker, Milchzucker, Gummi, Süssholz-, Althäa- und Aloëpulver eine solche Umwandlung stattfindet.

Mylius.

Einige Bemerkungen über die Eigenschaften gechlorter organischer Gase und Dämpfe v. Berthelot (*Compt. rend.* 92, 267). Bei der Nachweisung von Chloroform und ähnlichen Chloriden im Blut nach der Methode, dass man den Dampf dieser Verbindungen, mit Luft und Wasserdampf gemischt, durch ein rothglühendes Porzellanrohr und dann durch Silbernitrat streichen lässt, um so Chlor nachzuweisen, kann leicht der Fehler unterlaufen, dass bei Anwendung ungenügender Luftmengen Acetylen und, falls etwas Ammoniak zugegen ist, Blausäure entstehen und in der Silbernitratlösung Niederschläge hervorbringen. Es wird daher vorgeschlagen, dass man die Gase nach dem Passiren der glühenden Röhre nicht direct in Silbernitratlösung, sondern erst in Wasser leiten, dann das Wasser einige Zeit kochen lassen und schliesslich mit Silberlösung prüfen solle.

Pinner.

Die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden und in Kohle und Coke von Th. M. Drown (*Chem. News* 43, 89). Die meisten einfachen Sulfide, wie Blende, Schwefelkies u. s. w. werden schnell und vollständig gelöst, wenn man sie mit Alkalihydrat und Brom und hierauf mit Salzsäure behandelt. Man erwärmt das sehr fein gepulverte Mineral mit einer Lösung von Natronhydrat (sp. Gew. 1.25) setzt vorsichtig Brom bis zur Uebersättigung und schliesslich Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu, und wiederholt die Operation, wenn noch etwas

unzersetzt geblieben ist. Statt reinen Broms bedient man sich mit gleich gutem Erfolg einer Lösung von Brom in Bromkalium. Vereinfacht wird die Operation, wenn man eine gesättigte Lösung des Broms in dem concentrirten Alkali verwendet. Man giesst Brom in Natronhydrat bis nichts mehr aufgenommen wird und fügt dann von letzterem noch soviel zu, dass die Flüssigkeit kein freies Brom mehr abgiebt. Man giebt dann zum pulverisirten Mineral 10 ccm dieser Lösung, erwärmt und fügt Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu. Dies Verfahren wiederholt man noch zweimal mit je 20 ccm. Dann wird zur Trockne verdampft und nach Abtrennung der Kieselsäure das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt. Besonders vortheilhaft ist die Methode für die Analyse von Kohle. Diese selbst wird bei dem beschriebenen Verfahren nicht angegriffen, man erhält allen Schwefel, welcher in Form von Pyriten oder von löslichen Sulfaten in der Kohle vorhanden ist. Die Resultate sind etwas geringer, als die bei Verbrennung oder vollständiger Oxydation durch Schmelzung oder oxydirende Säuren erhaltenen, weil etwas organisch gebundener Schwefel in der Kohle vorhanden ist. Die Methode mit Salzsäure und chlorsaurem Kali giebt bei Kohlen mit wenig Schwefelkies dieselben Resultate, bei hohem Gehalt an Schwefelkies werden die Zahlen niedriger, als bei der Brommethode. Bei Behandlung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat werden gewisse Kohlen in eine braune unbrauchbare, andre zu einer klaren Lösung oxydirt. Im letzteren Falle wird der Gesammt-Schwefelgehalt gefunden. Die gewöhnlich zur Trennung des Calciumsulfats von den Pyriten angegebenen Methoden sind falsch. Natriumcarbonat greift die Pyrite an, und verdünnte Salzsäure ja selbst Wasser enthält, wenn es bei Luftzutritt mit Pyrit gekocht wird merkliche Mengen von Schwefelsäure. Es ist deshalb nöthig, das Calciumsulfat bei Luftabschluss durch Wasser auszuziehen. Den Methoden der Bestimmung des Gesammtschwefels durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten und -Nitraten oder -Chloraten ist die von Muck (*Zeitschr. anal. Chemie* XIV, 16) angegebene (Verbrennung im Sauerstoffstrom) vorzuziehen. Will.

Näheres über das Blicken des Goldes von A. D. v. Riemsdyk (*Berg und Hüttenmännische Ztg.* 40, 2). Dem in *diesen Berichten* XIII, 936 und 1365 mitgetheilten ist folgendes nachzutragen: Silber ist schwerer als Gold in überschmolzenen Zustand zu versetzen. Nur wenn das Abtreiben bei mässiger Hitze stattfindet oder wenn man kupferhaltiges Silber mit einer unzulänglichen Quantität Blei abtreibt, findet Blicken statt. Legirungen von Gold, Silber und Kupfer zeigen das Phänomen der Ueberschmelzung leicht noch bei einem Silbergehalt von mehr als 375 Tausendstel. Der Regulus enthält aber nach dem Erstarren noch deutliche Spuren von Kupfer und Blei. Die Gegenwart des Kupfers hindert die Auflösung von gasförmigem Sauerstoff und somit das

„Spratzen“. Wo Spratzen stattfindet, bleibt stets das Blicken aus. Ist das Gold nicht frei von Iridium und Osmiumiridium, so tritt wie früher schon erwähnt, Ueberschmelzung nicht ein; ebenso kann beim Fehlen von Kupfer Spratzen eintreten oder man bekommt Metallkörner, die in Folge des langsamen Entweichens des Sauerstoffs ihre Homogenität verloren haben und von kleinen Blasen und Hohlräumen durchzogen sind, welche der hauptsächliche Grund der Sprödigkeit der Metallreguli sind. Will.

135. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Joseph Townsend in Stassfurt. Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Chlor. (D. P. 12885 vom 22. Juni 1880.) Chlormagnesiumlösung von 40 bis 50° B. wird mit etwa 10 pCt. Manganoxyd und in der Wärme mit Luft behandelt. Am besten steigert man vermittelst erhitzter Luft die Temperatur bis auf 113°. Durch Zusatz von Salzsäure im Maasse, als das Chlormagnesium sich zersetzt, kann das Verfahren continuirlich gemacht werden. Die Reaction wird erleichtert, wenn man der Lösung 25 bis 50 pCt. Chlorcalcium zusetzt.

Actiengesellschaft Croix in Croix. Neuerungen im Verfahren zur Darstellung der kohlensauren Alkalien vermittelst Trimethylamin. (D. P. 13397 vom 10. Juli 1880. II. Zusatz zu D. P. 5786 vom 6. Oktober 1878, vergl. Bd. XII, S. 1220.) An Stelle des Chlornatriums wird in dem Trimethyl-Kohlensäure-Verfahren Natriumsulfat angewendet. Die Umwandlung in Bicarbonat erfolgt, indem der Apparat mit 1 Aeq. Natriumsulfat und 1½ bis 2 Aeq. Trimethylamin beschickt wird und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet wird. Aus dem Trimethylaminsulfat wird durch Versetzen mit Kalkmilch und Destillation die Base wieder gewonnen.

W. J. Williams in Chester. Fabrikation von Phosphaten. (Engl. P. 993 vom 8. März 1880.) Natürliche Thonerde-, Eisen- und Erdalkaliphosphate werden gepulvert mit Kochsalz innig gemischt und sodann noch mit fein gepulverter Kohle, Coks, metallischem Eisen oder einem andern Reduktionsmittel. Die Mischung wird dann in einer Retorte geglüht und es wird Luft und überhitzter Dampf über die durchgerührte Masse geleitet. Es entwickelt sich Salzsäure, und es bildet sich Natriumphosphat und Natriumaluminat. Die Mengenverhältnisse der Mischungsstoffe richten sich nach dem Gehalt an Phosphorsäure und Thonerde. Für jedes Aequivalent Phosphorsäure

und Thonerde sollen je drei Aequivalente Natron vorhanden sein. Die geglühte Masse wird ausgelangt. Das Natriumphosphat wird von dem Natriumaluminat durch Krystallisation getrennt, oder dieses wird erst durch Kohlensäure zersetzt.

Thomas Twynam in London. Fabrikation von Magnesia. (Engl. P. 1019 vom 9. März 1880.) Gepulverter Dolomit wird mit Chlorcalciumlösung digerirt und gekocht. Nach dem Filtriren von der Magnesia krystallisirt beim Abkühlen der Lösung Calciumoxychlorid, welches durch kaltes Wasser in Chlorcalcium und Kalkhydrat zerlegt wird. (Vergl. das ähnliche Patent von Closson auf S. 124.)

A. Chapman in Liverpool. Apparat zur Wiedergewinnung von Soda aus Abfallflüssigkeiten. (Engl. P. 1078 v. 12. März 1880.) Es soll die Soda besonders aus der sehr verdünnten Lauge, in welcher Espartogras für die Papierfabrikation gekocht ist, wiedergewonnen werden. Der Apparat besteht wesentlich aus dem Dampfgenerator, der mit der Lauge gespeist wird, einer Batterie Vacuumpfannen, dem Condensator, der Luftpumpe, dem Calcinirofen, in welchen der Inhalt der Vacuumpfannen kommt, und einer Anordnung von Röhren, in welchen die Laugen auf ihrem Wege zum Dampfkessel durch die Wärme des Calcinirofens vorgewärmt werden.

Raoul Brullé und Aug. Leclerc in Paris. Gewinnung von Ammoniak und Ammoniaksalzen aus Urin und dergl. (Engl. P. 1086 vom 13. März 1880.) Die Flüssigkeit, die nöthigenfalls vorher mit Kalkmilch behandelt worden ist, fliesst in dünner Schicht über eine erwärmte Fläche und ist dabei einem starken Luftstrom ausgesetzt, wodurch Ammoniak und Ammoniumcarbonat abdestillirt werden. Der Flüssigkeit wird in dem flachen Destillirraume eine Zickzackrichtung ertheilt.

C. A. Pfropffe in Hamburg. Darstellung von trocknem Wasserglas aus flüssigem Wasserglas mit Hülfe von Alkohol. (D. P. 12732 vom 24. Juni 1880.) Es ist das schon von Fuchs angegebene Verfahren, Wasserglas aus seiner wässrigen Lösung mittelst Alkohols zu fällen, patentirt worden. Das Wasserglas kommt in Form von Presskuchen in den Handel.

Henry Wiggin und Co. in Birmingham. Behandlung von Nickel und Cobalt. (Engl. P. 1058 vom 11. März 1880.) Die Hämmerbarkeit und Ductilität von Nickel und Kobalt soll durch einen Zusatz von Mangan vergrössert werden. Den geschmolzenen Metallen werden 2 bis 5 pCt. reines Mangan oder Ferromangan innig zugemischt.

James Emerson Reynolds in Dublin. Verfahren um Metallen einen Ueberzug von Schwefelblei oder Bleiglanz zu geben. (Engl. P. 1112 vom 15. März 1880.) Die zu überziehenden Gegenstände, welche aus Metallen, Glas, Leder, Papier,

Kautschuk etc. etc. bestehen können, werden in eine alkalische Bleilösung getaucht, welche auch einen sich allmälig zersetzenden, schwefelhaltigen Körper enthält. Als letzteren verwendet der Erfinder den von ihm entdeckten (Journ. Chem. Soc. Vol. VII) Sulfoharnstoff. Folgende Verhältnisse sind angegeben. In 1.75 L Wasser werden 16 g Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von Bleinitrat in 250 ccm Wasser vermischt. Die Lösung wird bis auf 90° erwärmt, rasch von einigen trübenden Theilchen filtrirt und mit einer Lösung von 4 g Sulfoharnstoff in 100 ccm Wasser versetzt. Bei 70° setzt sich dann auf jeden eingetauchten Gegenstand eine stark anhaftende und politurfähige Schicht Schwefelblei ab. Für Messinggegenstände ist Bleinitrat durch Bleitartrat ersetzt.

Aug. Egestorff in Linden vor Hannover. Verfahren zur Herstellung von Ultramarinwaschblau. (D. P. 12810 vom 9. März 1880.) Ultramarinpulver wird mit 2- bis 2½ procentigem Kalkwasser zu einer dünnflüssigen Masse angerührt. Es soll sich aus dieser Suspension nicht absetzen.

Wilhelm Majert in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe. (D. P. 13281 vom 13. April 1880.) Eine Lösung von 1 Molecul salzsaurem Nitrosodimethylanilin in der zwanzigfachen Menge Salzsäure wird mit 1 Molecul Natriumthiosulfat, in 10 Theilen Wasser gelöst, versetzt. Man erhitzt allmälig und setzt nach dem Erkalten ein Oxydationsmittel zu, worauf sich der Farbstoff bildet. Die aus der unterschwefligen sich abscheidende schweflige Säure wird durch die Nitrosogruppe oxydirt, und Schwefel tritt in das Molecul der Base. Der Erfinder beansprucht noch die Anwendung der Nitrosoverbindungen anderer tertiärer Amine, sowie der tri-, tetra- und pentathionsauren Salze.

Ignaz Mayer in Nippes bei Köln. Herstellung von schleif- und polirfähigem Ueberzug auf Holz, Metall etc. (D. P. 12778 vom 24. Juli 1880.) Gegenstände aller Art erhalten einen Ueberzug von Collodium, welches mit ätherischen Oelen vermischt ist.

Ludw. Beckers in Spandau. Verfahren zur mechanischen Einführung von Kautschuk in schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe. (D. P. 13307 vom 27. Juni 1880.) Die bei der Destillation von Braunkohle, Torf und andern bituminösen Stoffen erhaltenen Rohöle werden fractionirt. Dem von 250 bis 300° übergegangenen Destillat wird ¼ seines Gewichtes an dünn gewalzten Kautschukstreifen zugesetzt. Nach achttägiger Digestion wird die entstandene dicke Masse mit Vulcanöl oder dgl. verdünnt. Diese Kautschuklösung bildet einen guten Schutzanstrich.

Ernest Mourlot fils in Paris. Herstellung einer als Ersatzmittel für Guttapercha dienenden Substanz. (D. P. 13332 vom 4. August 1880.) Eine Abkochung von Birkenrinde,

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

namentlich der äussern Rinde, wird eingedampft. Der schwarze, dickflüssige Rückstand wird an der Luft bald fest und verhält sich wie Guttapercha, bekommt aber keine Risse. Die Masse kann mit 55 pCt. Kautschuk vermischt werden.

F. A. Claus in Danzig. Herstellung eines Klebmittels. (D. P. 12827 vom 23. März 1880.) Stärkemehl und Kreide werden mit Wasser angerührt und mit Natronhydrat versetzt.

Thomas Henry Gray in London. Neuerungen in der Behandlung von Oelen für die Zwecke der Lack- und Firnissbereitung. (D. P. 12825 vom 10. Januar 1880.) In mehrere mit Leinöl oder andern trocknenden Oelen gefüllte Behälter wird Luft geleitet, welche, von einer Druckpumpe kommend, in einem Schlangenrohr erhitzt worden ist. Das Oel wird zunächst einige Stunden lang auf 120° erhitzt, dann einige Stunden hindurch auf 205°. Wenn die scharfen Dämpfe vollständig abgetrieben sind, so verdickt sich das Oel plötzlich und bildet eine helle, gelatinöse Masse. Durch Dreiweghähne tritt die Luft entweder in die Behälter oder ins Freie.

Hermann Marquardt in Berlin. Verfahren zur Erzeugung von elastischem Lack. (D. P. 12769 vom 7. April 1880.) Man löscht 15 kg Kalk mit 20 kg Wasser und mischt der heissen Masse dann 50 kg Kautschuk unter gehörigem Umrühren zu. Dies Gemenge wird dann zu 50 kg kochendem Leinölfirniss zugesetzt. Die homogene, breiartige Masse wird als wasserdichter Anstrich benutzt.

Joshua Swallow in Leeds. Verfahren, Gewebe wasserdicht zu machen. (Engl. P. 1045 vom 10. März 1880.) Abfälle von Kaninchenfellen werden unter Zusatz von Bittersalz und Borax mit Wasser abgekocht.

Th. L. Alemand in Paris. Ersatz für Leder u. dgl. (Engl. P. 1077 vom 12. März 1880.) Sägespäne, Rinden, gebrauchte Gerberlohe u. dgl. wird mit gekochtem Leinöl, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, und das dann in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, gemischt. Nach Abdestillation des Schwefelkohlenstoffs wird die Masse in einer hydraulischen Presse gepresst. Oder die genannten Stoffe werden mit Gelatine- oder Leimlösung gemischt, welcher Mischung alsdann Gerbsäure zugesetzt wird.

J. G. H. Lenk in Zelle. Verfahren zur Bereitung einer plastischen Masse, welche als Bindemittel zur Herstellung künstlicher Brennmaterialien dienen soll. (D. P. 13371 vom 28. August 1880.) Ein Gemisch von 1 Theil Yttererde (!) und 300 Theile Kalkphosphat wird mit Aethylschwefelsäure (!) vermischt, eingedampft, mit Ozokerit und Kohlenklein versetzt.

Samuel Clift in The Morfa, Conway, Wales. Fabrikation von Kohlentheerproducten. (Engl. P. 967 vom 5. März 1880.) Nachdem die schweren und leichten Oele der Theerdestillation mit

Alkali behandelt sind, sollen die alkalischen Lösungen durch Kohlensäure zersetzt werden. Aus der wässerigen Lösung, die sich bei der Sättigung von den Phenolen etc. trennt, sollen die Carbonate gewonnen werden.

Anton Gawalowski in Trabitsch und Franz Teichmann in Wagstadt. Verfahren zum Raffiniren von Zuckersaft, Muscovade und Syrup. (Engl. P. 861 vom 27. Februar 1880.) Bei diesem Verfahren ist die Filtration durch Thierkohle entbehrlich. Der geeignet erwärmte Zuckersaft wird mit 0.2 bis 0.5 pCt. Aluminiumphosphat gemischt. Zur Herstellung dieses Reagens wird Spodiumpulver, Schwefelsäure und schwefelsaure Thonerde gemischt. Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Beinschwarz wird Phosphorsäure frei. Die Lösung enthält ausserdem noch Thonerdesulfat und Gyps. Oder es wird direkt Thonerdehydrat in Phosphorsäure aufgelöst.

Ein weiter erforderliches Reagens wird folgendermaassen hergestellt. Der Rückstand von der Blutlaugensalzfabrikation, der wohl als Düngen, zum Entfärben von Glycerin, Oel, Ozokerit u. dgl. Benutzung findet, wird erst mit Wasser, dann mit roher Salz- oder Salpetersäure ausgewaschen und bildet so ein schwarzes Pulver, das wesentlich aus Thierkohle, Sand und unlöslichen Kalksalzen besteht. Dies Reagens kann auch aus Blut, Fleisch, Wolle und andern stickstoffhaltigen Stoffen durch Calcination, sowie aus Gascoks erhalten werden.

Dieser „Spodiumstaub“ kann wiederbelebt werden durch successive Behandlung mit Natronlauge, Salzsäure und Wasser. Wenn das Agens nach häufigem Gebrauch viel von seiner entfärbenden Kraft verloren hat, so muss es in Retorten ausgeglüht werden.

Nachdem der Saft mit diesen Mitteln behandelt ist, wird er eingedampft.

Moritz Honigmann in Grevenberg bei Aachen. Destillations- und Absorptionsapparat. (D. P. 12889 vom 18. Juli 1880.) Ein Cylinder mit vielen durchlöcherten Scheidewänden ist in geneigter Lage aufgestellt. Die unten eintretenden Gase oder Dämpfe müssen die in der Nähe des Mittelpunktes der Scheidewände angebrachten Löcher passiren und kommen somit in wiederholte Berührung mit der entgegenströmenden Flüssigkeit.

Wegelin und Hübner in Halle a. S. Vacuumapparat mit besonderem Einsatzgefäss für einzudampfende Flüssigkeiten. (D. P. 12297 vom 12. März 1880.) Der Apparat besteht aus einem äussern Mantelgefäss, in welchem sich ein zweites Gefäss aus passendem Material, Holz, Steingut, Glas, Platin u. s. w., befindet. In letzterem, dem Eindampfgefäss, befinden sich Dampfschlangen zur Erhitzung der Flüssigkeit.

Berichtigungen:

Jahrgang XIV, No. 2, S. 142, Z. 7 v. o. lies: „Samenhefe“ statt „Sauerhefe“.
- - - - - 148, In der ersten Colonne der Tabelle ist bei der zweiten Klammer zu ergänzen: „Nach den ersten {. . Stunden} der Gährung“.
- - - - - 154, Z. 18 v. u. lies: „Mein“ statt „mir“.
- - - - - 167, Z. 1 v. o. lies: „reines“ statt „meines“.
- - - - - 170, Z. 8 v. o. lies: „Oxamide“ statt „Oxalsäure“.
- - - - - 187, Z. 18 v. o. lies: „antitypisches“ statt „antiseptisches“.

Berichtigungen zu Referaten.

Jahrgang XIV, No. 2, S. 247, Z. 19 v. o. lies: „Kerzenflamme“ statt „Kupferflamme“.
- - - - - 249, Z. 15 v. u. lies: „periodischen“ statt „pervadischen“.
- - - - - 251, Z. 18 v. u. lies: „12“ statt „13“.
- - - - - 254, Z. 2 v. o. lies: „$S_4 N_3 ::: S_4 N_3 ::: S \cdots$“ statt „$S_4 N_3 \cdots S_3 N_3 ::: S \cdots$“.
- - - - - 255, Z. 1 v. o. lies: „H_2O“ statt „H_2N“.
- - - 3, - 870, Z. 10 v. u. lies: „120“ statt „12“.
- - - 4, Referat der Untersuchungen über Pikrotoxin auf Seite 539, 540, 541 ist durchgängig zu lesen: „Pikrotoxid, Pikrotoxidhydrat“ statt „Pikrotoxyd, Pikrotoxydhydrat“.

Nächste Sitzung: Montag, 28. März 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 28. März 1881.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bemerkt, dass der Rector der technischen Hochschule, Herr Geheimer Regierungsrath Wiebe, am Sonnabend den 26. d. M. plötzlich inmitten seiner Berufsthätigkeit aus dem Leben geschieden sei. Seinem freundlichen Entgegenkommen danke es die chemische Gesellschaft, dass sie seit nunmehr zwei Jahren in den ihr so bequem gelegenen Räumen der technischen Hochschule ihre Sitzungen abhalten dürfe.

Der Vorsitzende ersucht die Versammlung sich zum ehrenden Andenken an den Verstorbenen von den Sitzen zu erheben. Dies geschieht.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Konrad Natterer, Wien;
Hans Schulze, Frankfurt a./M.;
Otto Krüger, Barmen Wupperfeld;
Dr. Berghuys, Albert Fehrmann, Gustav Martin, } Aachen;
Max Wittenberg, Bern;
D. Stern, Cincinnati, Ohio;
Reuben Haines, Wayne St., Germantown Penna;
Arwed Eberhard, Dorpat;
H. Hochstetter, Strassburg i./E.;
J. J. Dunn, Newcastle-on-Tyne;
Ludwig Tennenbaum, Wien;

Ludwig Bossler, Limmering b./Wien;
Harry F. Keller, Philadelphia;
Bernhard Fischer, Poppelsdorf b./Bonn;
Ferdinand Trutschler, Mannheim.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Heinrich Gall, Saint-Denis sur Seine (durch F. Rose und E. Börnstein);
J. Lifschütz, Berlin (durch C. Liebermann und A. Pinner);
Friedrich Runkel, Neuwied a./Rh. (durch Rudolf Ihle und Wilhelm Sonne);
Albert Cobenzl, Wien (durch L. Barth und H. Weidel);
Wilhelm Loé, Laborat. der techn. Hochschule, München (durch E. Erlenmeyer und J. von Hoermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen. Et illustreret Maanedsskrift etc., 1881, No. 3. (Vom Redacteur.)
66. Polytechnisches Notizblatt, 1881, No. 5, 6. (Vom Redacteur.)
871. Kamenski, Iwan. Beiträge zur Kenntniss der Basenbildung aus substituirten Säureamiden. Inaug.-Diss. Bonn 1881. (Verf.)
1138. Baur, Albert. Direkte Hydroxylirung durch Oxydation. Inaug.-Diss. Zürich 1881. (Verf.)
1139. Benjamin, M. and T. Tonnele. On the constitution of the Naphthalines and their derivatives. (Verf.)
1140. Boutlerow, A. Glace sous la „pression critique". (Deux notices.) Sep.-Abdr. (Verf.)
1141. Henriques, Robert. Ueber neue Nitroderivate des Phenols. Inaug.-Diss. Hamburg 1881. (Verf.)
1142. Mixter, W. G. On Sauer's method of estimating sulfur, and some modifications. Sep.-Abdr. (Verf.)
1143. Mollins, Jean De. Mémoire sur la fabrication de la diphénylamine. Lille 1880. (Verf.)
1144. —. De l'épuration des eaux vannes de Roubaix-Turcoing. Lille 1881. (Verf.)
1145. Seubert, Karl. Ueber das Atomgewicht des Platins. Habil.-Schrift. Giessen 1881. (Verf.)
877. Losanitch, S. M. Chemie auf Grundlage der modernen Theorien. I. Theil: Anorganische Chemie. 2. Aufl. Belgrad 1880. (In serbischer Sprache.) (Verf.)

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
C. Liebermann.

Mittheilungen.

136. A. W. Hofmann: Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXLIX; in der Sitzung vom 14. März vorgetragen vom Verfasser.)

2. Coniin.

In der glatten Loslösung der Kohlenwasserstoffgruppe vom Stickstoffe des Piperidins, welche bei der erschöpfenden Behandlung dieser Base mit Jodmethyl erfolgt, lag eine Aufforderung, auch andere Basen mit Hülfe dieses Verfahrens, welches man ein Verdrängungsverfahren nennen könnte, zu prüfen.

Zunächst mögen hier einige Mittheilungen über das Coniin Platz finden, welches, wie aus den folgenden Darlegungen erhellt, mehr noch als man bisher anzunehmen geneigt war, was sowohl die Eigenschaft als die Zusammensetzung angeht, an das Piperidin sich anschliesst.

Die von Giesecke im *conium maculatum* entdeckte, später von Geiger näher untersuchte Pflanzenbase ist bereits vielfach Gegenstand der chemischen Forschung gewesen. Ortigosa [1]) hat für dieselbe die Formel

$$C_8 H_{16} N$$

aufgestellt. Blyth [2]) ist bei seiner sehr eingehenden Untersuchung des Coniins zu einer Formel gelangt, welche neben 17 Atomen Wasserstoff 17 Atome Kohlenstoff (C = 6) enthält, sich daher in unserer heutigen Schreibweise gar nicht wiedergeben lässt. Gerhardt [3]) mit dem ihm eigenen Scharfblick verwarf die eine wie die andere Formel und entschied sich für den Ausdruck:

$$C_8 H_{15} N,$$

welcher auch von v. Planta und Kekulé [4]) bei ihren Untersuchungen adoptirt worden und seitdem in alle Lehrbücher übergegangen ist.

Was die Constitution des Coniins anlangt, so hatte ich [5]) schon in meiner ersten Arbeit über die Einwirkung der Alkylhalogenide auf die Ammoniake die Beobachtung mitgetheilt, dass sich Coniin und Nicotin mit Jodäthyl zu krystallisirbaren Verbindungen einigen. Bei der genaueren Untersuchung der Coniinverbindung wurden die beiden

---

[1]) Ortigosa, Ann. Chem. Pharm. XLII, 313.
[2]) Blyth, Ann. Chem. Pharm. LXX, 73.
[3]) Gerhardt, Laur. u. Gerh. C.R. 1849, 378.
[4]) v. Planta u. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. LXXXIX, 129.
[5]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXX, 346.

oben genannten Forscher zu der Ansicht geführt, dass in dem Coniin eine secundäre Base von der Formel

$$(C_8H_{14})^{II}HN$$

vorliege.

Die abweichenden analytischen Ergebnisse, zu welchen Ortigosa und Blyth gelangt waren, glaubten v. Planta und Kekulé durch die Annahme erklären zu dürfen, dass in dem rohen Coniin eine ganze Reihe homologer Basen, jedenfalls die Glieder

$$C_7H_{13}N,\ C_8H_{15}N \text{ und } C_9H_{17}N$$

enthalten sei, und eine Stütze für diese Annahme in der Beobachtung zu finden, dass sie bei dem Studium der Einwirkung des Jodäthyls auf das Rohconiin zwei verschiedenen Ammoniumjodiden begegnet waren, von denen das eine sich von dem Coniin selbst, das andere von einem dem Coniin beigemischten Methylconiin ableiten lässt.

Die Formel $C_8H_{15}N$ hat auch bei allen Anläufen zur Synthese des Coniins den Chemikern vor Augen geschwebt. Bekanntlich hat Hugo Schiff [1]) vor einiger Zeit ein Ammoniakderivat des Butylaldehyds von dieser Formel dargestellt, welches, da seine Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit denen des Coniins zeigten, einen Augenblick für Coniin gehalten wurde, bis sich bei eingehenderer Untersuchung ergab, dass diese Base ein tertiäres Amin ist, während die secundäre Natur des Coniins nicht bezweifelt werden kann. Die aus dem Butylaldehyd gewonnene Base, welche man gleichwohl immer noch als eine mit dem Coniin isomere betrachten musste, hat seitdem den Namen Paraconiin erhalten. Und als der Verfasser [2]) noch jüngst erst, gelegentlich einiger Versuche über das Crotonylamin, darauf aufmerksam machte, dass die secundäre Base Dicrotonylamin die Zusammensetzung des Coniins habe,

$$(C_4H_7)_2HN = C_8H_{15}N,$$

stützte sich diese Auffassung ebenfalls auf die allgemein angenommene Formel der Schierlingsbase.

Die im Nachfolgenden näher zu beschreibenden Versuche haben aber zu der Ueberzeugung geführt, dass die bisher angenommene Formel des Coniins eine irrige ist. Diese Base enthält 2 Atome Wasserstoff mehr, als man bisher geglaubt hat, und findet daher in der Formel

$$C_8H_{17}N = (C_8H_{16})^{II}HN$$

ihren Ausdruck.

Ueberblickt man die analytischen Ergebnisse der Untersuchung des Coniins, zumal die von Blyth bei der Analyse der Base selbst erhaltenen Werthe, so ist der höhere Wasserstoffgehalt bereits ent-

---

[1]) Schiff, diese Berichte III, 946 u. V, 43.
[2]) Hofmann, diese Berichte XII, 992.

schieden angezeigt. Wenn man bisweilen einen niedrigeren Wasserstoffgehalt gefunden hat, als der neuen Formel entspricht, so mag dies theilweise durch den Umstand bedingt sein, dass das Wasser selbst wasserstoffärmer als das Coniin ist. Ein Gehalt an Wasser, dessen letzte Antheile nur schwierig entfernt werden können, musste daher den Wasserstoffgehalt niedriger erscheinen lassen, als er ist. Ausserdem zieht das Coniin sehr leicht Kohlensäure an, so dass auch in dieser Eigenschaft eine Fehlerquelle für die Analyse liegt. Auch das Platinsalz ist wegen seiner ausserordentlichen Löslichkeit nur wenig für die Untersuchung geeignet. Daher zeigen denn auch die Analysen sowohl der Base selbst als des Platinsalzes recht erhebliche Abweichungen. Dagegen schien die Untersuchung des chlor- und bromwasserstoffsauren Coniins grössere Aussicht auf Erfolg zu bieten. Das

Coniin, welches für die im Folgenden beschriebenen Versuche gedient hat, stammte aus dem Merck'schen Laboratorium in Darmstadt; es war eine völlig einheitliche Substanz, welche nach dem sorgfältigen Entwässern zunächst durch Kalihydrat, dann durch Natrium bei nahezu der Siedetemperatur, constant zwischen 167° und 169° siedete; es wurden beiläufig 30 bis 40 g zu diesem Versuche verwendet. Niedriger oder höher siedende Homologe, wie sie v. Planta und Kekulé in dem von ihnen untersuchten übrigens aus derselben Quelle stammenden Präparate annahmen, waren in dieser Flüssigkeit nicht vorhanden. Auf eine an Herrn Dr. Wilh. Merck, den heutigen Chef des Hauses, gerichtete Anfrage, ob bei der Darstellung der Schierlingbase vielleicht niedriger oder höher siedende Basen aus der Rohbase durch Destillation abgeschieden würden, erhielt ich die Antwort, dass in den Werkstätten der Fabrik eine derartige Scheidung nicht bewerkstelligt werde, dass das im Handel vorkommende Product vielmehr die einzige Base sei, welche mittelst des dort eingehaltenen Verfahrens aus dem Schierling gewonnen wird.

Chlorwasserstoffsaures Coniin wird leicht erhalten, wenn man Coniin in wasserfreiem Aether löst und diese Lösung mit trockner Salzsäure behandelt. Augenblicklich scheidet sich das Salz als eine blendendweisse Krystallmasse aus, welche man nur abzufiltriren hat. Das chlorwasserstoffsaure Coniin ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich löslich, allein es zeigt nicht die geringste hygroskopische Beschaffenheit. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet. Den Formeln $C_8H_{15}N.HCl$ und $C_8H_{17}N.HCl$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie					Versuch	
C_8	96	59.44	C_8	96	58.72	58.76	—
H_{16}	16	9.90	H_{18}	18	11.01	10.96	—
N	14	8.68	N	14	8.57	—	—
Cl	35.5	21.98	Cl	35.5	21.70	—	21.48
	161.5	100.00		163.5	100.00		

Bromwasserstoffsaures Coniin. Von diesem Salze gilt was von dem entsprechenden Chlorhydrat gesagt worden. Man erhält es auch, und zwar sehr rein, — allerdings mit einem kleinen Opfer an Coniin — indem man Brom tropfenweise zu einer ätherischen Coniinlösung setzt, so lange dieselbe entfärbt wird. Es entsteht ein in Aether lösliches Substitutionsproduct, während sich gleichzeitig das Bromhydrat ausscheidet. Auch dieses Salz kann ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden. Die Formeln

$$C_8H_{15}N.HBr \text{ und } C_8H_{17}N.HBr$$

verlangen folgende Werthe

			Theorie			Versuch		
C_8	96	46.40	C_8	96	46.15	46.30	—	—
H_{16}	16	7.76	H_{18}	18	8.65	8.68	—	—
N	14	6.80	N	14	6.74	—	—	—
Br	80	38.84	Br	80	38.46	—	38.46	38.08
	206	100.00		208	100.00			

Die vorstehenden analytischen Zahlen, zumal die Wasserstoffbestimmungen sprechen unzweideutig für die Formel mit 17 Atomen Wasserstoff; allein das Ergebniss der im Folgenden beschriebenen Versuche scheint mir indirecte Beweise für dieselbe beizubringen, welche vielleicht noch schwerer ins Gewicht fallen.

Einwirkung des Jodmethyls auf das Coniin.

Dimethylconylammoniumjodid. Ich kann mich bei der Darlegung des Verhaltens des Coniins zum Jodmethyl kurz fassen, da es demjenigen des Piperidins vollkommen ähnlich ist. Man hat sich nicht dabei aufgehalten, das Methylconiin zu isoliren, sondern ist alsbald auf das von der Theorie angedeutete Jodid des Dimethylconylammoniums losgesteuert. Es bildet sich unter lebhafter Reaction neben den jodwasserstoffsauren Salzen des Coniins und Methylconiins.

$$3(C_8H_{16})\overset{II}{N}H + 3CH_3I = (C_8H_{16})\overset{II}{(}(CH_3)_2NI + (C_8H_{16})\overset{II}{C}H_3N.HI + (C_8H_{16})\overset{II}{H}N.HI$$

Aus absolutem Alkohol wird das Jodid in sehr schönen luftbeständigen Krystallen erhalten, welche sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lassen. Der Formel

$$(C_8H_{16})\overset{II}{(}(CH_3)_2NI = C_{10}H_{22}NI$$

entspricht folgende Zusammensetzung:

			Theorie			Versuch		
C_{10}	120	42.40		42.23	—	—		
H_{22}	22	7.77		7.97	—	—		
N	14	4.95		—	—	—		
I	127	44.88		—	44.49	44.60		
	183	100.00						

Das Jodid zeigt die bekannten Eigenschaften der völlig substituirten Ammoniumjodide. Das durch Entjodung mit Silberoxyd erhaltene Hydroxyd liefert bei der Destillation — dem Verhalten der entsprechenden Piperidinverbindung analog — weder Methylalkohol noch einen Kohlenwasserstoff, sondern eine flüchtige, eigenthümlich, kaum mehr nach Coniin riechende Base, welche entwässert, constant bei 182° siedet und sich bei der Analyse, wie dies nicht anders zu erwarten war, als

Dimethylconiin erwies. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse eines schwer löslichen, in schönen Nadeln krystallisirenden Platinsalzes festgestellt, welches im Wasserbade zu einer tief orangerothen Flüssigkeit schmolz, ohne aber hierbei eine Zersetzung zu erleiden. Der Formel

$$2[(C_8H_{15}CH_3)^{II}CH_3N.HCl]PtCl_4$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch			
C_{20}	240	33.24	33.20	—	—	—
H_{44}	44	6.09	6.10	—	—	—
N_2	28	3.88	—	—	—	—
Pt	197	27.29	—	27.26	27.16	27.19
Cl_6	213	29.50	—	—	—	—
	722	100.00				

Die Zerlegung des Hydroxyds des Dimethylconylammoniums durch die Wärme ist also derjenigen der entsprechenden Piperidinverbindung vollkommen analog; es bildet sich Wasser und Dimethylconiin

$$(C_8H_{16})^{II}(CH_3)_2NOH = (C_8H_{15}CH_3)^{II}CH_3N + H_2O.$$

Die Spaltung des Jodids kann auch durch Natronhydrat bewerkstelligt werden. Wenn wir in der eben angeführten Formel des Dimethylconiins die zweite Methylgruppe in dem bivalenten Atomcomplex C_8H_{16} figuriren lassen, so liegt dieser Auffassung die wahrscheinliche Annahme zu Grunde, dass man in dieser Verbindung ein vollkommenes Analogon des Dimethylpiperidins vor sich hat.

Bei Behandlung des Dimethylconiins mit Jodmethyl entsteht das *Trimethylconylammoniumjodid.* Die Einwirkung ist immer noch heftig genug; beim Erkalten gesteht die anfangs flüssige Verbindung zu einer starren weissen Masse

$$(C_8H_{15}CH_3)^{II}CH_3N + CH_3I = (C_8H_{15}CH_3)^{II}(CH_3)_2NI.$$

Das Salz ist in Wasser und selbst in absolutem Alkohol ausserordentlich löslich. Durch Aether wird es aus dieser Lösung wieder als Oel gefällt, welches nur langsam erstarrt und beim Erwärmen auf 100° wieder schmilzt. Es schien daher zweckmässig die Zusammensetzung des Jodids durch die Analyse des entsprechenden

Platinsalzes festzustellen. Zu dem Ende wurde das Jodid mittelst Chlorsilbers in das Chlorid umgewandelt und letzteres mit Platinchlorid gefällt. Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter löslich in Weingeist; es wird am schönsten durch Fällung der heissen, verdünnten weingeistigen Lösung des Chlorids gewonnen; beim Erkalten setzen sich glänzende Blättchen ab, welche bei 100°, ohne zu schmelzen, getrocknet werden können. Dem Salze

$$2[(C_8H_{15}CH_3)^{II}(CH_3)_2NCl]\,PtCl_4$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C_{32}	264	35.20	35.04	—	—
H_{48}	48	6.40	6.49	—	—
N_2	28	3.73	—	—	—
Pt	197	26.27	—	26.15	26.21
Cl_6	213	28.40	—	—	—
	750	100.00			

Im Hinblick auf die in der Piperidinreihe beobachteten Erscheinungen konnte die Spaltung des dem beschriebenen Jodide entsprechenden Hydroxyds nicht mehr zweifelhaft sein. Man durfte mit Zuversicht erwarten, dass sich einerseits Dimethylconiin und Methylalkohol, andererseits Trimethylamin und ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, Conylen, bilden werde:

$$(C_8H_{15}CH_3)^{II}(CH_3)_2NOH = (C_8H_{15}CH_3)^{II}CH_3N + CH_3OH$$
$$(C_8H_{15}CH_3)^{II}(CH_3)_2NOH = (CH_3)_3N + C_8H_{14} + H_2O.$$

Diese Erwartung ist denn auch nicht getäuscht worden. Was die Untersuchung des Destillationsproductes und die Scheidung seiner einzelnen Componenten anlangt, so darf auf das, was in der Mittheilung[1]) über das Piperidin gesagt worden ist, verwiesen werden. Hier werde nur noch erwähnt, dass sowohl das in dem ersten Processe zurückgebildete Dimethylconiin als auch das in dem zweiten erzeugte Trimethylamin durch Zahlen identificirt worden sind. Für die oben (S. 709) bei der Analyse des Dimethylconiins angeführte dritte Platinbestimmung war das Dimethylconiin durch Destillation der trimethylirten Ammoniumbase gewonnen worden. Das gleichzeitig auftretende Trimethylamin lieferte das schöne Platinsalz, welches für diese Base charakteristisch ist. Es enthielt 37.00 pCt. Platin, während die Theorie 37.17 pCt. verlangt.

Conylen. Ein besonderes Interesse beansprucht der in der Reaction auftretende Kohlenwasserstoff. Er ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft und eigenthümlichem nicht unangenehmen Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 125°. Die Formel C_8H_{14}

[1]) Hofmann, diese Berichte XIII, 659.

wurde durch die Gasvolumgewichtsbestimmung festgestellt. Der Versuch im Wasserdampfe gab 55.6; die Theorie verlangt $\frac{110}{2} = 55$.

Der Kohlenwasserstoff ist offenbar identisch mit dem von Wertheim[1]) entdeckten Conylen, und mit der Erkenntniss dieser Identität werden gleichzeitig einige bisher dunkel gebliebene Beziehungen klar gelegt, auf welche ich einen Augenblick näher eingehen muss, da die von mir angenommene wasserstoffreichere Formel für das Coniin durch diese Aufklärung eine neue Unterlage gewinnt.

Im Laufe seiner werthvollen Untersuchungen über das Coniin hat Th. Wertheim auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Schierlingsbase studirt und ein indifferentes Oel von sehr hohem Siedepunkt erhalten, welches sich bei der Analyse als nach der Formel

$$C_8H_{16}N_2O$$

zusammengesetzt erwies. Wäre die oben vorgeschlagene Coniinformel damals festgestellt gewesen, so würde Wertheim in dieser Verbindung unschwer ein Nitrosoderivat des Coniins

$$(C_8H_{16})^{II}HN \quad (C_8H_{16})^{II}NON$$

erkannt haben, den Nitrosokörpern im Allgemeinen und zumal dem Nitrosopiperidin entsprechend, welches, zuerst von Cahours[2]) beobachtet, von Wertheim[3]) selber näher untersucht worden ist. Die alte Formel des Coniins verhüllt aber diese einfache Beziehung und Wertheim glaubte das von ihm studirte Product von dem Conydrin[4]), einer in der Schierlingpflanze vorkommenden krystallisirenden Base, für welche er die Zusammensetzung $C_8H_{17}NO$[5]) fand, ableiten zu müssen, aus

---

[1]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 157; CXXX, 269.
[2]) Cahours, Ann. Chim. Phys. [3] XXXVIII, 88.
[3]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 75.
[4]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. C, 328.
[5]) Die Veränderung der Coniinformel erheischt auch eine neue Untersuchung des Conydrins. Da sich aus diesem Körper durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure Coniin bildet, so liegt der Gedanke nahe, dass auch in dieser Substanz 2 Atome Wasserstoff mehr vorhanden seien, als man bisher angenommen hat. Eine solche Annahme wird aber durch die bei der Analyse des Platinsalzes, der einzigen bis jetzt analysirten Verbindung, nicht begünstigt. Den beiden Formeln entsprechen folgende Werthe:

	$C_8H_{17}NO$	$C_8H_{19}NO$	Vers.
C	28.06	27.85	27.67
H	5.19	5.69	5.81
N	4.01	3.99	4.55
Pt	28.22	28.06	28.00

Sollte diese Substanz die Zusammensetzung $(C_8H_{16}O)^{II}NH$ haben und das aus ihr mittelst Phosphorsäureanhydrid gebildete Coniin nicht, wie Wertheim annimmt, durch Wasserabspaltung, sondern vielmehr in Folge eines complexeren Zersetzungsprocesses entstanden sein? Wertheim erhielt etwa 70 pCt. der Menge, welche unter der Voraussetzung einer einfachen Wasserentziehung hätten entstehen müssen. Oder sollte die aus dem Conydrin entstehende Base, obwohl dem Coniin sehr ähnlich, doch eine von demselben im Wasserstoffgehalte verschieden sein? Diese Fragen können nur durch neue Versuche entschieden werden.

welchem es indessen niemals dargestellt worden ist. Wertheim musste hier eine Substitution von 1 Atom Stickstoff für 1 Atom Wasserstoff gelten lassen, daher denn auch der Name Azoconydrin, unter welchem die gedachte Verbindung in der Literatur figurirt. Durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf das Azoconydrin erhielt Wertheim unter Stickstoffentwicklung einen Kohlenwasserstoff, den er Conylen nennt,

$$C_8H_{16}N_2O = N_2 + H_2O + C_8H_{14},$$

welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem aus dem Hydroxyde des Trimethylconylammoniums gewonnenen übereinstimmt.

Das Conylen und zahlreiche Abkömmlinge desselben sind von Wertheim mit grosser Sorgfalt untersucht worden, seine Zusammensetzung kann nicht bezweifelt werden und so ist denn in der Erzeugung desselben aus dem Coniin mittelst der von mir beschriebenen Reaction eine weitere Bürgschaft für die vorgeschlagene Coniinformel gegeben.

Noch verdient hervorgehoben zu werden, dass, durch diese neue Formel ausgedrückt, das Coniin als ein einfaches Homologon des Piperidins erscheint. Für eine solche Beziehung zwischen diesen Basen spricht auch das Verhalten beider gegen Jodmethyl, welches in der That nicht gleichartiger gedacht werden kann. Allerdings bleibt bei der gegenwärtigen Ausbildung unserer Kenntniss der Isomerieverhältnisse noch immer die Frage offen, ob sich nicht trotz der in der einfachen Beziehung der Moleculargewichte beider Substanzen und der Gleichartigkeit ihrer chemischen Functionen scharf ausgesprochenen Homologie, gleichwohl in der atomistischen Gliederung der bivalenten Gruppen C_5H_{10} und C_8H_{16} wesentliche Abweichungen geltend machen, welche nicht ausschliesslich durch die verschiedene Anzahl der sie zusammensetzenden Atome bedingt sind. Für das Vorhandensein solcher Abweichungen scheint in der That, auf den ersten Blick wenigstens, die ausserordentlich verschiedene physiologische Wirkung zu sprechen, welche von beiden Basen geübt wird. Das Coniin ist ein Gift von furchtbarer Heftigkeit, während an dem Piperidin bisher giftige Eigenschaften gar nicht aufgefallen sind. Aber die Annahme war nicht ausgeschlossen, dass die Wirkung beider Substanzen gleichwohl eine ähnliche sein möge, obwohl der Intensität nach wesentlich verschieden.

Auf meine Bitte hat mein Freund, Hr. Prof. Hugo Kronecker, im hiesigen physiologischen Institut einige vergleichende Versuche über das toxicologische Verhalten des Piperidins und Coniins angestellt, über deren Ergebnisse er anderen Ortes berichten wird. Hier sei nur erwähnt, dass nach diesen Versuchen trotz der verschiedenen physiologischen Störungen, welche beide Basen hervorbringen, eine Gleichartigkeit in der Wirkungsweise doch auch wieder nicht zu ver-

kennen ist. Beide Substanzen wirken auf das Nervensystem, beide wirken lähmend: sie unterscheiden sich aber, abgesehen von dem grossen Uebergewichte des Coniins betreffs seiner toxischen Intensität in charakteristischer Weise bezüglich ihrer Angriffspunkte im Nervengebiete. Während das Coniin die motorischen Nervenenden lähmt (ähnlich dem Curare), setzt das Piperidin im Wesentlichen die sensible Sphäre ausser Thätigkeit (analog den Alkoholen und dem Chloroform). Es kann demnach in die Reihe der Anaesthetica gestellt werden, während das Coniin zu den Paralyticis gezählt wird.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Einwirkung der Wärme auf die Methylammoniumbasen des Piperidins und Coniins, welche ich der Gesellschaft mitgetheilt habe, laden nach verschiedenen Richtungen hin zur Weiterforschung ein. Zunächst liegt die Aufgabe vor, von den aus dem Piperidin und Coniin abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen — die man wohl auch auf andere Weise wird darstellen lernen — durch Ammoniakzufuhr wieder zu den genannten Basen zurückzugelangen.

$$\underset{\text{Piperylen}}{C_5H_8} + H_3N = \underset{\text{Piperidin}}{C_5H_{11}N}$$

$$\underset{\text{Conylen}}{C_8H_{14}} + H_3N = \underset{\text{Coniin}}{C_8H_{17}N}$$

Nachdem der Versuch zu einer einfachen Formulirung des Problems geführt hat, scheint die Lösung desselben um einen Schritt näher gerückt. Andererseits aber wirft sich die Frage auf, ob sich auf dem Wege der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl, welcher für das Piperidin und Coniin zu immerhin erwünschten Aufschlüssen geführt hat, auch bei anderen complicirteren Stickstoffverbindungen, deren Natur noch verhüllt ist, eine einfache Abspaltung der Kohlenstoffgruppe von dem Stickstoff werde bewerkstelligen lassen. Ich habe bereits einige flüchtige Basen, zumal das Nicotin, das Pyridin und das Chinolin, in den Kreis meiner Forschung gezogen.

Auch bei der Untersuchung des Coniins habe ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. C. Schotten zu erfreuen gehabt.

137. Aug. Kekulé und R. Anschütz: Ueber Tanatar's Trioxymaleïnsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung[1]) haben wir gezeigt, dass die bei der Oxydation der Fumarsäure mit Kaliumpermanganat entstehende Bioxyfumarsäure Tanatar's nichts anderes als Traubensäure ist. Diese Erfahrung musste uns selbstverständlich veranlassen, auch das

[1]) Diese Berichte XIII, 2150.

Oxydationsprodukt der mit der Fumarsäure isomeren Maleïnsäure, von welchem Tanatar behauptet[1]), es sei Trioxymaleïnsäure, COOH . C(OH)$_2$. CO . COOH, näher zu untersuchen.

Wenn uns schon die Bildung einer Bioxyfumarsäure bei der Oxydation der Fumarsäure mit Permanganat unwahrscheinlich genug erschienen war, um zu einer Wiederholung des Versuches anzuregen, so mussten wir das Entstehen einer Trioxymaleïnsäure noch für weit zweifelhafter halten, denn eine Säure von der Constitution, wie sie Tanatar seiner Trioxymaleïnsäure zuschreibt, musste nach allen Analogen, wenn überhaupt existenzfähig, ein sehr unbeständiger Körper sein. Die zahlreichen, von Tanatar ausgeführten Analysen der Salze und Aether der Trioxymaleïnsäure konnten unsere Zweifel nicht heben, seitdem unsere Untersuchung der Bioxyfumarsäure und ihres Kalk- und Kalisalzes uns gezeigt hatte, dass Tanatar's Analysen keine Beweiskraft besitzen. Das Studium des trioxymaleïnsauren Calciums ergab denn auch sehr bald, dass dasselbe identisch ist mit inactivem, weinsauren Calcium, dass also die Maleïnsäure bei der Oxydation in inactive Weinsäure übergeht.

Eine Vergleichung dessen, was Tanatar über die Trioxymaleïnsäure, ihre Kaliumsalze und ihr Calciumsalz mittheilt, mit dem, was in Betreff der inactiven Weinsäure bekannt ist, zeigt direct, dass vielfach Uebereinstimmung stattfindet und nirgends eigentliche Widersprüche vorhanden sind.

Die Trioxymaleïnsäure ist nach Tanatar in Wasser, selbst nach dem Trocknen bei 110°, ausnehmend leicht löslich, dagegen schwer löslich in Alkohol und kaum löslich in Aether. Beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade bleibt die Trioxymaleïnsäure als farblose, dickflüssige, sehr saure Flüssigkeit zurück, die unter dem Exsiccator nach einigen Tagen theilweise erstarrt, aber nicht vollständig fest wird. Sie bildet kein in kaltem Wasser schwer lösliches saures Kaliumsalz, sondern das saure, sowie das neutrale Kaliumsalz der Trioxymaleïnsäure, sind sehr leicht in Wasser löslich und bleiben beim Abdampfen ihrer Lösung als gummöse Masse zurück. Das Calciumsalz krystallisirt in rhombischen Prismen und enthält bei 100° noch zwei Aequivalente Krystallwasser, die erst bei 170° entweichen; es ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich. Die Angaben Tanatar's über andere Salze und einige Aether der Trioxymaleïnsäure können vorläufig nicht in Betracht kommen, da die entsprechenden Abkömmlinge der inactiven Weinsäure noch nicht dargestellt sind.

Wir haben genau nach den Angaben Tanatar's das Calciumsalz der Trioxymaleïnsäure bereitet und aus Maleïnsäure, die aus 20 g

[1]) Diese Berichte XIII, 1888.

reinem Maleïnsäureanhydrid dargestellt worden war, 8.5 g reines trioxymaleïnsaures Calcium gewonnen. Dieses Salz ist durch seine geringe Löslichkeit ausgezeichnet, in 1500 ccm Wasser lösen sich in der Siedehitze etwa 2.5 g. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten sehr allmählich, aber fast völlig ab; erst nach einigen Tagen ist die Krystallisation beendigt. Man erhält es meist in kleinen, compakten Krystallen, die unter dem Mikroskop dem Quadrat sich nähernde rhombische Flächen zeigen, oder auch unter nicht genau festgestellten Bedingungen in kleinen, durch Pyramidenflächen abgestumpften, vierseitigen Säulen, die beim Umkrystallisiren wieder jene compakten Krystalle liefern. In Essigsäure ist das Salz unlöslich, von Salzsäure dagegen wird es aufgenommen und durch Ammoniak aus concentrirter Lösung flockig gefällt; der flockige Niederschlag wird bald krystallinisch. Am schönsten erhält man den sog. trioxymaleïnsauren Kalk, wenn man die salzsaure Lösung desselben soweit verdünnt, dass durch Ammoniakzusatz keine Fällung hervorgebracht wird; das Salz scheidet sich dann in 12—16 Stunden in stark glänzenden, kleinen, würfelähnlichen Krystallen aus und zwar fast vollständig. Die Analysen dieser ungemein charakteristischen Verbindung zeigen unzweideutig, dass ein weinsaures Calcium vorliegt. Zunächst führen die Analysen des bei 170° getrockneten Salzes genau zu der Formel des weinsauren Kalks:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca$	Gefunden 1	2
C	25.54	25.41	25.60
H	2.13	2.47	2.40
Ca	21.28	21.55	21.75

Zu den Analysen 1) diente ein Kalksalz, das aus der mit Essigsäure angesäuerten Oxydationsflüssigkeit mit essigsaurem Calcium abgeschieden war, zu den Analysen 2) ein aus Wasser umkrystallisirtes Kalksalz. Tanatar fand für das bei 170° getrocknete Calciumsalz der sog. Trioxymaleïnsäure Folgendes:

	Berechnet für $C_4H_2O_7Ca$				Tanatar	
C	23.76	—	—	—	23.90	23.69
H	0.99	—	—	—	1.42	1.37
Ca	19.80	19.71	20.00	20.06	—	—

Unsre Analysen des wasserfreien Salzes stimmen durchaus nicht für trioxymaleïnsaures, sondern für ein weinsaures Calcium. Die Annahme, dass Tanatar ein anderes Salz analysirt habe als wir, dürfte ausgeschlossen sein, da wir genau nach seinen Vorschriften arbeiteten und das von uns gewonnene Kalksalz in seinen Eigenschaften mit dem von Tanatar beschriebenen völlig übereinstimmt.

Die Angabe Tanatar's, dass das trioxymaleïnsaure Calcium bei 100° 2 Moleküle Krystallwasser zurückhält, die es erst bei 170° verliert, können wir nicht bestätigen. Nach unseren Erfahrungen

enthält dasselbe 3 Moleküle, von denen eines im Exsiccator, etwa ein zweites im Wasserbad und das dritte von 100—170° weggeht:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca + 4aq$	für $C_4H_4O_6Ca + 3aq$	Gefunden 1	2	3
aq	27.69	22.31	23.79	22.63	23.71 pCt.

Auch hier bezieht sich 1) auf durch essigsaures Calcium gefälltes Kalksalz, 2) auf aus siedendem Wasser krystallisirtes Salz, während zu Bestimmung 3) aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Ammoniakzusatz allmählich abgeschiedenes Salz verwandt wurde. Eine Kalkanalyse des lufttrocknen Salzes 2) bestätigt die Krystallwasserbestimmungen:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca + 4aq$	für $C_4H_4O_6Ca + 3aq$	Gefunden
Ca	15.38	16.53	16.87 pCt.

Um zu constatiren, dass das Calciumsalz der inactiven Weinsäure vorlag, wurden 2 g Calciumsalz mit der berechneten Menge Potasche gekocht, filtrirt und die neutrale Lösung zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb das neutrale Kaliumsalz als farblose, gummöse, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Die wässrige Lösung wurde auf 13 ccm verdünnt und im Polarisationsapparat ihre völlige Inactivität constatirt.

Mit unseren oben angeführten Analysen des trioxymaleïnsauren Calciums stimmen die, von dem einen von uns vor Jahren [1]) publicirten Analysen der durch Kochen mit Kalk aus gewöhnlicher Bibrombernsteinsäure erhaltenen und aus viel siedendem Wasser (2200 ccm Lösung lieferten beim Erkalten 1.7748 g Salz) umkrystallisirten, damals als „künstlicher traubensaurer Kalk“ bezeichneten Verbindung. Diese Verbindung krystallisirte aus siedendem Wasser beim Erkalten mit 3aq in Krystallen, die als würfelförmig bezeichnet wurden und nichts anderes als inactives weinsaures Calcium waren. Traubensaures Calcium ist in siedendem Wasser noch viel schwerer löslich als das inactive weinsaure Calcium und krystallisirt immer mit 4aq. Unter nicht genauer festgestellten Umständen scheint der inactive weinsaure Kalk gleichfalls mit 4aq. auftreten zu können, wenigstens fand der eine von uns früher in dem von ihm als „künstlicher traubensaurer Kalk“ bezeichneten Salz, das in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt „kleine prismatische Krystalle“ geliefert hatte, 4aq. Der ebenso behandelte trioxymaleïnsaure Kalk lieferte compacte, würfelähnliche Krystalle mit 3aq. Vielleicht lag in den oben erwähnten, einmal beobachteten, prismatischen, mit Pyramidenflächen abgestumpften Krystallen, die beim Umkrystallisiren gleichfalls in jener würfelähnlichen Form auftraten, das inactive weinsaure Calcium mit 4aq. vor.

[1]) Ann. Chem. (1861) Suppl. 1, 378.

Obgleich wir nach dem Mitgetheilten die Identität der sog. Trioxymaleïnsäure mit inactiver Weinsäure für nachgewiesen halten durften, so schien es uns dennoch nothwendig, das Kalksalz der sog. Trioxymaleïnsäure mit dem Kalksalz der aus Rechtsweinsäure dargestellten inactiven Weinsäure zu vergleichen. Nach den Angaben von Jungfleisch dargestellte inactive Weinsäure lieferte ein sehr leicht in Wasser lösliches, saures Kaliumsalz, dessen Lösung ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht war.

Das aus dem Kaliumsalz mit essigsaurem Calcium dargestellte Kalksalz stimmte in Löslichkeit und Aussehen vollständig mit dem sog. trioxymaleïnsauren Kalk überein. Es löste sich sehr schwer selbst in heissem Wasser, aus dem es sich allmählich in kleinen, compacten, würfelähnlichen Kryställchen absetzt. Gegen Salzsäure und Ammoniak zeigte es genau das gleiche Verhalten wie sog. trioxymaleïnsaures Calcium. Eine Analyse bewies, dass die charakteristischen würfelähnlichen Krystalle des inactiven weinsauren Calciums ebenfalls 3 aq. enthielten:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca + 3aq$	Gefunden
aq.	22.31	22.95 pCt.

Somit darf wohl die Identität des sog. trioxymaleïnsauren Calciums mit dem inactiven weinsauren Calcium für hinlänglich bewiesen erachtet werden.

Aus unseren Versuchen ergiebt sich also, dass bei der Oxydation der Fumarsäure die Traubensäure und bei der Oxydation der Maleïnsäure die inactive Weinsäure gebildet wird. Selbstverständlich werden hiermit alle Schlüsse über die Constitution der Fumarsäure und der Maleïnsäure, welche Tanatar aus seinen Oxydationsversuchen herleitet, hinfällig. Dagegen drängt sich der Gedanke auf, es könne vielleicht die Ursache der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure derselben Art sein, wie die der Traubensäure und inactiven Weinsäure. Dann sollten ausser der inactiven noch zwei active Modificationen der Maleïnsäure existiren, die durch Spaltung der Fumarsäure müssten erhalten werden können. Unsre in dieser Richtung unternommenen Versuche sind freilich bis jetzt resultatlos geblieben, sollen aber fortgesetzt werden.

Ueber die Oxydationsprodukte der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure werden wir berichten, sobald unsre Versuche weiter fortgeschritten sind.

Bonn, 26. März 1881.

138. Lothar Meyer: Verdampfung ohne Schmelzung.

(Eingegangen am 21. März.)

In einer früheren Mittheilung unter obigem Titel[1]) erwähnte ich einen kurz zuvor in einer vorläufigen, sehr knapp gehaltenen Notiz bekannt gemachten Versuch des Hrn. Th. Carnelley[2]), welcher zeigte, dass auch Eis im luftleeren Raume nicht geschmolzen werden kann, wenn ein erheblicher Theil dieses Raumes unter den Gefrierpunkt abgekühlt wird. Ich hatte diesen Versuch so gedeutet, dass eine Schmelzung nicht zu Stande komme, weil alle dem Eise zugeführte Wärme zur Dampfbildung verbraucht und dadurch das Eis verhindert werde, sich bis auf seinen Schmelzpunkt zu erwärmen. Diese Deutung hat Hr. O. Pettersson[3]) kritisirt und als ganz missverstanden bezeichnet. Er stellte derselben die Meinung entgegen, dass das Eis selbst sich beliebig über seinen Schmelzpunkt erwärmen lasse, wenn nur der auf seiner Oberfläche lastende Druck hinreichend klein erhalten werde. Warum unter diesen Umständen das Eis sich nicht sofort in Dampf verwandle, gab er nicht an. Auf eine briefliche Anfrage hatte Hr. Th. Carnelley die Güte mir zu bestätigen, dass allerdings Hr. Pettersson seine (Carnelley's) Ansicht in dem Punkte richtig wiedergegeben habe, dass auch er annehme, das Eis selbst sei über seinen Schmelzpunkt erwärmt. Sachlich befand sich also Hr. Pettersson mit Hrn. Carnelley in Uebereinstimmung; auf die Form seiner Kritik brauche ich heute nicht mehr zurückzukommen, da mich inzwischen ein freundlicher Brief des Hrn. O. Pettersson dieser Nothwendigkeit überhoben hat.

Da Hr. Carnelley ausführlichere Mittheilungen in Aussicht stellte, so habe ich diese abgewartet, ohne mich weiter mit der Sache zu beschäftigen. Ich würde mich auch jetzt schwerlich öffentlich über dieselbe äussern, wenn mir nicht jene Kritik meiner beiläufigen Erwähnung der Versuche dieses zur Pflicht machte.

Nach den in diesen Berichten[4]) mitgetheilten Angaben habe ich mir den Apparat hergestellt und den Versuch wiederholt, obschon ich keinen Augenblick an der Richtigkeit der von einem so gewandten und erfahrenen Experimentator beobachteten Thatsachen zweifelte, sondern nur die Erklärung derselben beanstandete.

Nachdem ich den Versuch bereits angestellt hatte, sandte mir Hr. Carnelley freundlichst die Abdrücke von zwei genaueren Beschreibungen seiner Experimente[5]), sowie einer Notiz des Hrn. A. S. Her-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1881.
[2]) Nature, 9. Sept. 1880.
[3]) Diese Berichte XIII, 2141.
[4]) Diese Berichte XIII, 2406 und XIV, 854.
[5]) Roy. Soc. Proceed., 6. Jan. 1881, p. 1; Nature, 10. Febr. 1881, p. 341.

schel[1]), welcher das Vacuum durch Kochen erzeugte. Der von mir benutzte Apparat ist in nebenstehender Skizze abgebildet. Er besteht aus dem etwa 20 cm langen und 3 cm weiten Glasrohre *A*, an welches oben ein nur 1 cm weites, 10 cm langes *L*, unten das noch engere Rohr *B* von etwas mehr als Barometerlänge und drittens das 2 cm weite, etwas gebogene Rohr *C* angeschmolzen ist. Letzteres trägt den Hahn *G* und ist luftdicht in den etwa 1 Liter fassenden Kolben *D* eingesetzt. Den luftdichten Verschluss bewirkte ich dadurch, dass ich zwischen *C* und *D* ein kurzes Stück weiten Gummischlauches *H* schob, *C* fest eindrückte und den oberen Rand von *D* mit erweichter Guttapercha *K* umgab. Dieser Verschluss hält Wochen lang absolut luftdicht. Ebenso wurde das Thermometer, dessen Quecksilbergefäss ich mit einigen Schlingen sehr feinen Platindrahtes umgab, um auf alle Fälle das Herabfallen des Eisklotzes zu verhindern, bei *J* luftdicht in die Röhre *L* eingesetzt. Die Drahtschlingen erwiesen sich später ziemlich überflüssig. Ueber das Rohr *A* streifte sich das verschiebbare Gefäss *E* für Kältemischung, welches in Fig. 2 im Durchschnitt dargestellt ist. Ich habe mir dasselbe aus einem dickwandigen, etwa 2½ cm weiten Stückchen Gummischlauch und Guttaperchaplatten hergestellt.

Fig. 1.

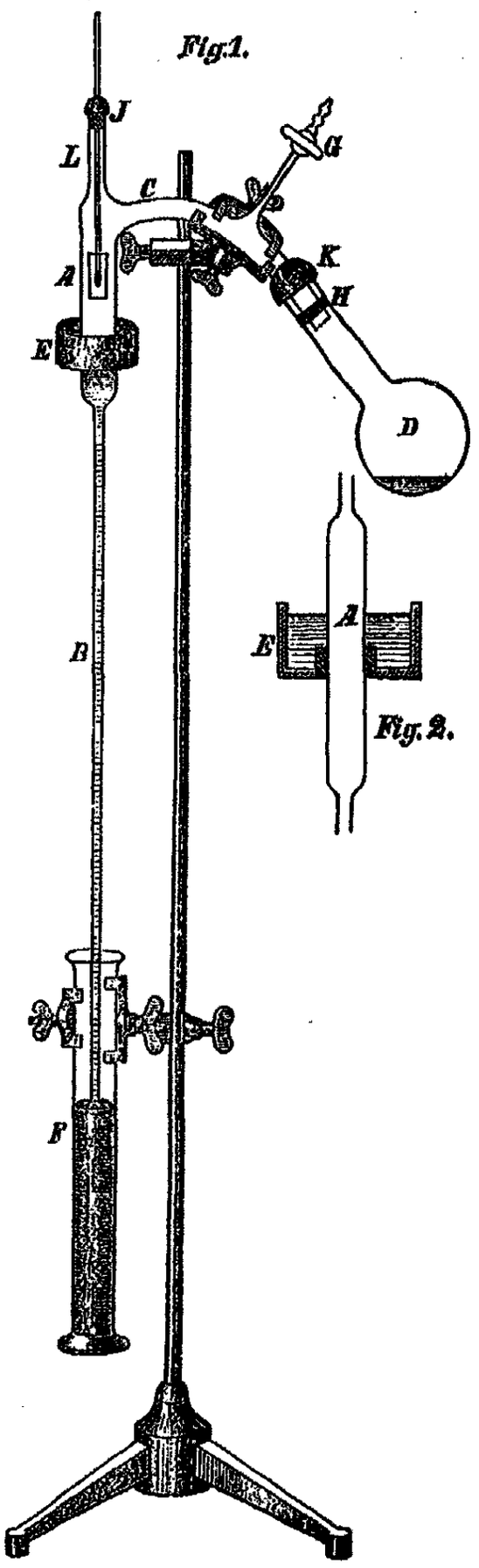


Fig. 2.

[1]) Nature, 24. Febr. 1881, p. 388.

Zur Ausführung des Versuches kochte ich zunächst destillirtes Wasser etwa eine Stunde lang, um alle Luft auszutreiben. Dann wurde der Hahn *G* mit einer sehr kräftig wirkenden Arzberger-Zulkowski'schen Wasserluftpumpe verbunden und durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes das noch warme Wasser durch *B* eingesogen, bis *A* fast ganz gefüllt war. Wurde jetzt *B* in das Quecksilber des Cylinders *F* ziemlich tief eingesenkt und der Hahn *G* ganz geöffnet, so verdrängte das eintretende Quecksilber einen Theil des Wassers aus *A* nach *D*. Sobald das lebhafte Sieden des Wassers nachliess, wurde dasselbe in beiden Gefässen durch vorsichtiges Erwärmen wieder hervorgerufen, bis ich annehmen durfte, dass alle Luft ausgetrieben war. Alsdann wurde das Gefäss *E* mit Kältemischung gefüllt und so gestellt, dass um das Gefäss des Thermometers ein massiver Eisklotz von etwa 4cm Höhe und 3cm Durchmesser entstand. Man braucht nicht zu fürchten, dass die Ausdehnung des Eises das Rohr zersprenge, weil das Gefrieren von aussen nach innen geschieht und das Wasser nach unten ausweichen kann[1]). Das Eis war vollkommen wasserklar und durchsichtig. Es wurde jetzt der Cylinder *F* so weit gesenkt, dass das Quecksilber aus *A* ablief; das Gefäss *E* so weit abwärts geschoben, dass es nur noch das untere Ende von *A* umgab, und der Kolben *D* mit einer Kältemischung aus Salz und Eis umgeben. Der Kolben war zuvor so befestigt worden, dass der durch die Kältemischung entstehende Auftrieb von mehr als 1kg den Apparat nicht gefährden konnte.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit der Flamme eines Bunsen-schen Brenners konnte jetzt der Eisklotz von der Glaswand losgelöst werden, wobei das Schmelzwasser nach unten abfloss und dort sofort gefror[2]). Das im Eise steckende Thermometer änderte seinen Stand kaum oder nur ganz unmerklich, als darauf die Glaswand selbst so stark erhitzt wurde, dass man sie nicht berühren konnte, ohne sich empfindlich zu brennen. Dagegen zeigte sich der Stand des Thermometers sehr deutlich abhängig von der Temperatur der das Gefäss

---

[1]) Als ich anfangs einen Apparat benutzte, an welchem das Rohr *B* nicht an *A*, sondern an *C* angeschmolzen war, so dass das Wasser nicht nach unten ausweichen konnte, wurde gleichwohl das Gefäss *A* nicht zersprengt, sondern die zuerst gebildete Eisdecke des Wassers. Da gleichzeitig schon *D* abgekühlt war, so gefror das austretende Wasser sofort zu einem blitzschnell emporschiessenden, etwa 6 bis 8 cm langen und 2—8 mm dicken Stäbchen aus Eis, welches, als es auf die Wand des Gefässes traf, sich in scharfem Winkel knackend umbog und an der gegenüberliegenden Wand abermals geknickt wurde. Vermuthlich war dies zickzackförmige Stäbchen im Augenblicke seiner Entstehung hohl, so dass es eigentlich einen oberflächlich gefrierenden, mit Gewalt hervorgepressten Wasserstrahl darstellte.

[2]) Dass das Schmelzwasser, wie Carnelley vorschreibt, ablaufen könne, ist wesentlich. Ich hatte den in voriger Note erwähnten Apparat in der Erwartung construirt, das Schmelzwasser werde sogleich verdunsten. Es zeigte sich aber, dass bei gelindem Erwärmen jede nach oben gebahnte Oeffnung sogleich wieder zufror; bei stärkerer Erhitzung aber rasch alles Eis zum Schmelzen kam.

D umgebenden Kältemischung, welche er stets nur um wenige Grade übertraf, mochte das Glasrohr erhitzt werden oder nicht. Hatte die Kältemischung — 10 bis 15° C., so zeigte der Eisklotz etwa — 7 bis 8° C. Als die Kältemischung sich einmal auf — 2 bis 3° C. erwärmte, während die Glaswand erhitzt wurde, schmolz plötzlich die Oberfläche des Eises, so dass ein grosser Tropfen unten an dem Eisstücke hing. Umrühren der Kältemischung liess fast augenblicklich alles wieder erstarren und das Thermometer fallen.

Concentrirte ich durch eine Linse von etwa 5cm Durchmesser die Strahlen der Sonne auf das Quecksilbergefäss des Thermometers, so stieg dieses um mehrere Grade, z. B. von — 7° C. auf — 3° C.; sank aber sogleich wieder, sobald die Bestrahlung aufhörte. Unmittelbar nach dieser glaubte ich mit der Lupe eine feine, das Licht etwas anders brechende Schicht zwischen dem Thermometer und dem umgebenden Eise zu bemerken, welche bald wieder verschwand. Ob sie vielleicht aus flüssigem oder dampfförmigem Wasser bestanden, vermag ich nicht anzugeben.

Als der Durchmesser des Eiscylinders noch etwa 2 cm betrug, versuchte ich vergebens, durch starkes Erhitzen der umgebenden Glaswand den Stand des Thermometers dem Nullpunkte nahe zu bringen. Erst als ich die den Kolben *D* umgebende Kältemischung sich bis auf wenige Grade unter 0° erwärmen liess, stieg das Thermometer auf 0°, blieb aber hier stehen, bis der anfangs etwa 10 bis 12ccm messende Eisblock bis auf etwa 1 ccm geschwunden war. Die Dicke der Eisschicht betrug jetzt auf der am stärksten erhitzten Seite kaum noch 2mm, und eine ganz kleine Stelle des Quecksilbergefässes war vom Eise entblösst. Jetzt stieg das Thermometer, während die entblösste Stelle sich vergrösserte und das Eis zusehends schwand. Als das Thermometer 20° C. zeigte, öffnete ich rasch den Hahn in der Erwartung, dass, wenn das Eis auch auf 20° C. erwärmt sei, etwa der vierte Theil desselben plötzlich schmelzen müsse, da die latente Schmelzwärme 80 Calorien beträgt. Aber es trat keine plötzliche Schmelzung ein; sondern nur ganz allmählich bewirkte die Strahlung der heissen Glaswände und die Berührung mit der Luft eine mehr und mehr zunehmende Schmelzung.

Diese Versuche haben mich in meiner Ueberzeugung bestärkt, dass das Eis sich nicht über seinen Schmelzpunkt erwärmen lässt. Auch Hrn. Carnelley's Beobachtungen haben mich nicht vom Gegentheile zu überzeugen vermocht. Ich habe aber nicht die Absicht, den Gegenstand weiter zu untersuchen, sondern glaube dieses Hrn. Carnelley überlassen zu sollen, dem es ohne Zweifel gelingen wird, die Frage erschöpfend zu beantworten.

Mag die Lösung in dem einen oder dem anderen Sinne ausfallen, in meinen Augen bleibt der mit so grossem experimentellen Geschick

von Hrn. Carnelley ausgeführte Versuch stets „sehr lehrreich“, ohne allen „Euphemismus“ [1]). Er ist, besonders wenn eine gute Wasserluftpumpe zur Verfügung steht, so leicht auszuführen, dass er sich zu einem Vorlesungsversuche vollkommen eignet, der einen lebhaften Eindruck nie verfehlen wird.

Tübingen, 17. März 1881.

139. Robert Behrend: Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hat Regnault durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak ein Gemenge von Chlorammonium und Sulfamid erhalten, welche sich nicht von einander trennen liessen. Ebenso blieben mannigfache Versuche, welche Hr. Dr. Keil im hiesigen Laboratorium anstellte, das Sulfamid zu isoliren, erfolglos. Auf dessen Veranlassung nun unternahm ich es, das Sulfurylchlorid auf Amine einwirken zu lassen, in der Erwartung, dass die Reindarstellung der entstehenden substituirten Sulfamide leichter gelingen würde.

Auf Aminbasen der aromatischen Reihe wirkte das Sulfurylchlorid trotz aller Vorsichtsmassregeln stets chlorirend, so bei der von Wenghöffer bewerkstelligten Einwirkung auf Anilin, wie auch bei der Einwirkung auf Diphenylamin, welche ich neuerdings studirt habe. Selbst bei der Einwirkung auf Tetrachlordiphenylamin entwich schweflige Säure und es liessen sich in dem Reaktionsprodukte keine schwefelhaltigen Körper nachweisen.

Anders verläuft die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amine der fetten Reihe. Wenn man eine gekühlte Lösung von Dimethylamin in Chloroform mit in Chloroform gelöstem Sulfurylchlorid neutralisirt, so entsteht beim Zutropfen sofort ein Niederschlag von salzsaurem Dimethylamin. Nach dem Abfiltriren wurde das Chloroform abdestillirt und es hinterblieb eine Krystallmasse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sich in farblosen, wohl ausgebildeten Tafeln abschied. Dieselben lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, wenig dagegen in Wasser. Sie schmelzen bei 73° und sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines tetramethylirten Sulfamids:

Berechnet f. $SO_2\{^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$		Gefunden
C	31.58	31.29
H	7.89	8.20
N	18.42	18.47
S	21.05	21.19.

[1]) Diese Berichte XIII, 2144.

Die Reaktion vollzieht sich also glatt nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + 4NH(CH_3)_2 = SO_2\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right. + 2NH(CH_3)_2 . HCl.$$

Das Tetramethylsulfamid wird beim Kochen mit Kalilauge nur sehr allmählich unter Entwicklung von Dimethylamin zerlegt, eine Eigenschaft, welche bekanntlich auch das mit Chlorammonium gemengte Sulfamid zeigt; möglicherweise lässt sich auf Grund derselben ein Trennungsverfahren von Sulfamid und Chlorammonium ausfindig machen.

Voraussichtlich entsteht bei Einwirkung von 1 Molekül Sulfurylchlorid auf 2 Moleküle Dimethylamin neben salzsaurem Dimethylamin ein Sulfonchlorid $SO_2\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\right.$ als Zwischenprodukt, aus welchem erst durch weitere Einwirkung von 2 Molekülen Dimethylamin das methylsubstituirte Sulfamid hervorgeht. Ich bin damit beschäftigt, dieses intermediäre Chlorid zu isoliren und die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf andere Aminbasen der fetten Reihe zu studiren.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

---

140. Richard Maly und Franz Hinteregger: Studien über Caffeïn und Theobromin. I. Theil.

[Auszug einer der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien am 20. Januar 1881 vorgelegten Abhandlung.]

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

Die nahe verwandtschaftliche Stellung, welche man dem Caffeïn und dem Theobromin zur Harnsäure gewöhnlich anweist, ist abgesehen von einer gewissen Familienähnlichkeit der empirischen Formeln nur durch wenige Beobachtungen begründet; vor allem fehlt es aber an einigermaassen glatt verlaufenden Zersetzungsprocessen. Wir haben daher versucht, durch das Studium neuer Reaktionen des Caffeïns und Theobromins, deren Zersetzungsprodukte besser kennen zu lernen.

Die Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur, die zuerst versucht worden war, ergab nichts, was überraschend genug ist, da das Caffeïn nur eine sehr schwache Basis darstellt; es veränderte sich gar nicht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre, und auch von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure wird es bei 200° nicht merklich angegriffen und nicht im geringsten verkohlt.

Oxydation des Caffeïns mit Chromsäure.

Chromsäure für sich, oder als gewöhnliche Chromsäuremischung angewendet, wirkt im Laufe von einigen Stunden auf Caffeïn ein. Gewöhnlich wurden Portionen von 30 g Caffeïn mit 42.7 g chrom-

saurem Kalium, 56.2 g concentrirter Schwefelsäure und etwa ½ L Wasser durch 4 — 6 Stunden gekocht. Kochen in einer Retorte ist nicht nöthig, da das übergehende Wasser kaum sauer reagirt, und ausser ziemlich viel Kohlensäure nur kleine Spuren von Ameisensäure entweichen. Nach der angegebenen Zeit ist alle Chromsäure verbraucht und die Flüssigkeit dunkelgrün. Die Menge des Chromates ist bei den zahlreichen Versuchen vielfach variirt worden; die angegebene Menge entspricht 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül Caffeïn; Schwefelsäure ist nur soviel angewandt worden, als zur Bildung von Chromalaun nöthig ist, um die Einwirkung der freien Säure auf die Spaltungsprodukte zu verhindern.

Nimmt man die angegebene Menge Chromsäure, so ist nach 4 — 6 stündigem Kochen kein unzersetztes Caffeïn mehr vorhanden; nimmt man nur 2 Atome Sauerstoff, so scheidet sich auch nach längerem Kochen während des Abkühlens eine Portion Caffeïn als seidenglänzende Krystallwolle ab. Bei Anwendung von 3 Atomen Sauerstoff findet man nach dem Erkalten auf der Flüssigkeit, die durch das Kochen im offenen Kolben merklich eingeengt ist, eine eisschollenartige Decke von grossen, dünnen, glänzenden Krystallblättern, die nach dem Abfiltriren und Waschen mit kaltem Wasser sofort farblos werden. Diese Substanz ist Cholestrophan. Ein beträchtlicherer Theil bleibt in dem Filtrat gelöst, und kann daraus durch Ausschütteln mit Aether erhalten werden, jedoch muss man das Ausschütteln mit frischem Aether 10—20 mal vornehmen, um das Cholestrophan einigermaassen vollständig zu gewinnen.

In ein Paar Fällen, in denen die Ausschüttelungen möglichst forcirt worden sind, wurden die erhaltenen Rückstände mit dem sich von selbst abscheidenden Cholestrophan vereinigt, getrocknet und gewogen. So gaben z. B.

1) 20 g Caffeïn [1]) 6.6 g Cholestrophan oder 36.1 pCt.
2) 20 g Caffeïn nach 13 stündigem Kochen 6.5 g Cholestrophan oder 35.4 pCt.
3) 30 g Caffeïn nach 6 stündigem Kochen 11.5 g Cholestrophan oder auf krystallwasserfreies Caffeïn bezogen 41.8 pCt.

Diese Quantitäten Cholestrophan sind zwar von der theoretischen Ausbeute noch entfernt, aber sie zeigen doch im Vergleich mit den von Stenhouse mittelst Salpetersäure erhaltenen 5 — 6 pCt., dass dasselbe bei der Oxydation mit Chromsäure nicht als Nebenprodukt, sondern als Hauptprodukt erhalten wird.

Cholestrophan.

Da wir zum ersten Male so grosse Mengen von Cholestrophan erhalten haben, können wir die Angaben darüber vervollständigen,

[1]) Das Caffeïn als krystallwasserhaltiges gewogen.

und zwar zunächst in der Richtung, seine Natur sicher fest zu stellen.

Das Cholestrophan löst sich mässig in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser; 100 Theile Wasser von 20° C. lösen 1.87 g Cholestrophan oder 1 Theil Cholestrophan löst sich in 53.4 Theilen Wasser. Die ältere Angabe von Stenhouse, dass sich 1 Theil Cholestrophan in 3 Theilen Wasser löse, ist demnach zu corrigiren.

Der Schmelzpunkt, im Capillarrohre bestimmt, lag bei 145° C., der Erstarrungspunkt bei 141° C.

Beim Erkalten der heissen Lösungen erhält man prachtvolle Krystallisationen, oft dünne Tafeln von reiner Rhombenform oder 2 — 3 qcm grosse, klare Blätter, die unter verschiedenen Winkeln gegen einander gestellt und verwachsen ein grossartiges Fachwerk bilden.

Schon durch einmalige Umkrystallisation gelingt es den Körper rein zu erhalten. Kühlt man eine concentrirte Lösung rasch und unter Umrühren ab, so bildet sich ein Brei von sehr dünnen, zarten, fett- bis seidenglänzenden Blättchen.

Analysen.

	Berechnet Cholestrophan-Bimethylparabansäure $C_5H_6N_2O_3$	Gefunden 1.	2.	3.	4.
C	42.25	—	—	—	42.09
H	4.23	4.74	—	—	4.31
N	19.72	—	19.48	19.34	—
O	33.80	—	—	—	—

Einwirkung von Alkalien auf Cholestrophan.

Wird die gewöhnliche einfache Parabansäure mit wässrigen Alkalien zusammengebracht, so entstehen bekanntlich die Salze der um 1 Mol. Wasser reicheren Oxalursäure.

Wir haben nun untersucht, wie sich in dieser Beziehung das gewöhnlich als Dimethylparabansäure betrachtete Cholestrophan verhält, und gefunden, dass dieses damit keineswegs correspondirend eine Dimethyloxalursäure gibt, sondern dass es vielmehr sehr leicht und glatt in Oxalsäure und Dimethylharnstoff gespalten wird.

Versetzt man die wässrige, nicht zu verdünnte Cholestrophanlösung mit Kali- oder Natronlauge und mit Alkohol, so erhält man schon in der Kälte einen weissen, krystallinischen, in Alkohol nicht, wohl aber in Wasser löslichen Niederschlag von oxalsaurem Alkali.

Auch Barytwasser gibt schon in der Kälte nach wenigen Minuten eine quantitative Ausfällung von oxalsaurem Baryum.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 45, 371.

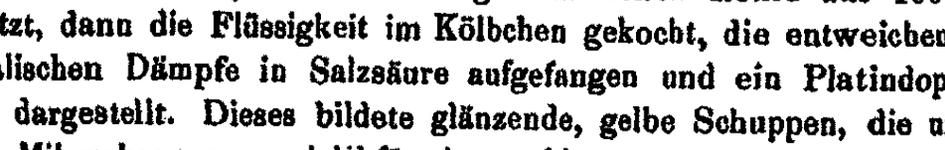
Um zu sehen, ob die Zersetzung des Cholestrophans durch Alkalien völlig glatt verläuft, wurden Titrirversuche gemacht, indem man gewogene Mengen der Substanz mit verdünnter titrirter Lauge einige Minuten erhitzte, und dann mit Säure zurücktitrirte. Was an Säure weniger verbraucht wurde, musste der Menge der verbrauchten Oxalsäure entsprechen.

Auf 100 Cholestrophan verbrauchtes Natron			Für 100 Cholestrophan berechnetes Natron
1.	2.	Mittel	
43.8	43.26	4353	43.68 pCt.

Daraus geht hervor, dass das Cholestrophan verschieden von der einfachen Parabansäure sich verhält, indem es schon bei geringer Einwirkung von Alkalien in Oxalsäure und Dimethylharnstoff nach der Gleichung:

$$C_5H_6N_2O_3 + 2HOK = \underset{\text{Dimethylharnstoff}}{C_3H_8N_2O} + \underset{\text{Kaliumoxalat}}{K_2C_2O_4}$$

oder



gespalten wird.

Es lag nun noch nahe, den methylirten Harnstoff kennen zu lernen, der sich neben dem Oxalat bildet.

Zu erwähntem Zwecke wurden mehrere Gramme Cholestrophan wieder mit Kalilauge und Alkohol versetzt, gelinde erwärmt, das Filtrat eingedampft, mit warmem absoluten Alkohol zur völligen Abscheidung der letzten Reste des Oxalates ausgezogen und eingedampft. Nach sehr starkem Einengen erhielten wir lange, farblose, spiessförmige Krystalle, die dem gewöhnlichen Harnstoff nicht unähnlich waren und 30.9 pCt. Stickstoff enthielten; der Dimethylharnstoff verlangt 31.8 pCt. Stickstoff.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 97° C. und 100° C., der Erstarrungspunkt bei 96° C. Wurtz[1]) gibt für den von ihm aus Cyansäuremethyläther bei Einwirkung von Wasser synthetisch erhaltenen (symmetrischen) Dimethylharnstoff den Schmelzpunkt 99.5° C. an.

Schliesslich haben wir noch verlässlicher die Natur des vorliegenden Harnstoffes als symmetrischen nachgewiesen, als es durch blosses Zusammenfallen der Schmelzpunkte möglich ist. Es wurde neuerdings eine Portion Cholestrophan gespalten und der erhaltene Harnstoff mit Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° C. erhitzt, dann die Flüssigkeit im Kölbchen gekocht, die entweichenden alkalischen Dämpfe in Salzsäure aufgefangen und ein Platindoppelsalz dargestellt. Dieses bildete glänzende, gelbe Schuppen, die unter dem Mikroskope ganz gleichförmig erschienen.

[1]) Gmelin-Kraut, Suppl. I, 47.

Methylaminplatinsalz berechnet		Gefunden
Platin	41.6	41.47 pCt.

Danach ist der erhaltene Harnstoff symmetrischer Dimethylharnstoff und das Cholestrophan die Oxalylverbindung davon.

Damit ist eines der Spaltungsprodukte des Caffeïns, das in reichlicher Menge entsteht, festgestellt.

Es bleibt noch zu untersuchen, was in der grünen Chrommischung nach dem Ausschütteln mit Aether noch vorhanden ist; wir werden dieses in einer späteren Arbeit beschreiben, und gehen nun zu dem, dem Cholestrophan correspondirenden, aus Theobromin zu erhaltenden Körper über.

Oxydation des Theobromins durch Chromsäure.

Das angewandte Theobromin war käuflich und aus Schuchardt's Fabrik bezogen. Um seine Reinheit zu constatiren wurde eine Quantität in viel heissem Wasser gelöst und der beim Erkalten als weisses Krystallpulver sich abscheidende Theil A, getrennt von dem durch Eindampfen der wässerigen Mutterlauge auskrystallisirenden Antheil B, analysirt.

Die Analysen wollen wir hier mittheilen, da die bisherigen Analysen des Theobromins (siehe Gmelin's Handbuch, Band VI, Seite 373) einiges zu wünschen übrig lassen.

Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ berechnet		Gefunden 1.	2.	3.	4.
C	46.67	46.54	—	46.78	—
H	4.44	4.61	—	4.71	—
N	31.11	—	31.51	—	30.19
O	17.78	—	—	—	—

Dieses Theobromin war daher vorzüglich rein. Es wurde in Portionen in derselben Weise wie das Caffeïn mit der Chromsäuremischung oxydirt. Die Oxydation erfolgt bedeutend langsamer, daher das Kochen längere Zeit als bei Caffeïn festgesetzt werden muss. Folgendes Verhältniss gab ein befriedigendes Resultat:

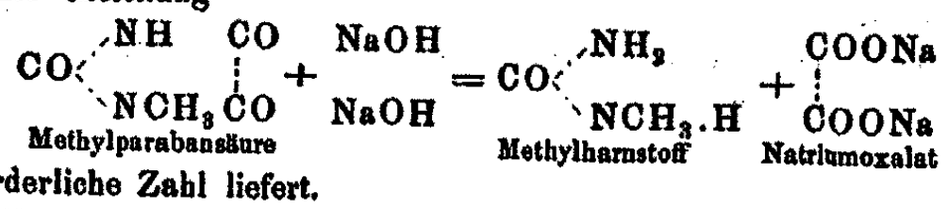
6.5 g Theobromin wurden mit 12 g Kaliumbichromat, 14 g concentrirter Schwefelsäure und ¼ L Wasser 16—20 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit scheidet sich beim Erkalten eine kleine Menge eines weissen Pulvers ab, das unangegriffenes Theobromin zu sein scheint. Eine Krystallhaut schwimmt oben nicht wie bei Caffeïn, schüttelt man aber die grüne Flüssigkeit mit erneuertem Aether und destillirt den Aether ab, so bleibt eine schneeweisse Krystallmasse, die sich in Wasser löst, und daraus in wasserklaren Prismen bis auf den letzten Tropfen auskrystallisirt. Diese Substanz ist die dem Cholestrophan homologe Monomethylparabansäure.

Analysen.

Monomethylparabansäure $C_4H_4N_2O_3$	berechnet	Gefunden 1.	2.
C	37.50	37.59	—
H	3.12	3.23	—
N	21.87	—	20.21
O	—	—	—

Die Säure ist in heissem Wasser leicht löslich, krytallisirt daraus beim Abkühlen und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nicht. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 148° C., den Erstarrungspunkt bei 101° C.

Hill [1]) gibt als Schmelzpunkt 149.5° C. an. Die Substanz sublimirt bei geringer Erwärmung ohne jede Verkohlung. Bezüglich der krystallographischen Angaben, die uns Prof. Rumpf von der Monomethylparabansäure zu machen die Güte hatte, sei auf das Original verwiesen. Die Monomethylparabansäure zeigt gegenüber Alkalien und Barytwasser dasselbe Verhalten wie Cholestrophan d. h. Abscheidung von Oxalat und Bildung eines Harnstoffes. Die Zersetzung findet gleichfalls schon bei gelindem Erwärmen statt und verläuft quantitativ, wie der folgende Titrirversuch beweist, der die für die Gleichung



erforderliche Zahl liefert.

Nach obiger Gleichung

	Berechnet	Verbraucht
Na_2O	48.44	48.82 pCt.

Die Ausbeute aus dem Theobromin ist beträchtlich und mindestens ebenso gross, als die an Dimetylparabansäure aus Caffeïn.

Aus 2 g Theobromin wurden 0.778 g rohe Monomethylparabansäure = 38.9 pCt. erhalten.

Wir sind also bisher dahin gekommen, zu zeigen, dass aus Caffeïn die dimethylirte, aus Theobromin die einfach methylirte Parabansäure bei der Oxydation sich bilden. Da sich die Homologie der beiden Pflanzenstoffe in den bisher beschriebenen Oxydationsprodukten wieder findet:

Theobromin $C_7H_8N_4O_2$, Methylparabansäure $C_4H_4N_2O_3$,
Caffeïn $C_8H_{10}N_4O_2$, Dimethylparabansäure $C_5H_6N_2O_3$,

resp. das Methyl, welches das Caffeïn mehr enthält, bereits untergebracht ist, so ist zu erwarten, dass der Rest der Basen bei beiden in derselben Form auftritt, worüber wir in der zweiten Abhandlung berichten werden.

Graz, im Januar 1881.

[1]) Diese Berichte IX. 1093.

141. C. Böttinger: II. Ueber Tartronsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten[1]) das Verfahren beschrieben, welches die Ueberführung der Brenztraubensäure[2]) in Oxyäthylidenbernsteinsäure, das ist Methyltartronsäure, ermöglicht, ich erlaube mir heute der Gesellschaft mitzutheilen, dass ich mit Hülfe desselben Verfahrens aus Glyoxylsäure Tartronsäure erhalten habe. Man tröpfelt ein Molekulargewicht Glyoxylsäure langsam auf etwas mehr als 1 Molekulargewicht reines gepulvertes Cyankalium, rührt stetig um, löst hierauf die in Alkohol so gut wie unlösliche Masse in Wasser auf und versetzt die Lösung mit überschüssigem kalten Barytwasser. Die nur leicht getrübte Flüssigkeit scheidet, gekocht, unter starker Ammoniakentwicklung ein Gemisch von tartronsaurem und kohlensaurem Baryt ab. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung sammelt man den Niederschlag auf einem Filter und zersetzt ihn hernach mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure. So wird eine bräunlich gefärbte wässrige Lösung von Tartronsäure gewonnen, welche durch kurzes Kochen mit Thierkohle entfärbt wird und bei hinreichender Concentration derbe, farblose prismatische Krystalle abscheidet.

Die aus der Glyoxylsäure darstellbare Tartronsäure besitzt alle Eigenschaften der gewöhnlichen Tartronsäure mit Ausnahme des Schmelzpunkts. Sie schmilzt nämlich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung erst bei 183°, während die gewöhnliche Tartronsäure nach den Angaben der Lehrbücher bei 175° schmelzen soll. Ich glaube indessen nicht, dass dieser Temperaturdifferenz irgend welche Bedeutung zukommt. Doch muss es auffallen, dass der Schmelzpunkt der Tartronsäure mit dem Schmelzpunkt des Glycolids (180°) nahe zusammenfällt. Ich vermuthe daher, dass thatsächlich nicht der Schmelzpunkt der Tartronsäure, sondern der des Glycolids bestimmt wird, bemerke jedoch hierzu, dass die Methyltartronsäure nicht bei derselben Temperatur wie das Methylglycolid, das ist Lactid (124.5°) schmilzt, obgleich das auffallende, von mir beschriebene, Verhalten der Methyltartronsäure beim Erhitzen zweifellos auf Anhydridbildung beruht.

---

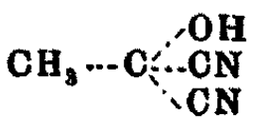
[1]) Diese Berichte XIV, 87 und 148.

[2]) Der Brenztraubensäureäthyläther, welchen ich nach allen Richtungen hin untersuchen werde, vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Kali zu einer in Alkohol löslichen, schön krystallisirenden Verbindung. Phosphorpentachlorid gestattet die Ueberführung des Aethers in α-Dichlorpropionsäureäther, welche Verbindung Klimenko, ich und Otto aus Brenztraubensäure erhalten haben, und welche ich zu untersuchen gedenke. Vielleicht lassen der Brenztraubensäureäther resp. die Metallderivate desselben Condensationen zu wie die entsprechenden Abkömmlinge der Essigsäure? Versuche sind im Gang.

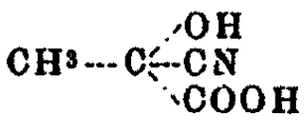
Die Glyoxylsäure lässt sich nicht glatt in Tartronsäure überführen, die Ausbeute an dieser Säure lässt vielmehr zu wünschen übrig. Die Glyoxylsäure wird der Hauptmenge nach in Kohlensäure und Glycolsäure umgewandelt, sie würde nur diese Produkte bilden, wenn das tartronsaure Baryum in Wasser leicht löslich wäre. Da dieses Salz in Wasser schwer löslich ist, so entgeht es den zersetzenden Einflüssen desselben.

Zum Schlusse möchte ich noch das Folgende bemerken.

Während Herrn L. Claisen die Umwandlung des Acetylcyanids in Brenztraubensäure gelungen ist, ermöglichte ich die Ueberführung dieser Säure in Methyltartronsäure ein Abkömmling des Acetaldehyds oder Acetylcyanids, die man sich aus der allerdings bis jetzt noch nicht isolirten Verbindung:



entstanden denken kann, in welcher ein Kohlenstoffatom mit zwei Cyangruppen belastet ist. Nun sagt aber ein unter dem Namen des Claus'schen bekanntes Satz [1]) aus, die Anlagerung von zwei Cyangruppen an ein Kohlenstoffatom sei unmöglich. Die Versuche, aus welchen dieser Satz gefolgert worden ist, hatten aber, wie ich hervorhebe, nicht sowohl den Zweck Verbindungen, in welchen zwei Cyangruppen an ein Kohlenstoffatom gefesselt sind, darzustellen, sondern vielmehr den die Verseifungsprodukte dieser gar nicht isolirten Substanzen kennen zu lernen. Da ich dieses Ziel durch Bereitung der Methyltartronsäure und Tartronsäure in zwei Fällen vollkommen erreicht habe, mir ferner die Gewinung eines Körpers von der Constitution:



möglich war, so will es mich bedünken, als ob die Wissenschaft den sogenannten Claus'schen Satz entbehren könnte.

Noch möchte ich bemerken, dass ich des Vergleichs halber die Dichloressigsäure [2]) in den Kreis meiner Untersuchung ziehen werde.

München, 19. März 1881.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2159.

[2]) Diese Berichte XIII, 1981: Verhalten der Glyoxylsäure gegen Kalihydrat. In diesem Aufsatz habe ich zuerst auf das verschiedene Verhalten nascirender und gewöhnlicher Blausäure aufmerksam gemacht, A. Spiegel, diese Berichte XIV, 285. Für meine Versuche ist diese Verschiedenheit ohne Bedeutung. Die Phenylbernsteinsäure Rügheimer's entsteht aus Friedel's Chlorstyrol wie die Tricarballylsäure aus Dichlorglycid oder Chlorcrotonsäure, diese Berichte XIV, 428.

142. Peter Claësson: Ueber eine Verbindung zwischen Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung über Rhodanessigsäure[1]) habe ich erwähnt, dass diese unkrystallisirbare Säure, namentlich wenn sie nicht ganz wasserfrei ist, leicht in einen festen, sehr schwerlöslichen Körper übergeht. Die Analyse gab Veranlassung anzunehmen, dass diese Verbindung eine polymere Form der Rhodanessigsäure wäre; Mangel an Material hinderte mich jedoch, damals diese Verbindung näher zu untersuchen.

Ich habe nachher gefunden, dass meine damals ausgesprochene Ansicht nicht richtig ist, und werde daher diese Verbindung hier etwas eingehender besprechen.

Die erwähnte Verbindung wird erhalten, wenn man eine Aetherlösung der Rhodanessigsäure verdunstet. Nach Entfernung des Aethers gesteht das Ganze bei gelindem Erhitzen zu einer festen Masse, welche durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt wird. Der so erhaltene Körper ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich und auch in warmem sehr schwerlöslich. Längere Zeit mit Wasser gekocht, und besonders leicht durch Salzsäure, wird sie in Carbaminthioglycolsäure resp. ihre Spaltungsprodukte: Thioglycolsäure, Kohlensäure und Ammoniak, übergeführt. Sie schmilzt bei 149°, wobei Zersetzung eintritt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche mit der Formel $HOCOCH_2SCN + \frac{1}{2}H_2O$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden	
C	28.57	28.65	28.61 pCt.
H	3.17	3.42	3.34 -
S	25.40	25.60	

Die procentische Zusammensetzung des Körpers liegt somit in der Mitte zwischen Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure.

Die Verbindung ist eine Säure, welche leicht auch von kohlensauren alkalischen Erden neutralisirt wird. Sie wird aber dabei leicht in Carbaminthioglycolsäure übergeführt. Salze dieser Säure konnte ich daher mit Sicherheit nicht erhalten.

Zu Metallsalzen verhält sich die Säure vollständig ähnlich wie Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure, d. h., sie geht in Metallverbindungen der Thioglycolsäure über unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Ammoniak.

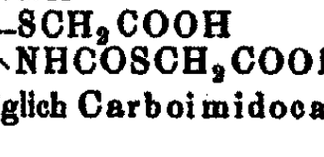
Die Säure ist somit eine additionelle Verbindung von Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure und entsteht aus der ersteren,

---

[1]) Diese Berichte X, 1846.

wenn diese wegen Mangels an Wasser nicht vollständig in Carbaminthioglycolsäure übergeführt werden kann.

Ich werde nun versuchen, die Constitution dieser Verbindung festzustellen. Vor einigen Jahren hat Nencki[1]) aus Monochloressigsäure und Rhodanwasserstoffsäure die Carbaminthioglycolsäure erhalten. Nimmt man aber Monochloressigsäure, Rhodanammonium und Anilin, so entsteht nach Nencki und Jäger[2]) Phenylcarbodiimidothioglycolsäure:



Der Bau dieser Verbindungen ist von ihnen zwar richtig erkannt, indessen ist dieses nicht der Fall mit ihrem Entstehungsprocesse. Nencki und Jäger haben nämlich nicht erkannt, dass ihre Verbindungen aus in erster Hand entstandener Rhodanessigsäure durch Addition von resp. Wasser und Anilin sich bilden.

Sowohl durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Rhodanwasserstoffsäure wie auf Rhodanammonium entsteht primär Rhodanessigsäure, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Diese geht in wässriger Lösung, wie ich früher gezeigt habe, bei niedriger Temperatur in Carbaminthioglycolsäure, bei höherer in Thioglycolsäure über. Bei Anwesenheit von Anilin aber geht sie in Jäger's Phenylcarbodiimidothioglycolsäure über. Dass dies wirklich der Fall ist, lässt sich leicht experimentell zeigen. Setzt man zu einer Aetherlösung von Rhodanessigsäure Anilin, so krystallisirt sogleich Jäger's Verbindung aus und zwar vollständig rein. Genau in derselben Weise verbinden sich nun Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure unter einander. Die Constitution dieser Verbindung ist somit der Formel

gemäss und ihr Name folglich Carboimidocarbamindithioglycolsäure.

---

143. Peter Claësson: Ueber Rhodanuressigsäure.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Destillation des Rhodanessigäthers erhielt Heintz[3]) als Rückstand in der Retorte einen schwarzen Körper, aus welchem eine farblose, krystallisirbare Verbindung dargestellt werden konnte. Da

---

[1]) Journ. pr. Chem. [2] 16, 1.
[2]) Journ. pr. Chem. [2] 16, 17.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 136, 223

sie dieselbe Zusammensetzung wie Rhodanessigäther hatte, wurde sie Pseudorhodanessigäther genannt. Heintz führte die Verbindung erst in Kali- dann in ein Bleisalz über. Dieses wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Da er aber aus dem Filtrate zwei verschiedene Verbindungen erhielt, deren Analysen Zahlen gaben, die nicht mit der Rhodanessigsäure passten, wurde die weitere Untersuchung aufgegeben.

Vor einigen Jahren habe ich diese Verbindung als polymere Form des Rhodanessigäthers ausgesprochen. Nachfolgendes soll dieses näher motiviren.

Bei der Destillation des Rhodanessigäthers färbt sich dieser bald intensiv roth. In der Retorte bleibt eine übelriechende, pechähnliche Masse zurück. Bei wiederholter Destillation wird bald die ganze Verbindung zersetzt. Die Destillationsrückstände werden in siedendem Aether gelöst und der Aether langsam verdunstet. Dadurch geht der gebildete polymere Rhodanessigäther in krystallinische Form über. Nachher wird wiederholt mit verdünnter Natronlauge behandelt, welche die übelriechenden Nebenprodukte und die Farbstoffe löst. Der rückständige, noch dunkel gefärbte Aether wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder Schwefelkohlenstoff schliesslich völlig weiss und rein.

Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Aether in schönen Nadeln, Schmelzpunkt 81°. Es ist eine dreifach polymere Form des Rhodanessigäthers, wie folgende Eigenschaften näher angeben.

Die freie Rhodanuressigsäure wird erhalten, wenn man eine kalte Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure versetzt. Sie krystallisirt dann bald in schönen Nadeln aus. Auch von Alkohol und Aether wird sie in der Wärme gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 199.5°, wobei sie zu einer blutrothen Masse zersetzt wird. Wie zu erwarten war, zeigte sie die procentische Zusammensetzung der Rhodanessigsäure. Sie krystallisirt ohne Krystallwasser.

Der Rhodanuressigäther wird von alkoholischer Kalilauge zersetzt, wobei das Kalisalz sogleich auskrystallisirt. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und concentrirter Kalilauge unlöslich.

Mit Ausnahme von den Alkalisalzen sind die meisten übrigen in Wasser schwer oder unlöslich. Die freie Säure giebt mit essigsaurem Bleioxyd eine krystallinische, mit salpetersaurem Silberoxyd eine amorphe Fällung. Das Kalisalz giebt amorphe Niederschläge mit Eisenoxyd-, Kobalt-, Cadmium-, Zink- und Kupfersalzen. Ich erwähne hier nur die Baryumsalze, um die Tribasicität der Säure zu zeigen.

Das neutrale Baryumsalz krystallisirt bald aus einer vermischten Lösung von Chlorbaryum und dem Kalisalz in kleinen, kurzen,

in Wasser beinahe unlöslichen Prismen aus. Es krystallisirt mit 6 Molekülen Krystallwasser.

Das doppeltsaure Baryumsalz wird erhalten, wenn man eine Lösung von Chlorbaryum und Kalisalz mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt dieses Salz in ziemlich grossen Prismen aus. Es hat 2 Moleküle Krystallwasser.

Die am meisten charakteristische Eigenschaft der Rhodanuressigsäure ist die leichte Zersetzung in Cyanursäure und Thioglycolsäure. Man braucht nur die Säure einige Zeit im Wasserbade mit gewöhnlicher verdünnter Salzsäure zu erwärmen, so wird diese Zersetzung ganz vollständig. Die Cyanursäure krystallisirt aus, die Thioglycolsäure bleibt in der Mutterlauge. Beide konnten als solche leicht erkannt werden.

Die Verbindung verhält sich somit vollständig analog dem neulich von A. W. Hofmann [1]) entdeckten polymeren Rhodanmethyl. Merkwürdig ist die Entstehung der Cyanursäure bei so niedriger Temperatur. Entweder ist diese Säure wirklich eine Hydroxylverbindung, oder es geht die „wahre Cyanursäure" in die isomere Imidverbindung bei sehr niedriger Temperatur über.

Da es nach Liebermann und Lange's [2]) Untersuchungen ohne Zweifel festgestellt ist, dass Volhard's Senfölessigsäure das Anhydrid von Carbaminthioglycolsäure und die wahre Senfölessigsäure somit bis jetzt unbekannt ist, habe ich selbstverständlich in den Destillationsprodukten des Rhodanessigäthers nach dieser Säure gesucht.

Bei der Destillation des Rhodanessigäthers werden sehr viele Produkte gebildet. Als Rückstand in der Retorte bleiben zugleich mit dem polymeren Aether grosse Mengen amorpher Farbstoffe, die zugleich mit anderen schwefelhaltigen Produkten, worunter auch Dithioglycolsäure, in die Natronlösung übergehen. Das Destillat zeigt den furchtbaren Geruch der Carbylamine. Ich habe darin mit Sicherheit folgende Körper gefunden: Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Thiodiglycolsäureäther, Rhodanacetyl, Aethylcarbylamin, wahrscheinlich auch Propionitril und Cyansulfid. Zudem entwickeln sich bei der Destillation bedeutende Mengen eines Gases, welches sich als reines Cyangas auswies. Die Zersetzung des Rhodanessigäthers in der Hitze ist somit sehr verwickelt, und einige Produkte zeigen, dass diese theilweise sehr weitgeht. Spuren einer Senfölverbindung habe ich aber nicht gefunden.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1349.
[2]) Ebendaselbst XII, 1588.

144. O. Wallach: Zur Kenntniss der substituirten Oxamide, Formamide und der Diäthyloxaminsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 24. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem die früher mitgetheilten Versuche es wahrscheinlich gemacht hatten, dass von den Säureamiden die Amide der Oxalsäure allein es sind, die mit besonderer Leichtigkeit in alkaloidartige Basen übergehen, war es werthvoll zu wissen, ob sich die verschiedenen, möglichen substituirten Oxamide in dieser Hinsicht gleich verhalten möchten. Bisher wurden nur die symmetrischen bisubstituirten Oxamide der Formel $\begin{matrix}CONHR\\ \vdots\\ CONHR\end{matrix}$ untersucht und das hatte seinen guten Grund darin, dass Repräsentanten der vier Verbindungstypen

$$\begin{matrix}CONHR\\ \vdots\\ CONH_2\end{matrix};\quad \begin{matrix}CONR_2\\ \vdots\\ CONH_2\end{matrix};\quad \begin{matrix}CONR_2\\ \vdots\\ CONHR\end{matrix};\quad \begin{matrix}CONR_2\\ \vdots\\ CONR_2\end{matrix};$$

grösstentheils noch ganz unbekannt und auch jedenfalls schwer zugänglich waren. Die folgende Arbeit hatte demgemäss zum nächsten Zweck, die Darstellung solcher Verbindungen zu versuchen und ihr Verhalten in Rücksicht auf Basenbildung mit Hülfe des Phosphorpentachlorids zu studiren.

Isodiäthyloxamid, $\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\ \vdots\\ CONH_2\end{matrix}$.

Diese Verbindung lässt sich in folgender Weise gewinnen. Man übergiesst reinen Diäthyloxaminsäureäther (Siedep. 253—254°) mit etwa dem gleichen Volum starken wässrigen Ammoniaks und lässt einige Stunden stehen. Es ist dann der Aether verschwunden und an seiner Stelle findet man wohl ausgebildete, durchsichtige Krystalle[1]). Dieselben werden von der Mutterlauge (welche noch erhebliche Mengen derselben Substanz enthält) getrennt und am besten aus verdünntem Alkohol oder aus heissem Wasser umkrystallisirt. So erhält man die Verbindung in sehr schön ausgebildeten, eventuell zolllangen, dicken Prismen, welche häufig eine charakteristische, der Prismenfläche parallel gehende Zwillingsverwachsung zeigen.

[1]) Diese Umsetzung mit Ammoniak kann dazu dienen, um den Diäthyloxaminsäureäther auf seine Reinheit zu prüfen. Ist derselbe nicht ganz rein — und ich habe es ganz ungemein schwierig gefunden, den bei der Trennung der Aethylbasen gewonnenen rohen Aether lediglich durch fraktionirte Destillation zu reinigen — so erhält man bei der Umsetzung mit Ammoniak nicht lediglich durchsichtige Prismen des Isodiäthyloxamids, sondern undurchsichtige kleine Krystallnadeln oder Warzen, welche den durchsichtigen Krystallen anhaften, oder sie gar ganz ersetzen.

Der Schmelzpunkt des Isodiäthyloxamids liegt bei 126—127°, es siedet bei 266—268° (corr.) unter ganz geringer Zersetzung, sublimirt aber schon bei der Temperatur des siedenden Wassers in nadelförmigen Krystallen. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	50.00	50.27 pCt.
H	8.33	8.40 -
O	22.22	— -
N	19.44	18.89 -

Die Entstehung des Körpers wird durch die einfache Gleichung verdeutlicht:

$$\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = C_2H_5OH + \begin{matrix}COO(C_2H_5)_2\\ |\\ CONH_2\end{matrix}$$

Man konnte nun gespannt darauf sein, wie diese dem Diäthyloxamid, $(CONHC_2H_5)_2$, isomere Verbindung sich gegen Phosphorpentachlorid verhalten würde. 1 Molekül des getrockneten Isodiäthyloxamids wurde daher mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid behandelt. Da die Reaktion sehr heftig verläuft, erwies es sich als zweckmässig, nicht mehr als 20 g des Oxamids auf einmal in Arbeit zu nehmen und die nöthige Menge des Phosphorpentachlorids in kleinen Portionen hinzuzufügen. Es wird dann zunächst etwa nur die Hälfte des Phosphorpentachlorids verbraucht und wenn man für genügende Abkühlung während der Reaktion sorgt, bleibt die Masse hellgelb gefärbt. Wird nun aber das Produkt schwach erwärmt, so beginnt eine höchst energische Einwirkung, aller Chlorphosphor wird unter stürmischer Salzsäureabspaltung verbraucht und die Masse nimmt ein schwarzbraunes, harziges Aussehen an. Es wurde weiter wie üblich verfahren und das alkalisch gemachte Produkt mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Auszug ist fast schwarz gefärbt und nach Entfernung des Chloroforms bleibt ein sehr dunkler Rückstand. Versucht man aus diesem durch Destillation die darin enthaltenen basischen Körper zu gewinnen, so tritt vollkommene Zersetzung ein und nur Spuren einer Base gehen in das Destillat. Statt dessen wurden daher aus dem Reaktionsprodukt die basischen Verbindungen mit Wasserdämpfen abgetrieben und aus dem wässrigen Destillat wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. So bekommt man einen fast farblosen Auszug, der eine nun ganz ohne Zersetzung siedende Base enthält.

Die Hauptmenge der Substanz ging bei der Rektifikation zwischen 215—220° über, nur ein ganz kleiner Theil etwas höher. Verhalten und Eigenschaften der freien Base waren von denen des Chloroxaläthylins nicht zu unterscheiden, ebenso zeigte ihr Platinsalz mit dem Chloroxaläthylinplatinchlorid die grösste Aehnlichkeit.

	Berechnet für $[C_6H_9ClN_2 . HCl]_2PtCl_4$	Gefunden	
Pt	28.13	27.94	28.25 pCt.

Es wurde nun das Jodmethyl-Additionsprodukt der Base dargestellt. Der Schmelzpunkt lag zwischen 203—205° (Chloroxalmethylinjodmethyl schmilzt bei 203°).

	Berechnet für $C_6H_9ClN_2 . CH_3J$	Gefunden
J	44.33	44.22 pCt.

In der That war also aus Isodiäthyloxamid Chloroxaläthylin gebildet worden, wenn auch in relativ sehr geringer Menge. Ein anderes gut charakterisirtes Produkt konnte in der Reaktionsmasse nicht aufgefunden werden.

Wie ist aber dies im höchsten Grade auffallende Resultat zu erklären? War trotz der grossen Unterschiede in den Eigenschaften und der scheinbar absoluten Reinheit des angewandten Isodiäthyloxamids letzterem doch etwa von der isomeren Verbindung beigemengt gewesen, oder hatte eine molekulare Umlagerung während der Reaktion stattgefunden?

Meiner bisherigen Auffassung über den Verlauf der Reaktion zwischen Säureamiden und Phosphorpentachlorid nach, musste aus Isodiäthyloxamid und Phosphorpentachlorid sich zunächst das Chlorid $\begin{matrix} CCl_2N(C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ CCl_2NH_2 \end{matrix}$ bilden, das durch Salzsäure-Abspaltung in $\begin{matrix} CCl_2N(C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ CN \end{matrix}$ übergehen konnte. Wie aus letzterem Körper aber durch weiteren Salzsäureaustritt dieselbe Base entstehen kann, wie aus $\begin{matrix} CCl_2NHC_2H_5 \\ \vdots \\ CCl_2NHC_2H_5 \end{matrix}$, bleibt zunächst unerklärt. Ob indess die Thatsache überhaupt richtig sei, dass ganz reines Isodiäthyloxamid mit Phosphorpentachlorid Chloroxaläthylin liefern könne, war experimentell zu controlliren und entschieden, wenn es gelang aus dem Isodiäthyloxamid das Cyanid $\begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ CN \end{matrix}$ abzuleiten und wenn dieser Körper mit Phosphorpentachlorid auch in Chloroxaläthylin überging.

Diäthylcarbamincyanid, $\begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ CN \end{matrix}$

Um die eben erörterte Frage zu erledigen, wurde Isodiäthyloxamid mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt. Beide Körper treten leicht in Reaktion und es entsteht ein ziemlich schwer überdestillirendes Oel,

das bei der Rektification constant zwischen 219—220° siedete. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $CON(C_2H_5)_2.CN$	Gefunden
C	57.14	56.75 pCt.
H	7.94	8.10 -
N	22.22	22.27 -
O	12.70	— -

Das entstehende Cyanid, welches als ein Amid der Cyankohlensäure aufgefasst werden kann, ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit; es ist leichter als Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig und in kaltem Wasser wenig löslich.

1 Molekül der Verbindung löst bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf, ohne dass dabei besondere Erscheinungen eintreten[1]), sobald man indess die Masse schwach erwärmt, erfolgt eine äusserst heftige Reaktion. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald schwarzbraun und unter starkem Aufschäumen entweichen Ströme von Salzsäure (der nur eine geringe Menge anderer Gase beigemengt sind). Nach Beendigung der stürmischen Einwirkung wurde das Phosphoroxychlorid durch Waschen mit Petroleumäther entfernt und der sehr stark verharzte Rückstand mit Kali versetzt und mit Chloroform ausgezogen. Das Chloroform nahm sehr viel Harz und eine Base auf, die nach dem oben beschriebenen Verfahren (durch Destillation mit Wasserdämpfen u. s. w.) gewonnen wurde. Die Quantität derselben war sehr gering, aber ausreichend, um eine Ueberführung in das Platinsalz, sowie eine Analyse und krystallographische Bestimmung des letzteren zu ermöglichen. Das Salz enthielt 28.15 pCt. Pt (berechn. für Chloroxaläthylin: 28.13 pCt. Pt). Eine Base von der Zusammensetzung des Chloroxaläthylins war also nachgewiesen, immerhin konnte aber ein Isomeres dieser Verbindung vorliegen. Ich bin daher Hrn. Dr. Bodewig zu grossem Dank verbunden, dass er mit bekannter Bereitwilligkeit die Platinsalze der Basen aus symmetrischem Diäthyloxamid, aus Isodiäthyloxamid und aus Diäthylcarb-

---

[1]) In dieser Lösung muss sich das Chlorid $(CN)CCl_2N(C_2H_5)_2$ befinden, welches beim Behandeln mit Basen Amidine des Typus $C\overset{NR_2}{\underset{CN}{\equiv}}NR$ liefern könnte. Repräsentanten dieser in mancher Beziehung interessanten Klasse von Amidinen hat neulich Hr. Laubenheimer kennen gelehrt (cf. diese Berichte XIII, 2155), seine Versuche aber abgebrochen, um mein Arbeitsgebiet nicht zu berühren. Da indess Hrn. Laubenheimer nicht nur unzweifelhaft die Priorität der Entdeckung jener Amidine zukommt, sondern der von ihm angegebene Weg zur Gewinnung derselben sicherlich bequemer ist als der hier angedeutete, so stehe ich gern von Versuchen nach dieser Richtung zurück und würde mich freuen, wenn Hr. Laubenheimer sich durch meine Arbeiten nicht hindern liesse, seine interessante Untersuchung fortzuführen.

aminocyanid einer krystallographischen Vergleichung unterzog und constatirte, dass alle drei Salze identisch seien. Die Messung ergab Folgendes:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.3680 : 1 : 1.470;\ \beta = 71^0.$$

Formen:

$$a = \infty P\bar{\infty} = 100;\ p = \infty P = 110;\ c = oP = 001;\ r = +P\infty = \bar{1}01;$$
$$l = \tfrac{1}{2}P\infty = 012.$$

Die Krystalle sind bald kurz-, bald langprismatisch ohne nachweisbare Spaltbarkeit.

Normalwinkel:

* p : g an b = 75° 26'
* a : r hinten = 51° 37'
* a : c vorn = 71°.

Ebene der optischen Axen senkrecht zu $\infty P\bar{\infty} = 010$.

Diese Thatsache, dass jene ganz verschieden constituirten Verbindungen in dieselbe Base übergehen, kann man, wie mir scheint, so deuten, dass aus dem Isodiäthyloxamid sowohl wie aus dem zugehörigen Cyanid zunächst das oben schon angeführte Chlorid

$$\begin{matrix} C\,Cl_2\,N\,(C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ C\,N \end{matrix}$$

entsteht, dass aus diesem Chlorid beim Erwärmen aber in erster Linie nicht Salzsäure, sondern Chloräthyl sich abspaltet, welches sich im Entstehungszustand sofort an die vorhandene Cyangruppe addirt. Der Vorgang würde sich also in folgender Weise darstellen lassen:

$$\begin{matrix} CCl_2N(C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ C\equiv N \end{matrix} = \begin{matrix} CCl = NC_2H_5 \\ \vdots \\ C\equiv N \end{matrix} + C_2H_5Cl = \begin{matrix} CCl = NC_2H_5 \\ | \\ CCl = NC_2H_5 \end{matrix}$$

d. h. es würde nach dieser Auffassung auf einem Umweg aus Isopäthyloxamid dasselbe Imidchlorid sich bilden, welches aus dem gewöhnlichen Diäthyloxamid mit Phosphorpentachlorid sogleich entsteht und welches durch Salzsäureabspaltung in Chloroxaläthylin übergeht. Nur ist dieser Uebergang beim Isodiäthyloxamid nichts weniger als glatt, sondern als Hauptprodukt der Reaktion entstehen harzige Körper.

Das eben besprochene eine Beispiel genügt, um zu zeigen, dass die unsymmetrischen, bisubstituirten Oxamide keinenfalls geeignet sind, über die Art der Basenbildung bei den Oxamiden Aufschluss zu verschaffen. Für die symmetrischen, bisubstituirten Oxamide fehlte nun bisher noch eine Angabe darüber, von welchem Einfluss auf die

Basenbildung es ist, wenn eine der substituirenden Gruppen, oder wenn beide aromatischen Kohlenwasserstoffen entstammen. Die folgenden Versuche geben darüber einigen Aufschluss.

Diphenyloxamid, $\begin{matrix}CONHC_6H_5\\ \vdots\\ CONHC_6H_5\end{matrix}$ giebt bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid, das mit Schwefelwasserstoff in eine schöne Thioverbindung übergeführt werden konnte[1]); beim Erhitzen für sich ging aber das Chlorid in keine Base über: der Eintritt zweier aromatischen Reste ist also in diesem Fall der Basenbildung hinderlich.

Aethylphenyloxamid, $\begin{matrix}CONHC_2H_5\\ \vdots\\ CONHC_6H_5\end{matrix}$. Dieser Körper ist schon früher von mir dargestellt und beschrieben worden[2]); mit Phosphorpentachlorid tritt er leicht in Reaktion; bei schwachem Erwärmen wird die Masse schnell flüssig. [Dass in dieser Flüssigkeit sich ein Amidchlorid befindet, ist leicht dadurch nachgewiesen worden, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff daraus das Thiamid, $\begin{matrix}CSNHC_2H_5\\ \vdots\\ CSNHC_6H_5\end{matrix}$ in Form rother, tafelförmiger, bei 36—37° schmelzender, in Aether und Chloroform sehr löslicher Krystalle erhalten wurde.] Destillirt man von der ursprünglichen Reaktionsmasse das Phosphoroxychlorid ab, so erfolgt noch einmal eine heftige Reaktion, als deren Produkt sich das salzsaure Salz einer Base vorfindet. Dasselbe wurde in die Platindoppelverbindung übergeführt und analysirt:

	Berechnet für $[C_{10}H_9N_2Cl.HCl]_2PtCl_4$	Gefunden		
C	30.09	30.02	29.99	pCt.
H	2.51	2.78	2.68	-
Pt	24.75	24.67	24.69	-

Hier ist also die Basenbildung in normaler Weise nach der Gleichung

$$\begin{matrix}CONHC_2H_5\\ \vdots\\ CONHC_6H_5\end{matrix} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + \begin{matrix}CCl_2NHC_2H_5\\ \vdots\\ CCl_2NHC_6H_5\end{matrix} = C_{10}H_9ClN_2 + 3HCl$$

verlaufen und damit erwiesen, dass das Vorhandensein einer Phenylgruppe die Basenbildung bei symmetrischen, zweifach substituirten Oxamiden nicht verhindert.

Bei dem Studium der Monosubstituirten Oxamide wurden bisher wenig erfreuliche Erfahrungen gemacht.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1065; XIII, 527.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 184, 66.

Monoäthyloxamid, $\begin{matrix}CONHC_2H_5\\|\\CONH_2\end{matrix}$ [1]), verharzt bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid fast vollkommen.

Monophenyloxamid, $\begin{matrix}CONHC_6H_5\\|\\CONH_2\end{matrix}$ [2]), liefert unter denselben Bedingungen eine Flüssigkeit, aus der ein fester, schwer löslicher, hellgelber Körper gewonnen werden kann, der sich mit Alkalien unter Verbreitung eines starken Isonitrilgeruches zersetzt. Von einer näheren Untersuchung dieser Verbindung ist einstweilen abgesehen, weil sie zu den Oxalinbasen wohl keine Beziehung hat.

Triäthyloxamid, $\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\|\\CONHC_2H_5\end{matrix}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Diäthyloxamethan mit starker wässriger Aethylaminlösung gemischt, die Mischung einige Tage sich selbst überlassen und dann (unter Hinzufügung von etwas Talk) der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge der Flüssigkeit geht zwischen 240—260° über und bei der Rektifikation stellt sich der Siedepunkt zwischen 257—259° ein [3]). Da der Diäthyloxaminsäureäther zwischen 253—254° siedet, würde man glauben können, dass die Reaktion nicht in der gewünschten Weise nach der Gleichung

$$\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + NH_2C_2H_5 = \begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\|\\CONHC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5OH$$

verlaufen wäre, sondern dass unverändertes Ausgangsmaterial vorlag. Indess, die Eigenschaften der erhaltenen Flüssigkeit weichen von denen des Oxaminsäureäthers vollkommen ab. Während letzterer bekanntlich ein in Wasser ganz unlöslicher (beiläufig auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger) Körper ist, kann man die neue Verbindung in jedem Verhältniss mit Wasser mischen, aus der wässrigen Lösung wird sie aber schon durch Hinzufügung ziemlich verdünnter Lösungen von Alkalien oder durch Pottasche wieder abgeschieden. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_3$		Gefunden		
C	55.81	55.31	—	pCt.
H	9.30	9.30	—	-
O	18.61	—	—	-
N	16.28	15.85	15.28	-

---

[1]) Darstellung und Eigenschaften vergl. Ann. Chem. Pharm. 184, 65.

[2]) cf. Ann. Chem. Pharm. 184, 271.

[3]) In den etwas niedriger siedenden Fraktionen beobachtete ich einige Mal die Bildung eines erstarrenden Körpers (vielleicht ein Aminsalz der Diäthyloxaminsäure). Derselbe wurde nicht näher untersucht.

Aus diesen Zahlen wird man, zumal unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Verbindung von anhaftenden Spuren Diäthyloxamethans sich schwer trennen lässt, den Schluss ziehen dürfen, dass die bei 257—259° siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit Triäthyloxamid ist.

Die Eigenschaften dieses Oxamids lenken die Aufmerksamkeit abermals auf einen Punkt, auf den ich schon früher hingewiesen habe, auf die Schwierigkeit nämlich, den Diäthyloxaminsäureäther, der bei der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxaläther entsteht, von gleichsiedenden Verbindungen zu befreien. Man wird nicht daran zweifeln dürfen, dass ausser dem früher schon von mir nachgewiesenen, bei 244—246° siedenden Monoäthyloxamethan[1]) stets auch das Triäthyloxamid dem Diäthyloxamethan beigemengt sein kann, wenn man zur Gewinnung des letzteren ein Gemenge von Diäthylamin und Aethylamin auf Oxaläther einwirken lässt.

Behandelt man unter sorgfältiger Abkühlung 1 Molekül Triäthyloxamid mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid, so treten beide ruhig in Reaktion und es entsteht ohne Salzsäureabspaltung eine gelb gefärbte Flüssigkeit, beim Erwärmen entweicht Salzsäure und die Masse wird schwarzbraun. Die Phosphorverbindungen wurden nun im Vacuum abdestillirt (dem Phosphoroxychlorid war sehr viel Phosphortrichlorid beigemengt). Das rückständige Produkt, wie gewöhnlich behandelt, lieferte beim Alkalischmachen eine grosse Menge schwarzer, fester Massen, die unlöslich in Kalilauge, etwas löslich in Wasser und leicht löslich in Salzsäure sind. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid ein zur Analyse ungeeignetes Salz. Beim Erhitzen für sich entwickeln die trocknen schwarzen Produkte brenzlich riechende, basische Oele. Es ist kein Zweifel, dass man diese unerquicklichen, basischen Harze als Hauptprodukt der Reaktion anzusehen hat. Ausser ihnen waren grade nur nachweisbare Spuren einer basischen Flüssigkeit entstanden, deren Platinsalz einen Gehalt von 27.70 pCt. Platin zeigte, die also wohl lediglich aus Chloroxaläthylin bestand; dass diese Base durch eine Nebenreaktion in diesem Fall leicht wird sich bilden können, ist ja einleuchtend.

Der Gewinnung von Tetraäthyloxamid stellten sich, wie das Folgende zeigen wird, ganz unerwartete Schwierigkeiten in den Weg.

Zunächst lag der Versuch nahe, diese Verbindung, ähnlich wie das Triäthyloxamid, durch Zersetzung von Diäthyloxamethan mit Diäthylamin darzustellen. Diäthylaminsäureäther wird aber bei gewöhnlicher Temperatur von Diäthylamin nicht angegriffen, während beim

---

[1]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 184, 62 und diese Berichte VIII, 760.

Erhitzen auf etwa 200° Zersetzung eintritt,[1]) was sich schon durch den in den Röhren befindlichen starken Druck bemerklich macht. Von den bei der Zersetzung entstehenden Produkten wird weiter unten die Rede sein.

Nachdem dieser Versuch fehlgeschlagen, war der nächstliegende Gedanke der, durch trockene Destillation von diäthyloxamineaurem Diäthylamin Tetraäthyloxamid zu gewinnen.

Zu dem Ende war die Beschaffung grösserer Mengen Diäthyloxaminsäure nothwendig.

Darstellung der Diäthyloxaminsäure. Diese Säure ist bereits von Heintz aus Diäthyloxaminsäureäther erhalten worden. Die von ihm gegebene Darstellungsweise[2]) — Verseifung des Aethers mit Aetzkalk, Zersetzen des gebildeten Kalksalzes mit Oxalsäure und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit — ist aber nicht nur unbequem, sondern wegen der durch die Sublimationsfähigkeit der Säure bedingten grossen Verluste für die Gewinnung grösserer Quantitäten völlig ungeeignet. Folgendes Verfahren gab mir ein in jeder Beziehung befriedigendes Resultat.

23 Theile metallisches Natrium werden in Alkohol gelöst und die Lösung unter beständigem Umrühren in 173 Theile reinen, mit wenig Alkohol versetzten Diäthyloxaminsäureäther langsam eingegossen. Die Flüssigkeit wird erst für sich bis zur Bildung einer Krystallhaut, dann noch unter mehrmaligem Hinzufügen von Wasser bis zur völligen Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbad eingedampft und von den sich gewöhnlich in geringer Menge ausscheidenden schwer löslichen Verunreinigungen eventuell getrennt. Die concentrirte Lösung, (welche nach dem Erkalten schöne Krystallblätter von wasserhaltigem diäthyloxaminsauren Natrium absetzt) wird nun noch warm[3]) mit 110—120 Theilen 33 procentiger Salzsäure unter Umrühren vermischt. Es scheidet sich nun die freie Diäthyloxaminsäure über der concentrirten Salzschicht als dickes Oel ab, das nach dem Erkalten zu einer harten Krystallmasse erstarrt, während die darunter befindliche Flüssigkeit mit feinen, biegsamen Krystallen der Säure sich durchsetzt. Man lässt die Mutterlauge von den Krystallen abträufeln, die zerkleinerten, schneeweissen Krystalle

---

[1]) Beiläufig bemerkt übt Diäthylamin auf Kohlensäureäther bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung aus.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 127, 53.

[3]) Fällt man die Säure in der Kälte, so scheidet sie sich als ein sehr feines, die ganze Flüssigkeit durchsetzendes Krystallmagma ab, das schwer von anhaftender Mutterlauge befreit werden kann. In verdünnteren Flüssigkeiten, oder bei Anwendung eines Ueberschusses von Salzsäure bilden sich auch wohl übersättigte Lösungen, welche nach Hineinbringen eines Krystalles der Säure sofort schön krystallisiren. Die in der Mutterlauge bleibende Säure kann aus diesen durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

auf einem porösen Teller trocknen und krystallisirt sie schliesslich aus sehr wenig heissem Wasser um. Man erhält dann grosse, prachtvoll ausgebildete, monokline Prismen, deren Form Heintz beschrieben hat.[1]) Meine Beobachtungen über den Schmelzpunkt derselben weichen ab. Ich fand den Schmelzpunkt von zerriebenen, sorgsam unter dem Exsiccator getrockneten Krystallen bei 99—101°. Heintz giebt 80° an und habe ich allerdings auch beobachtet, dass hartnäckig Feuchtigkeit von den Krystallen zurückgehalten wird, was dann den Schmelzpunkt natürlich drückt.

Diäthylamiusaures Diäthylamin. Dieses Salz erhält man gut krystallisirt, wenn man Diäthyloxaminsäure in Diäthylamin auflöst. Um die bei der trockenen Destillation desselben entstehenden Produkte zu fangen, ist es nicht nöthig das Salz in trockenem Zustande darzustellen. Man verfährt vortheilhaft folgendermassen. Aequivalente Mengen der trockenen Säure und des trockenen Amins werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösungen gemengt und (um regelmässiges Sieden zu erzielen unter Hinzufügung kleiner Mengen Kalk) aus einem mit Thermometer versehenen Fraktionskolben destillirt. Sobald das Thermometer 100° erreicht hat, wechselt man die Vorlage, *denn nun erfolgt die Zersetzung des Salzes.*

Das übergegangene Destillat enthielt Diäthylamin und eine wasserhelle, zwischen 177—179° siedende Flüssigkeit, die ich zunächst für Tetraäthyloxamid zu halten geneigt war. Jedoch, der auffallend niedrige Siedepunkt der Verbindung machte mich doch bedenklich und noch mehr die Beobachtung, dass bei der Destillation des Aminsalzes eine Entwickelung von Gasen bemerklich geworden war, die sich ein Gemenge von Kohlensäure mit Kohlenoxyd erwiesen.

Nun steht in der empirischen Zusammensetzung dem Tetraäthyloxamid $[CON(C_2H_5)_2]_2$, das Diäthylformamid, $HCON(C_2H_5)_2$, ja sehr nah und für letzteren Körper, welcher von Linnemann durch Destillation von ameisensaurem Diäthylamin dargestellt wurde, wird als Siedepunkt 175—178° angegeben. Die Analysen zeigten denn auch eine bessere Uebereinstimmung mit diesem als mit jenem Körper:

	Berechnet für $[CON(C_2H_5)_2]_2$	$HCO(C_2H_5)_2$	Gefunden		
C	60.00	59.41	59.23	59.23	pCt.
H	10.00	10.89	11.22	10.92	-
O	16.00	15.84	—	—	-
N	14.00	13.86	13.23	—	-

Wenn danach noch ein Zweifel sein konnte, dass Diäthylformamid und nicht Diäthyloxamid vorlag, so musste die Dampfdichtebestimmung denselben nehmen:

Ber. f. $HCON(C_2H_5)_2$ 3.45 Gef. 3.50.

[1]) Hr. Fr. Bodewig konnte die angegebenen Daten bestätigen.

Die Zersetzung des diäthyloxaminsauren Diäthylamins konnte nun entweder in der Weise vor sich gegangen sein, dass sich in normaler Weise Tetraäthyloxamid bildete, welches durch den Einfluss des gleichzeitig entstehenden Wasser zerfiel, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \\ | \\ COOHNH(C_2H_5)_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \quad H \\ | \qquad\qquad + \\ CON(C_2H_5)_2 \quad HO \end{matrix} = HCON(C_2H_5)_2 + CO_2 + NH(C_2H_5)_2$$

oder — von vorn herein wahrscheinlicher — es hatte sich durch Dissociation Diäthylamin und freie Diäthyloxaminsäure gebildet, die ihrerseits Diäthylformamid als Zersetzungsprodukt lieferte. Die letzte Anschauung erwies sich als die richtige:

Wird Diäthyloxaminsäure wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt unter stürmischer Gasentwickelung Zersetzung und die Säure geht glatt in Diäthylformamid über.

Auch für diese Zersetzung ist eine doppelte Erklärung möglich. Entweder zerfällt die Säure nach der Gleichung:

$$\text{I)} \quad \begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} = HCON(C_2H_5)_2 + CO_2,$$

oder die Zerlegung erfolgt nach dem Chema:

$$\text{II)} \quad 2\left\{\begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}\right. = HCON(C_2H_5)_2 + 2CO_2 + CO + NH(C_2H_5)_2.$$

Der Umstand, dass die bei der Zersetzung der freien Säure entwickelten Gase neben Kohlensäure auch stets etwas Kohlenoxyd enthalten und dass man im Destillat auch etwas freies Diäthylamin nachweisen kann, liess vermuthen, dass die zweite Gleichung die Zersetzung richtig wiedergiebt. Ein annähernd quantitativ ausgeführter Versuch belehrte mich aber darüber, dass sie doch wesentlich nach Gleichung I stattfindet.

10 g Diäthyloxaminsäure wurden in einem kleinen, an aufsteigendem Kühler befindlichen Kölbchen etwas über den Schmelzpunkt erhitzt und die fortgehenden Gase aufgefangen. In letzterem überwog die Kohlensäure das Kohlenoxyd sehr bedeutend. Bei der Rektification der im Kölbchen zurückgebliebenen wasserklaren Flüssigkeit wurden 6 g reines Diäthylformamid erhalten. 10 g Säure sollten nach Gleichung I. 7 g nach Gleichung II. nur 3.5 g des Amids liefern. Damit ist über den wesentlichen Gang der Zersetzung entschieden. Dieselbe erfolgt so glatt und leicht und giebt ein so reines direkt wasserfreies Produkt, dass sie für die Darstellung von Diäthylformamid sehr empfohlen werden kann.

Nach Klarlegung dieser Thatsachen musste sich die Vermuthung aufdrängen, dass Diäthylformamid auch bei der Zersetzung von Diäthyloxamethan mit Diäthylamin bei höherer Temperatur gebildet wird. Die Verbindung konnte denn auch mit grosser Leichtigkeit in dem betreffenden Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

Bezüglich der Eigenschaften des bei diesen Umsetzungen entstandenen Diäthylformamids möchte ich Folgendes erwähnen. Die Angaben von Linnemann [1]), dass dasselbe eine wasserhelle, ölige, mit Wasser mischbare, aus der wässrigen Lösung durch Pottasche wieder abscheidbare Verbindung sei, kann ich nur bestätigen. Den Siedepunkt fand ich, wie schon bemerkt, zwischen 177—179° (Thermometer in Dampf).

Ausserdem ist mir aufgefallen, dass der Körper basische Eigenschaften besitzt. Leitet man in eine ätherische Lösung desselben trockne Salzsäure, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein Syrup, der, mit Platinchlorid versetzt, nach einiger Zeit ein sehr schön krystallisirendes, in Wasser und Alkohol sehr lösliches Platindoppelsalz von der Formel $2[HCON(C_2H_5)_2]_2HCl + PtCl_4$ absetzt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.50	24.18 pCt.

Der Zweck obiger Versuche, Tetraäthyloxamid darzustellen, war nicht erreicht, es gab aber noch einen anderen Weg, der Aussicht auf Erfolg hatte, nämlich die Umsetzung von Diäthylamin mit dem noch unbekannten Diäthyloxaminsäurechlorid $\begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ COCl \end{matrix}$ — und warum sollte diese Verbindung nicht darstellbar sein, da doch Aethoxalylchlorid, $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ COCl \end{matrix}$, und das oben beschriebene Diäthylcarbaminocyanid existenzfähige Körper sind?

Darstellung und Verhalten eines Chlorids aus Diäthyloxaminsäure.

Um das Chlorid der Säure zu gewinnen, wurde dieselbe mit Phosphorpentachlorid schwach erwärmt. Unter Salzsäureentwickelung verflüssigt sich die Masse. Bei der Destillation, während welcher sich eine Gasabspaltung bemerkbar macht, geht nach dem Phosphoroxychlorid die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 190—200° über. Bei der Rektification des letzteren Antheils stellte sich der Siedepunkt bestimmter bei 190—195° ein. — Diese Flüssigkeit raucht

[1]) Chem. Centralbl. 1870, 189.

nicht an der Luft, hat einen ganz eigenthümlichen, an die Verbindungen der Mesityloxydgruppe erinnernden Geruch und zersetzt sich langsam beim Schütteln mit Wasser. Bei der Analyse ergab das Produkt verschiedener Darstellungen einen Chlorgehalt von 26.75 pCt. und 25.83 pCt. Chlor, während das erwartete Chlorid $CON(C_2H_5)_2 . COCl$ nur 21.66 pCt. Cl verlangt. Diese grosse Differenz — obgleich bei der Analyse von Säurechloriden, die von anhaftender Salzsäure und von Phosphorverbindungen kaum befreit werden können, allenfalls erklärlich — musste doch Zweifel erregen, ob wirklich die erwartete Substanz vorlag.

Es wurde nun das erhaltene Chlorid in ganz absolutem Aether gelöst und in die Lösung allmählich 2 Moleküle trocknes Diäthylamin eingetragen. Sofort schied sich salzsaures Diäthylamin aus. Nach einigem Stehen wurde von dem ausgeschiedenen Salz abfiltrirt, der Aether aus der abgelaufenen Flüssigkeit durch Destillation entfernt, der Rückstand rektificirt. Es ging eine fast ganz zwischen 210—215° siedende Flüssigkeit über. Dieselbe hat einen angenehmen, pfeffermünzartigen Geruch, ist unlöslich in Wasser und verhält sich wie eine Base; mit Platinchlorid giebt sie ein äusserst lösliches Salz, aus salzsaurer Lösung scheiden Alkalien die Verbindung wieder unverändert ab. Die Analyse ergab:

Berechnet für $CO(NC_4H_{10})_2$		Gefunden
C	62.79	63.11 pCt.
H	11.63	11.66 -

Unzweifelhaft liegt also hier der schon von W. Michler[1]) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylamin erhaltene **Tetraäthylharnstoff** $CO<^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2}$, vor und damit ist der weitere Schluss gegeben, dass das aus Diäthyloxaminsäure entstandene Chlorid nicht Diäthyloxaminsäurechlorid, sondern **Diäthylcarbaminsäurechlorid** $CON(C_2H_5)_2$ war.

Cl

Damit stimmen auch die beobachteten Thatsachen überein. Dies Chlorid hat einen Chlorgehalt von 26.20 pCt., was den oben aufgeführten Analysen gut entspricht. Eine Untersuchung des bei der Destillation von Diäthyloxaminsäure mit Phosphorpentachlorid entweichenden, von der beigemengten Salzsäure befreiten Gases liessen dieses als reines Kohlenoxyd erkennen.

Somit lässt sich die Bildung des Diäthylcarbaminsäurechlorids durch Kohlenoxydabspaltung aus dem Diäthyloxaminsäurechlorid erklären:

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1665.

$$\begin{matrix} CON(C_2H_5)_2 \\ | \\ COCl \end{matrix} = \begin{matrix} CO(NC_2H_5)_2 \\ | \\ Cl \end{matrix} + CO$$

Es ist dies Chlorid ein neuer Repräsentant der gleichfalls von Michler[1]) auf dem oben angedeuteten Wege zuerst dargestellten „Harnstoffchloride“ und theilt vollkommen deren Eigenschaften. Beim Stehen an der Luft zieht es Wasser an und spaltet Kohlensäure ab, indem sich in der Flüssigkeit schöne Krystalltafeln von salzsaurem Diäthylamin abscheiden. [Beiläufig ist salzsaures Diäthylamin in reinem Zustande nicht zerfliesslich, krystallisirt aus Alkohol-Aether in schönen Blättern, siedet bei 320—330° und schmilzt bei 215—217°]. Mit warmem Wasser zusammengebracht, zersetzt sich das Chlorid schneller in derselben Weise, gemäss der Gleichung:

$$CO\begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ Cl \end{matrix} + H_2O = CO_2 + NH(C_2H_5)_2 . HCl.$$

Durch die von mir aufgefundene Bildungsweise sind nun diese interessanten Chloride, sowie die aus ihnen darstellbaren vollkommen substituirten Harnstoffe leicht zugängliche Körper geworden. Auf eine nähere Untersuchung derselben habe ich natürlich verzichtet[2]), um nicht in die Arbeiten von Hrn. Michler einzugreifen.

Der Umstand, dass eine starke Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Reaktionsmasse zwischen freier Diäthyloxaminsäure und Phosphorpentachlorid sich erst bei der Destillation der Flüssigkeit bemerklich machte, erlaubte den Schluss, dass in erster Linie sich wirklich Diäthyloxaminsäurechlorid fertig bilde, und dass dies Chlorid erst bei höherer Temperatur sich ganz so zerlegt wie die freie Säure selbst, entsprechend der oben gegebenen Gleichung. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu erweisen, liess ich Diäthyloxaminsäure und Phosphorpentachlorid bei möglichst niederer Temperatur in Wechselwirkung treten, versetzte das Produkt sodann mit trocknem Aether und leitete in die ätherische Flüssigkeit trocknes Ammoniak ein. Unter heftigen Reaktionserscheinungen schied sich Salmiak aus; aus der ätherischen Lösung konnte aber in reichlicher Quantität das bei 126—127° schmelzende Isodiäthyloxamid erhalten werden. Damit ist der Beweis geliefert, dass das Diäthyloxaminsäurechlorid existirt. Es erübrigte nur noch den Versuch zu machen, ob das durch Einwirkung von Diäthylamin auf dasselbe sich unzweifelhaft bildende Tetraäthyl-

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1866. IX, 896 u. 710.

[2]) Ich möchte nur angeben, dass Tetraäthylharnstoff mit Phosphorpentachlorid in Reaktion tritt und wahrscheinlich das Chlorid, $CCl_2\begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$, liefert, aus dem man dann vollkommen substituirte Guanidine u. s. w. würde darstellen können.

oxamid sich würde isoliren lassen, oder ob die zu erwartende gleichzeitige Bildung von organischen Phosphamiden die Isolirung des bis dahin vergeblich gesuchten Körpers verhindere.

Die Versuchsbedingungen blieben dieselben, nur wurde statt Ammoniak trocknes Diäthylamin angewendet. Nach Verdunstung des vom ausgeschiedenen Aethylaminchlorhydrat abfiltrirten Aethers hinterblieb eine dickliche Flüssigkeit, die sich zum Theil in Wasser löste und in der sich reichliche Quantitäten von Phosphorverbindungen nachweisen liessen. Es blieb also nichts übrig, als eine Trennung der Bestandtheile durch Destillation zu versuchen. Beim Erhitzen trat ein furchtbarer isonitrilartiger Geruch auf. Die zwischen 280—290° überdestillirten Bestandtheile erstarrten nach einigen Tagen. Die von den anhaftenden Laugen befreiten Krystalle waren ungemein löslich in Wasser und in Chloroform. Nach dem Umkrystallisiren und wiederholten Abpressen schmolzen sie bei 34—36° zu einer sehr schwer wieder erstarrenden Flüssigkeit. Die Analyse ergab Zahlen, welche den für Tetraäthyloxamid geforderten nahe liegen, es zeigte sich aber auch ein, wenn auch sehr geringer Phosphorgehalt und der hohe Siedepunkt der Verbindung spricht gegen die Annahme, dass sie Tetraäthyloxamid sei. Um ihre Natur definitiv festzustellen, bedarf es der Darstellung grösserer Mengen Substanz, was nur mit grossen Opfern an dem sehr kostbaren Diäthylamin zu erkaufen ist. Ich werde deshalb vorläufig weitere Versuche nach dieser Richtung aufgeben und zusehen, ob die höheren Homologen des Diäthyloxaminsäurechlorids vielleicht leichter zu isoliren sind und eine glattere Ueberführung in ganz substituirte Oxamide gestatten.

Auf das Interesse, welches eine Untersuchung der substituirten Formamide parallel mit derjenigen der substituirten Oxamide beansprucht, wurde schon vor längerer Zeit von mir aufmerksam gemacht.

Ueber das Phenylformamid habe ich schon vor mehreren Jahren Hrn. Bungener veranlasst, Versuche anzustellen. Dieselben ergaben, dass mit Phosphorpentachlorid aus der Verbindung als Endprodukt das Diphenylformamidin $CH\langle^{NHC_6H_5}_{NC_6H_5}$ entsteht.

Monoäthylformamid lieferte mir unter denselben Bedingungen auch kein besonders bemerkenswerthes Resultat. Die Reaktion verläuft nicht sehr glatt; es treten stark dunkel gefärbte, nach Isonitril riechende basische Körper auf, aus denen sich unzweifelhaft auch ein Formamidin wird gewinnen lassen. Ich beschreibe die angestellten Versuche hier nicht näher, weil sie ohne allgemeines Interesse sein dürften.

Viel besser entsprach den gehegten Erwartungen das Diäthylformamid, das mir von den oben beschriebenen Versuchen her als Ausgangsmaterial zu Gebote stand.

Die Reaktion zwischen gleichen Molekülen Diäthylformamid und Phosphorpentachlorid verläuft auffallend elegant. Wenn man von dem Reaktionsprodukt das Phosphoroxychlorid aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt hat, hinterbleibt, entgegen allen Erfahrungen, die selbst bei den Säureamiden gemacht wurden, die ganz glatt in Basen übergehen, ein ganz hell gefärbter, keine Spur eines Harzes enthaltender Rückstand.

Dieser Rückstand besteht wesentlich aus dem salzsauren Salz einer Base, die als helle Flüssigkeit durch Kalilauge abgeschieden werden kann. Auf einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn übt diese Base gar keine verändernde Wirkung aus. Bei dem Versuch sie zu destilliren, zersetzt sie sich aber unter theilweiser Verkohlung und die fortgehenden Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Span intensiv blutroth. Die übergegangene basische Flüssigkeit nimmt bei Zusatz von Salzsäure schnell dieselbe Farbe an und setzt nach kurzem Stehen reichliche Quantitäten von Pyrrolroth ab. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so entsteht nach einiger Zeit eine tiefe, schön violette Färbung. Ein dunkel gefärbtes Platinsalz scheidet sich nicht ab [1]).

Dies interessante Resultat, dass die aus Diäthylformamid entstehende Base sich unter reichlicher Bildung eines Pyrrolderivats (Aethylpyrrol?) zersetzt [2]), musste natürlich dazu auffordern, die Zusammensetzung der ursprünglich vorhandenen Verbindung zu ermitteln. Es wurde dies dadurch errreicht, dass das bei der Reaktion entstehende salzsaure Salz in Wasser gelöst und direkt mit Platinchlorid versetzt wurde. Es fiel ein eigelb gefärbtes Platinsalz aus, das beim Erhitzen die Pyrrolreaktion gebende Dämpfe ausstiess. Bei der Analyse dieses Platinsalzes erhielt ich folgende Zahlen:

Berechnet für $[C_{10}H_{19}ClN_2 . HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.21	24.54 pCt.
Cl	34.72	34.89 -
C	29.34	30.18 -
H	4.89	5.34 - .

Aus dieser Analyse ergiebt sich die wichtige Thatsache, dass Phosphorpentachlorid auf Diäthylformamid ganz ähnlich wie auf Di-

---

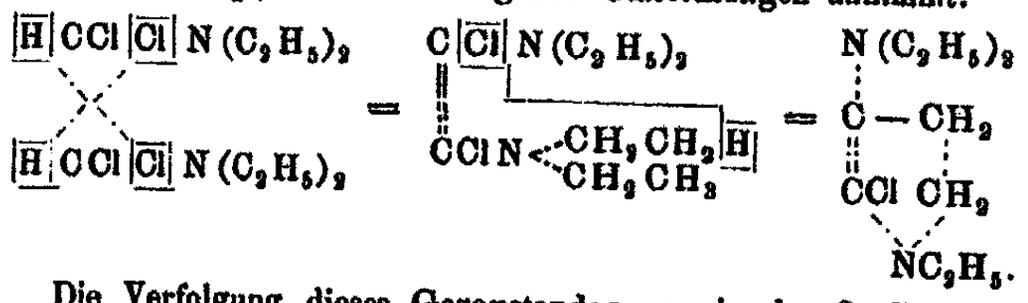
[1]) Allerdings wurde aus der vollkommen eingetrockneten Flüssigkeit eine kleine Menge eines gelben, krystallisirenden Platinsalzes erhalten, dem eine violette Farbe mechanisch anhaftete. Die Quantität reichte zu einer genauen Analyse nicht hin.

[2]) Man erinnert sich dabei natürlich an die Notiz, welche A. Bell in seiner reichhaltigen und interessanten Arbeit über die Derivate des Pyrrols giebt, dass nämlich Diäthylamin beim Hindurchleiten durch glühende Röhren reichlich Pyrrol liefert (vergl. diese Ber. X, 1868).

äthyloxamid eingewirkt hat, jedoch, wie das bisher bei allen Amiden einbasischer Säuren beobachtet wurde, unter Verknüpfung zweier Moleküle des Amids. Folgende Gleichungen geben den Vorgang wieder:

1) $HCON(C_2H_5)_2 + PCl_5 = HCCl_2N(C_2H_5)_2 + POCl_3$
2) $2HCCl_2N(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{19}ClN_2 + 3HCl.$

Die Constitution der Base $C_{10}H_{19}ClN_2$ heute schon bestimmt aufstellen zu wollen, wäre voreilig. Doch möchte ich, unter Vorbehalt, darauf aufmerksam machen, dass man zu einer Formel für die Base gelangt, die sehr deutliche Beziehungen zu der wahrscheinlichsten Pyrrolformel zeigt, wenn man folgende Umformungen annimmt:



Die Verfolgung dieses Gegenstandes, sowie das Studium substituirter Formamide bleibt vorbehalten.

---

145. O. Wallach: Ueber einige Derivate der Pyroschleimsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 24. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Kreis meiner Versuche über Basenbildung aus Amiden einbasischer Säuren habe ich auch die Pyroschleimsäure gezogen und bei der Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, die ich kurz mittheilen möchte.

Zunächst suchte ich zu ermitteln, ob das normale Amid jener Säure, das Pyromucamid, $(C_4H_3O)CONH_2$, sich gegenüber dem Phosphorpentachlorid ebenso verhalten würde, wie die Amide der gewöhnlichen Fettsäuren. Die Verbindung wurde leicht in bekannter Weise aus dem Chlorid, oder besser, aus dem schön krystallisirenden Aether der Pyroschleimsäure gewonnen. Ich beobachtete für das Amid den Schmelzpunkt 140—142°, angegeben finde ich 130°.

Das trockne Amid reagirt mit Phosphorpentachlorid erst in der Wärme. Es entsteht eine klare Flüssigkeit, deren bis 110° siedende Antheile abdestillirt, der Rückstand aber in Eiswasser gegossen wurde. Die sich ausscheidenden Oeltröpfchen wurden durch Schütteln der Flüssigkeit mit wenig Aether aufgenommen. Sodann wurde das gewonnene Produkt durch Destillation vom Aether befreit, mit wässri-

gem Ammoniak gewaschen (um das anhaftende Brenzschleimsäurechlorid zu entfernen), mit Calciumchlorid getrocknet und rektificirt.

Die constant bei 146—148° siedende Flüssigkeit wurde der Analyse unterworfen.

	Berechnet für C_5H_3ON	Gefunden
C	64.52 pCt.	64.20 pCt.
H	3.23 -	3.72 -
N	15.05 -	14.39 -
O	17.20 -	— -

Es war also aus dem Amid, $(C_4H_3O)CONH_2$, das Cyanid, $(C_4H_3O)CN$, entstanden, das man als Furfuronitril bezeichnen kann. Dasselbe ist wasserhell, nimmt aber im Lauf der Zeit eine gelbliche Farbe an. Es hat einen schwachen, lebhaft an Benzonitril erinnernden Geruch, welcher namentlich hervortritt, wenn man einen Tropfen der Flüssigkeit zwischen den Fingern reibt; es ist unlöslich in Wasser. Mit nascirendem Wasserstoff aus saurer Quelle liefert es eine Base (also wahrscheinlich das Furfurylamin $(C_4H_3O)CH_2NH_2$).

Damit ist erwiesen, dass das Brenzschleimsäureamid sich dem Benzamid völlig analog verhält und ein Gleiches liess sich von den entsprechenden substituirten Amiden erwarten.

Wird Brenzschleimsäureäther mit starker, wässriger Aethylaminlösung einige Tage auf 100° erhitzt und die Flüssigkeit dann fraktionirt, so erhält man das Aethylamid, $(C_4H_3O)CONHC_2H_5$, als ein bei 258° siedendes, dickes, schwer bewegliches, farbloses Oel. Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid entsteht daraus eine Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu schönen Krystallen erstarrt, welche, abgepresst und analysirt einen Chlorgehalt von 36.72 pCt. zeigten, während ein Chlorid, $(C_4H_3O)CCl_2NHC_2H_5$, 36.60 pCt. Cl verlangt. Bei der Destillation der ursprünglichen Reaktionsmasse verflüchtigte sich dieses Chlorid zum Theil unzersetzt (in den überdestillirten Krystallen wurde gefunden 35.94 pCt. Cl). Im Destillationsrückstand blieb nur eine so geringe Quantität des salzsauren Salzes einer Base, dass eine nähere Untersuchung unterblieb.

Um die Darstellung des Aethylamids zu vermeiden, wurde nun der Versuch gemacht pyroschleimsaures Aethylamin direkt in eine Base überzuführen. Man kann dies Salz leicht gewinnen. Es stellt eine unter 100° schmelzende, beim Erkalten schön krystallinisch erstarrende, sehr hygroskopische Masse vor.

20 g des trocknen Salzes mit 80 g Phosphorchlorid zusammengebracht, reagirten anfangs ungemein stürmisch. Dann liess die Einwirkung nach und ein Theil des Phosphorpentachlorids wurde erst bei schwachem Erwärmen verbraucht. Beim Erkalten erstarrte auch in diesem Fall die Reaktionsmasse zu blättrigen Krystallen, welche aber, soweit wie möglich von anhaftenden Phosphorverbindungen be-

freit, einen Chlorgehalt von 50.64 pCt. und einen starken Phosphorgehalt zeigten, so dass also wohl ein Phosphorprodukt der mehrfach von mir beschriebenen Art vorlag. — Die erstarrte Krystallmasse wurde nun wieder geschmolzen und weiter erhitzt. Dabei entwich viel Salzsäure und in das Destillat ging ausser Phosphoroxychlorid eine stark zu Thränen reizende, zwischen 160—180° siedende Flüssigkeit. Siedepunkt, Chlorgehalt (gefunden 28.06 pCt. Chlor, berechnet für $C_5H_3O_2Cl$ 27.17 pCt. Cl) und die Umwandlung mit Ammoniak in das Pyromucamid zeigten, dass dieselbe wesentlich aus Brenzschleimsäurechlorid bestand.

Aus dem Destillationsrückstand wurde nach dem Zusatz von Kali eine Base erhalten, die, mit Chloroform der Flüssigkeit entzogen, über 200° siedete und ein in schönen Blättchen krystallirendes Platinsalz gab, dessen Analyse folgende Werthe lieferte:

Berechnet für $[C_9H_{14}N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$		Gefunden	
Pt	26.58	26.09	26.13
Cl	28.59	28.70	—
N	7.52	7.23	—

Es kann demnach kaum einem Zweifel unterliegen, dass das Amidin, $(C_4H_3O)C\begin{matrix}NC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}$ vorlag.

Es verhalten sich also die Amide der Brenzschleimsäure im Wesentlichen ebenso wie die Amide anderer einbasischer Säuren.

Zur Analyse von Platinsalzen.

Es sei mir erlaubt im Anschluss an die vorstehenden Arbeiten eine Methode mitzutheilen, deren ich mich seit längerer Zeit mit durchaus günstigem Resultat bei der Analyse von Platinsalzen bediene. In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus dem Platinsalz erschlossen werden kann, ist eine Bestimmung des Chlors in demselben natürlich unerlässlich. Bekanntlich ist nun die Carius'sche Methode für den Zweck nicht anwendbar und die Bestimmung durch Glühen mit Marmor ist unbequem, zeitraubend und leicht ungenau. Ich führe die Bestimmungen in folgender Weise aus: das zu analysirende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen und mit einer frisch bereiteten concentrirten Auflösung von ½ bis 1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen. Der überschüssige Alkohol wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt und durch vorsichtiges Nähern einer Flamme der Alkohol in derselben entzündet. Es brennt nun der Alkohol und das Alkoholat ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen oder Ver-

spritzen ab[1]). Das Platinsalz aber wird völlig zerlegt unter Abscheidung von metallischem Platin, während sich alles Chlor an das gegenwärtige Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird noch kurze Zeit die Schale über freiem Feuer erhitzt und dann nach dem Erkalten der Schaleninhalt (CO_3Na_2, Pt, NaCl, C) in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Gemenge von Platin und Kohlenstoff wird in dieselbe Schale gebracht, in welcher die Zerlegung des Platinsalzes stattfand und nach Verbrennung des Filtrums und der dem Platin beigemengten Kohle das Platin gewogen.

Die Zahlen für Chlor fallen sehr genau aus, die für Platin lassen aus leicht verständlichen Gründen manchmal zu wünschen übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältniss von Platin zu Chlor in den Salzen genau erkennen zu lassen und darf man es wohl als einen Vorzug ansehen, das durch eine Bestimmung erreichen zu können.

---

146. A. Grupe und B. Tollens: Ueber das Verhalten von Phosphaten zu Citronensäurelösung.

(Eingegangen am 26. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Mittheilung über das Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammon gebracht, in welcher wir hinsichtlich der Wirkung dieses von Fresenius, Neubauer und Luck, ferner von Joulie und Anderen, und in neuster Zeit besonders von Petermann[2]) benutzten Reagens zu dem Schlusse gelangt waren, dass es nicht nur das Dicalciumphosphat, $CaHPO_4$, sondern auch mehr oder weniger Tricalciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, löst, und dass bei direkter Fällung der Phosphorsäure aus diesen Lösungen mittelst Magnesiamixtur einerseits geringe Mengen Phosphorsäure in Lösung bleiben, andrerseits aber etwas Kalk und ein geringer Ueberschuss von Magnesia in den Niederschlag übergehen können, dass jedoch durch Compensation dieser beiden Umstände trotzdem zuweilen richtige Resultate erlangt werden.

Diese Ergebnisse sind in letzter Zeit von verschiedenen Seiten bestätigt worden, und auch wir haben weitere diesbezügliche Beobachtungen angestellt.

---

[1]) War der angewandte Alkohol aber stark wasserhaltig, oder hatte das Alkoholat Wasser angezogen, macht sich beim Abdampfen immer ein mehr oder weniger starkes Spritzen bemerklich und die Analyse ist natürlich verloren.

[2]) Uebrigens in recht verschiedener Zusammensetzung.

Das citronensaure Ammon in der Petermann'schen[1]) Anwendung bietet nun ausser dem obigen Bedenken der Unsicherheit in der analytischen Bestimmung, ausser dem Bedenken, worauf zuerst Colson[2]), dann wir[3]) und später Crispo[4]) hingewiesen haben, dass es bei Gegenwart von Magnesia leicht phosphorsaures Ammoniummagnesium ungelöst lassen kann, noch den Uebelstand, dass es, wenn es in verschiedener Quantität auf Phosphate einwirkt, verschiedene Quantitäten Phosphorsäure aus den letzteren extrahirt, so lösen, wie A. König[5]) nachgewiesen hat, 100 ccm aus 2 g Phosphat zwar absolut mehr Phosphorsäure als aus 1 g Phosphat, aber in Procenten der vorhandenen Phosphorsäure ist es nur $\frac{2}{3}$ dessen, was aus 1 g Phosphat gelöst wurde, und es setzt dieser Umstand, wie König sagt, den Werth des Reagens in erheblichem Masse herab.

Auch andere Gründe sprechen gegen dasselbe, so der Umstand, dass es verschieden wirkt, je nachdem es neutral, schwach oder stark ammoniakalisch ist, was nicht immer ganz gleichmässig einzuhalten sein möchte. Es müsste also jedenfalls zwischen den Chemikern, welche es benutzen, eine Verabredung über die genaue Zusammensetzung der Lösung von citronensaurem Ammon stattfinden, und stets bliebe es ein sogenanntes conventionelles Reagens.

Da nun noch weitere Gründe, wie Kostspieligkeit der Bereitung, Anforderung einer Temperatur von 30—40° bei der Extraktion, nicht gerade für das genannte Reagens und seine Anwendung sprechen, so haben wir, wie schon in unserer früheren Abhandlung angedeutet ist, gesucht, andre Lösungsmittel zu finden, deren Bereitung und Anwendung sicherer und weniger umständlich ist, und deren Wirkungsweise weniger von Qualität und Quantität der angewandten Materialien abhängig ist.

Zuerst versuchten wir die Wirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration gegen Di- und Tricalciumphosphat, doch verliessen wir sie bald wieder, weil sie selbst in grosser Verdünnung stets fast alle Phosphate löste[6]). Salzsäure würde ebenso gewirkt haben, Essigsäure löst Eisen und Aluminiumphosphat nicht oder sehr schwer, sehr schwache Citronensäure bot dagegen Aussicht auf Erfolg.

Nach verschiedenen Vorversuchen sind wir bei $\frac{1}{4}$procentiger

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1880, 1267.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 1871, 152.
[3]) Bulletin de la Société chimique de Paris (2) t. 33, 156. In unserer früheren Abhandlung sind die Citate auf Seite 1267 und 1268 des 13. Bandes dieser Berichte mit einander verwechselt worden.
[4]) Agricultur-chemisches Centralblatt 1880, 588.
[5]) Ebendaselbst 1880, 558.
[6]) Siehe auch Fresenius, Neubauer und Luck a. a. O.

Lösung[1]) stehen geblieben und wenden 400 ccm einer Lösung von 2.5 g Citronensäure zu 1 Liter Wasser auf 1 g des mit der Lösung sehr leicht angeriebenen Phosphates an, digeriren unter häufigem Schütteln eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur und füllen dann mit Wasser zu ½ Liter auf.

Diese Flüssigkeit löst Dicalciumphosphat, $CaHPO_4 + 2H_2O$, in 5—10 Minuten, fast ebenso phosphorsaures Ammoniummagnesium, phosphorsaures Eisen- und Aluminiumphosphat wurde stark angegriffen oder gelöst, und von Tricalciumphosphat löst sie wechselnde Mengen je nach der Bereitung des Salzes. Von höchst feiner Knochenerde löste sich auf obige Weise digerirt, 11.6 pCt. derselben an Phosphorsäure, von natürlichen Phosphaten je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger, so gaben

Mejillonesphosphat . . . 16.10 pCt.
Maldenphosphat . . . . 16.0 - und

von mineralischen Phosphaten

Spanischer Phosphorit von Albalat 0.5 pCt.
Nassauer Phosphorit . . . . . 3.8 -

bei der ersten Digestion ab, und, als vom Nassauer Phosphorit der ungelöste Rückstand gesammelt und 1 g desselben mit 400 ccm Lösung wieder zerrieben und digerirt, und dies ein drittes Mal wiederholt wurde, lösten sich bei der 2. Digestion 2.55 pCt. des Rückstandes und bei der 3. Digestion 1.25 pCt. des 2. Rückstandes.

Es löst sich also von den schwer zersetzbaren Phosphaten wenig, von den leichter angreifbarern mehr der Phosphorsäure.

Aehnliches ist bei Anwendung aller übrigen Lösungsmittel, so auch beim citronensauren Ammon von verschiedenen Seiten beobachtet worden[2]).

Aehnliches findet, wie zahlreiche Beobachtungen der Litteratur und wie eine Reihe von uns angestellter Beobachtungen es beweisen[3]), auch mit Kohlensäure haltendem Wasser statt, und ganz ähnliches

---

[1]) Fresenius, Neubauer und Luck halten Citronensäure für zu stark wirkend, und in der That lösten 1procentige und ½procentige Lösungen das Dicalciumphosphat in 2—8 Minuten, also wohl zu energisch.

[2]) Dies hat uns zu dem Ausspruch auf Seite 1268 unserer ersten Mittheilung veranlasst, dass das Verhalten des Citrats zu Di- und Tricalciumphosphat kein principiell sondern nur gradweise verschiedenes ist, und durch Cohäsion der Theilchen und andere Umstände beeinflusst wird.

[3]) Unsere Versuche wurden in der Weise angestellt, dass durch 400 ccm Wasser, welches 1 g des betreffenden Phosphates suspendirt enthielt, bei einer Temperatur von 4—5° C. 6 Stunden lang ein Strom reiner mit Soda gewaschener Kohlensäure geleitet wurde. Es löste sich hierbei u.A. vom frisch gefällten Tricalciumphosphat 8.25 pCt. seines Gewichts an Phosphorsäure, vom Dicalciumphosphat $CaHPO_4 + 2H_2O$ 16.25 pCt. seines Gewichts an Phosphorsäure, und es folgt hieraus weiter, dass Di- und auch Tricalciumphosphat schon von kohlensäurehaltendem Wasser in erheblichem Maasse zersetzt werden.

wird auch in der Erde geschehen, wenn die Phosphate zur Ernährung der Pflanzen hineingebracht werden; in der That ist schon seit längerer beobachtet worden, dass alle diese Phosphate, wie Knochenasche, roher Bakerguano u. s. w. zwar bei Weitem nicht so schnelle Wirkung wie Superphosphat, aber doch nicht unbedeutenden Einfluss als Düngesubstanzen ausgeübt haben, und gebrannte Knochen sind bekanntlich seit lange ein beliebter Artikel.

Die Wirkung der $\frac{1}{4}$ procentigen Lösung ist eine recht gleichmässige. Die auftretenden Differenzen sind sehr gering, und auch bei Anwendung von 2 g desselben Phosphates auf 400 ccm Lösung wird procentisch nicht sehr viel weniger in Lösung gebracht als bei Anwendung von 1 g. Wir haben uns davon überzeugt, dass die oben angegebene Digestion von 1 Stunde zwar etwas mehr Phosphorsäure löst, als eine Digestion von 10 Minuten, welche für reines Dicalciumphosphat genügt, sind aber doch bei der Dauer einer Stunde geblieben, weil bei der grösseren Zeit kleine, nicht zu vermeidende Differenzen in der Dauer des Digerirens, Filtrirens etc. weniger ins Gewicht fallen als bei nur 10 Minuten.

Die $\frac{1}{4}$ procentige Lösung der Citronensäure ist so schwach sauer, dass sie kaum schmeckt, und es möchte in der That ihre Wirkung mit der Monate lang fortgesetzten Wirkung des im Boden vorhandenen Kohlensäure haltenden Wassers sein. Ob dies auch quantitativ der Fall ist, ob die Anwendung dieser Lösung zur Bestimmung der „halb- oder bodenlöslichen“ Phosphorsäure dienen kann und ihre Resultate mit den Ergebnissen der von den verschiedensten Seiten jetzt bekanntlich in Angriff genommenen Düngeversuchen stimmt, müssen die letzteren lehren. Uebrigens möchte die Frage: „was ist bodenlösliche Phosphorsäure?“ wohl schwer in absoluter und exakter Weise zu beantworten sein, um so mehr, als dieselben Phosphate (z. B. Knochenmehl) sich auf verschiedenem Boden sehr verschieden verhalten können. Die Bestimmung dieser Phosphorsäure kann ähnlich wie die Bestimmung der löslichen Theile der Erde (ob mit Salzsäure oder anderen Lösungsmitteln) nur eine rein conventionelle, durch Uebereinkunft zu regelnde sein.

Eine andere Seite unserer Arbeit betrifft die analytische Bestimmung der in Lösung gegangenen Phosphorsäure und zwar sowohl im Petermann'schen Reagens als auch in der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäure.

Um in der Lösung von citronensaurem Ammon eine sicher genaue Phosphorsäurebestimmung zu erhalten, haben wir die Lösung (stets 100 ccm der auf 500 ccm verdünnten Lösung, wie sie Petermann und Brunner zur Bestimmung verwenden) mit 2 g reinem, gebrannten Kalk abgedampft und dann in einer Muffel die organische Substanz fortgebrannt. Auf diese Weise lässt sich ohne jeglichen Verlust völliges Weissbrennen erzielen, und die Schwierigkeiten, welche

mit der Anwendung von kohlensaurem Natrium, Salpeter etc. verbunden sind, welche Fresenius, Neubauer und Luck hervorheben, und welche zu der bekannten Differenzmethode geführt haben, fallen weg.

Noch leichter als in dem concentrirten citronensauren Ammon lässt sich in der ¼ procentigen Citronensäure auf gleiche Weise, d. h. durch Abdampfen von 100 ccm der zu 500 ccm aufgefüllten Lösung mit 2 g Kalk, die Phosphorsäure fixiren und die organische Substanz zerstören. Die weissgebrannte Masse wird behutsam und allmählich in einen bedeckten, feuchten Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, vorsichtig mit mehr Wasser und dann Salpetersäure gelöst und mit Molybdänsäure dann die Phosphorsäure bestimmt.

Immerhin ist jedoch das Abdampfen von 100 ccm im Wasserbade langwierig, und in der That lässt sich in der ¼ procentigen Citronensäure die Phosphorsäure direkt mit Molybdänsäure und nachher Magnesiamixtur bestimmen, doch scheint ein kleiner Verlust (0.2—0.3 pCt.) gegenüber der Bestimmung in der mit Kalk geglühten Masse sich zuweilen einzustellen, in anderen Fällen dagegen waren die Resultate genau. Vielleicht kann man auch in dieser Lösung die Phosphorsäure titriren. Es versteht sich ferner von selbst, dass mit der ¼ procentigen Citronensäure eine Differenzmethode nach Art der von Fresenius, Neubauer und Luck empfohlenen möglich ist.

Das umfängliche Zahlenmaterial, nach verschiedenen Methoden ausgeführte Analysen verschiedener Phosphate, sowie manche mit den Hauptfragen in Beziehung stehende Beobachtungen werden wir in der nächsten Zeit ausführlich mittheilen.

Göttingen, agricult.-chem. Laborat., März 1881.

---

147. W. Spring: Bildung von Aceton und Thiaceton.

(Eingegangen am 26. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Friedel [1]) erhielt im Jahre 1857 durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton ein gechlortes Produkt, welches der Formel $(CH_3)_2CCl_2$ entspricht; er nannte dasselbe: Methylchloracetol. Zwei Jahre später [2]) erschien von demselben eine Arbeit, in welcher er die Beziehungen zwischen genannter Substanz und deren Isomeren, dem Propylenchlorid, untersuchte. Er kam zu dem Schluss, dass das Methylchloracetol zu doppelten Umsetzungen unfähig ist, denn mit Ammoniak, Natriumhydroxyd, Natriumalkoholat und Silber-

[1]) Jahresbericht, 1857, 270.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 112, 256.

salzen, (welche?) verliert es Salzsäure und wird in Monochlorpropylen verwandelt.

Liegt nun dieses Verhalten von $(CH_3)_2CCl_2$ den Reagentien gegenüber wesentlich in der Natur dieses Körpers, oder muss man jenes Verhalten der Natur der Substanzen, mit welchen man $(CH_3)_2CCl_2$ zusammengebracht hat, zuschreiben? Um diese Frage zu erledigen, habe ich essigsaures Silber und thiacetsaures Natron auf Methylchloracetol einwirken lassen und fand, dass in beiden Fällen eine doppelte Umsetzung stattfindet: im ersten Falle führt dieselbe schliesslich zum Aceton und im zweiten zum Thiaceton.

Die Reaktionen verlaufen sehr glatt nach folgenden Bedingungen:

1) Es wurden 50 ccm $(CH_3)_2CCl_2$ in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Silberacetat in einem zugeschmolzenen Kolben zusammengebracht und während 26 Stunden auf 100° erhitzt. Alsdann wurde die Flüssigkeit von dem entstandenen Chlorsilber und von dem der Reaktion entgangenen Salze getrennt und fraktionirt. Das Aceton geht zuerst mit dem unzersetzt gebliebenen $(CH_3)_2CCl_2$ über, später destilliren: Alkohol, Essigsäureäthyläther und Essigsäure. Darauf steigt das Thermometer schnell bis zum Siedepunkt des Essigsäureanhydrids; es ging jedoch zu wenig von letzterer Substanz über, um eine Untersuchung anzustellen. Das Gemenge von Aceton und von $(CH_3)_2CCl_2$ wurde mit Wasser behandelt, um das Methylchloracetol zu fällen, die wässrige Lösung rektificirt, an saures schwefligsaures Natron gebunden und aus dieser krystallinischen Verbindung das Aceton zurückgewonnen. Das so erhaltene reine Produkt, dessen Quantität nur 2—3 ccm betrug, siedete bei 57° (uncorr.). Da diese Eigenschaften keinen Zweifel über die Natur der Substanz liessen, habe ich es für unnöthig gehalten, dieselbe einer Analyse zu unterwerfen.

Man kann also folgende Gleichung aufstellen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2AgO.C_2H_3O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_3 \end{array} + (C_2H_3O)O + 2AgCl.$$

Essigsäureanhydrid reagirt dann auf Alkohol und giebt so die oben erwähnten Produkte.

2) 70 ccm $(CCH_3)_2CCl_2$ wurden mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von thiacetsaurem Natrium zusammengebracht und während 60 Stunden in einem zugeschmolzenen Kolben erhitzt. Nach beendigter Reaktion wurde das Produkt mit Wasser behandelt, um das Chlornatrium, den Ueberschuss von Alkohol und thiacetsaures Natrium zu entfernen; der in Wasser unlösliche Theil wurde fraktionnirt. Es geht $(CH_3)_2CCl_2$ über, alsdann steigt das Thermometer

sehr schnell auf 200°, bei welcher Temperatur eine hellgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit destillirt; der Rückstand im Kolben besteht aus Kohle. Durch wiederholtes Fraktioniren erhielt ich circa 3 ccm einer Flüssigkeit, welche bei 180—185° siedet und alle Eigenschaften des Thiacetons besitzt, welches durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entsteht, so erhielt ich mit Mercurichlorid den von Wislicenus angegebenen, voluminösen, weisslichen Niederschlag. Neben Thiaceton bilden sich auch Schwefelderivate, die wegen Mangels an Material nicht rein erhalten werden konnten.

Die Analyse ergab folgendes:

	Gefunden	Berechnet
C	48.65	48.23 pCt.
H	8.11	8.60 -
S	43.24	43.17 - (durch Differenz)
	100.00	100.00

Wir haben also:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,Na\,S\,.\,C_2\,H_3\,O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = (S\,.\,C_2\,H_3\,O)_2 + 2\,Na\,Cl.$$

Dieser zusammengesetzte Aether zersetzt sich nachher vollständig durch Destillation in Thiaceton und sehr wahrscheinlich in Thiacetsäureanhydrid, welches durch die Hitze zerstört wird.

Man kann die Eigenschaft des Methylchloracetols keine beständigen zusammengesetzten Aether zu bilden, sondern nach obigen Reaktionen Aceton und Thiaceton zu geben mit der des Aethylidenchlorids vergleichen, aus welchem man kein Isomer des Glycols, sondern direkt Aldehyd erhält.

Lüttich, Universitätslaboratorium.

148. W. Lossen: Ueber die sogenannte Verschiedenheit der Valenzen eines mehrwerthigen Atoms.

(Eingegangen am 28. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem in diesen Berichten (XIV, 432) erschienenen Aufsatz sucht Ad. Claus zu zeigen, dass „die Frage, ob die 4 Anziehungseinheiten, welche man dem Kohlenstoffatom beizulegen pflegt, als gleich- oder ungleich-werthig aufzufassen sind," — „wenigstens in dem Sinn, in dem sie gewöhnlich aufgefasst wird, gegenstandlos ist." Claus kommt zu dem Satze: „Die Vermuthung — Verschiedenheiten eines Moleküles liessen sich bei absolut gleicher An-

ordnung der Atome dadurch ableiten, dass bestimmte Atomgruppen an verschiedene Valenzen desselben Elementaratoms gebunden sind, gegenstandlos u. s. w.“

Meines Erachtens handelt es sich bei der in Rede stehenden Frage nicht darum, ob Metamerie solcher Verbindungen, in welchen man völlig gleiche Atombindung annimmt, erklärt werden könne durch die Annahme, dass bestimmte in denselben enthaltene Atome oder Atomgruppen an verschiedene Valenzen des nämlichen mehrwerthigen Atoms gebunden sind; sondern vielmehr darum, ob es überhaupt metamere Moleküle giebt, in welchen man völlig gleiche Atombindung anzunehmen hat. In diesem Sinne ist die Frage von Allen, welche sich mit der experimentellen Lösung derselben beschäftigt haben, aufgefasst worden, wie das leicht zu ersehen aus der kurzen Uebersicht über die ausgeführten Untersuchungen, welche ich in den Ann. Chem. Pharm. 186, 56 ff. gegeben habe. Dass die so gestellte Frage nicht gegenstandlos, sondern recht wichtig ist, wird Claus gewiss einräumen.

Die Form, in welcher sie gestellt wird, wechselt. Wenn man sie häufig als die Frage nach der Verschiedenheit der Valenzen des nämlichen Atoms aufgefasst hat, so beruht das auf der Auffassung, dass die Atome durch Valenzen mit einander verbunden sind. Da man aber auch eine Verbindung der Atome annehmen kann, ohne dieselbe durch Valenzen vermittelt zu denken, so ist diese Form nebensächlich. Der von der Form unabhängige Kern der Frage bleibt bestehen, selbst wenn man weder im Atom präexistirende Valenzen, noch überhaupt Valenzen annimmt.

Die Frage ist auch nicht immer in der gedachten Form gestellt worden. A. W. Hofmann, der sie meines Wissens zuerst[1]) aufgeworfen hat, giebt ihr eine andere Form. Noch vor Kurzem habe ich ihre Existenz und ihren Inhalt hervorgehoben[2]) in einer Darlegung über die Verbindung der Atome, in welcher ich von dem Begriff der Valenzen gar keinen Gebrauch gemacht habe, gerade weil ich nachweisen wollte, dass dieser Begriff in dem ihm gewöhnlich beigelegten Sinne zu verwerfen ist.

Wenn Claus von dieser Abhandlung Einsicht nehmen will, so wird er darin manches finden, was mit den von ihm vertretenen Anschauungen — trotz der Verschiedenheit der Darstellungsweise — übereinstimmt. Ich zweifle aber, ob er dann noch behaupten wird, „dass die Idee von den einzelnen Valenzen mehrwerthiger Elementaratome als a priori getrennt funktionirender An-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 158.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 204, 272, Anmerk.

ziehungseinheiten eigentlich niemals beanstandet ist," und dass man nicht daran gedacht hat, die Grundlagen der Valenzlehre „im Einzelnen zu kritisiren". Indem ich die von Erlenmeyer, Kekulé, Kolbe, Lothar Meyer u. A. in mehr oder minder abweichender Form gegebene Darstellung der Valenzlehre einer — vielleicht mehr als nothwendig ins Einzelne gehenden — Betrachtung unterzog, habe ich Bedenken gegen die Anschauungen geltend gemacht, welche Claus als durchaus willkürliche, sogar unnatürliche bezeichnet.

Mir ist es erfreulich zu finden, dass die von mir ausgesprochenen Ansichten auch von Andern getheilt werden. Freilich kann ich deshalb nicht allen von Claus aufgestellten Sätzen zustimmen. Wenn ich gegen einige derselben Bedenken erhebe, so geschieht es in der Hoffnung, dass eine gegenseitige Verständigung nicht schwer sein wird.

Claus verwirft die „ziemlich allgemein adoptirte Ansicht, dass auch in dem Kohlenstoffatom a priori, wenn wir es als solches für sich in Betracht ziehen, eine Trennung seiner chemischen Energie in vier Theile anzunehmen sei, dass also in ihm vier getrennte Anziehungseinheiten jede für sich wirkten." Ich zweifle, ob man die in diesem Satz ausgesprochene Ansicht eine ziemlich allgemein adoptirte nennen kann. Wörtlich wird der Satz sich schwerlich bei einem andern Autor finden; ob er seinem Sinn nach von Andern vertreten wird, lasse ich dahingestellt, da der Sinn verschiedener bezüglich der Valenzlehre vorgebrachter Anschauungen öfters verschieden gedeutet werden kann. — Wie dem auch sein mag, in der Verwerfung des Satzes stimme ich Claus bei. Ich gehe sogar noch einen Schritt weiter, indem ich annehme dass ein Kohlenstoffatom für sich betrachtet überhaupt gar keine chemische Energie besitzt, weder eine getheilte noch eine ungetheilte. Soll dasselbe wirken, so muss mindestens noch ein anderes Atom vorhanden sein, welches mit dem Kohlenstoffatom in Wechselwirkung tritt. Wir sagen zwar oft, das Kohlenstoffatom zieht das Sauerstoffatom an, oder das Sauerstoffatom zieht das Kohlenstoffatom an; beide Ausdrücke beruhen auf einer nicht ganz genauen Auffassung. Bei der Verbindung beider Atome ziehen beide einander gegenseitig an; eine Wirkung des Kohlenstoffatoms auf das Sauerstoffatom ist nicht denkbar ohne eine gleichzeitige gleich grosse und in entgegengesetzter Richtung thätige Wirkung des Sauerstoffatoms auf das Kohlenstoffatom. Die Kraft, mit welcher beide Atome einander anziehen, hängt von der Natur eines jeden von beiden ab; eine gegebene, dem einzelnen Atom als solchem eigene Kraft existirt also überhaupt nicht.

Tritt zu der Molekel CO noch ein Schwefelatom, so findet in der entstandenen Molekel COS auch eine gegenseitige Anziehung

zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Schwefelatom statt[1]); die Kraft, mit welcher diese beiden Atome einander anziehen, war vor der Verbindung derselben überhaupt nicht vorhanden. Sie ist weder dem Kohlenstoffatom als solchem, noch dem Schwefelatom als solchem eigen, hängt vielmehr ebensowohl von der Natur des einen, wie von der des andern Atoms ab. Sie kann ausserdem beeinflusst sein durch die in derselben Molekel bestehende Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom.

In der Molekel COS findet zwar Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom und zwei andern Atomen statt; deshalb kann man meines Erachtens doch nicht sagen, die Kraft des Kohlenstoffatoms habe sich in zwei Theile gespalten. Es ist nicht nothwendig, dass die Kraft, mit welcher das Kohlenstoffatom und das Sauerstoffatom in der Molekel COS einander anziehen, kleiner sei als die Kraft, mit welcher die nämlichen Atome in der Molekel CO auf einander wirken. Die erstere Kraft kann möglicher Weise sogar grösser sein als die letztere und schon deshalb nicht als ein Theil einer dem Kohlenstoffatom als solchem eigenen Kraft aufgefasst werden.

Nach dem Gesagten halte ich es auch für irrig, wenn Claus annimmt, es liege in der Natur des Wasserstoffs, dass die Molekel CH_2 nicht existirt; dass Wasserstoff und Kohlenstoff sich nicht zu einer so zusammengesetzten Molekel verbinden, liegt in der Natur beider Elemente.

Als „eine chemische Anziehungseinheit oder als eine Affinität oder Valenz“ definirt Claus die als „Einheit der chemischen Energie“ zu setzende „chemische Anziehungskraft, welche nöthig ist, um ein Wasserstoffatom oder überhaupt ein ihm gleichwerthiges, also einwerthiges Elementaratom chemisch zu binden“; er erklärt aber weiterhin, dass unter Valenzen „constante, als unveränderliche Einheiten vorhandene Funktionswerthe nicht verstanden werden dürfen“. Unter einer Gewichtseinheit, einer Wärmeeinheit, einer Stromeinheit u. s. w. versteht man immer eine constante Grösse, welche zur Messung gleichartiger Grössen benutzt werden kann und eben deshalb als Einheit bezeichnet wird. Sind die Valenzen Grössen von wechselndem Werth, dann widerspricht es dem in den exakten Wissenschaften üblichen Gebrauch, eine Valenz als Einheit der Energie oder Affinitätseinheit zu bezeichnen.

Wenn Claus ferner sagt, man lege „den Werth, mit dem ein Wasserstoffatom bei der Bildung seiner chemischen Verbindungen funktionirt, für die Bestimmung der chemischen Wirkungswerthe der Elementaratome überhaupt als Einheit zu Grunde“, so bin ich im

[1]) Ich setze die übliche Formel O — C — S voraus, nach welcher das Sauerstoffatom und das Schwefelatom nicht direkt mit einander verbunden sind.

Zweifel darüber, ob hier von einer richtig bestimmten Einheit die Rede ist, so lange Claus nicht sagt, wie er denn diesen Werth eines Wasserstoffatoms bestimmt.

Nicht klar geworden ist es mir, durch wie viele Valenzen Claus sich zwei zu einer Molekel vereinigte mehrwerthige Atome mit einander verbunden denkt. Claus sagt: „Ich kann mir nicht denken, dass z. B. in dem Molekül N_2 die beiden Stickstoffatome durch „je 3 getrennte Anziehungseinheiten ..." verbunden sind! vielmehr kann ich mir auch für ein sogenanntes mehrwerthiges Elementaratom die ihm angehörende chemische Anziehungskraft nicht anders vorstellen, als ein a priori zusammengehöriges, einheitliches Ganze."

Die Kraft, mit welcher die Stickstoffatome der Molekel N_2 einander anziehen, kann denkbarer Weise gerade so gross sein als diejenige, mit welcher zwei beliebige einwerthige Atome auf einander wirken. Wenn das aber auch nicht der Fall oder wenigstens nicht zu beweisen ist, so betrachtet Claus ja auch die Valenzen nicht als constante Grössen; ich vermuthe daher, dass Claus annimmt, die beiden Atome der Molekel N_2 oder diejenigen der Molekel CO seien ebenso durch je eine Valenz mit einander verbunden wie zwei beliebige zu einer Molekel vereinigte einwerthige Atome. Zweifel an der Richtigkeit dieser Vermuthung ergeben sich aber, wenn Claus im weiteren Verlauf des obigen Satzes sagt, die chemische Anziehungskraft eines mehrwerthigen Atoms spalte sich, „wenn das Atom mit andern Atomen in chemische Verbindung tritt, je nach dem Werth der letzteren, in eine verschiedene Anzahl von Theilen." — Das Sauerstoffatom ist in der Molekel O_2 mit einem zweiwerthigen, in NO mit einem dreiwerthigen, in CO mit einem vierwerthigen Atom verbunden. Ist Claus wirklich der Ansicht, die Anziehungskraft desselben spalte sich in eine verschiedene Anzahl von Theilen je nach dem Werth der mit demselben verbundenen Atome? Ich vermuthe einen lapsus calami, Claus wollte wohl sagen, „je nach der Anzahl" der mit demselben verbundenen Atome.

Giebt Claus das zu, so wird er wohl nichts gegen die Folgerung einzuwenden haben, dass zwei direkt mit einander verbundene Atome, welches auch immer ihr Werth ist, gegenseitig je eine Valenz ausgleichen. Dann braucht er aber auch eine Valenz nicht mehr zu definiren als die chemische Anziehungskraft, die nöthig ist, um ein einwerthiges Atom zu binden, sondern kann sie ebenso gut als die Kraft, die nöthig ist, um ein Atom direkt zu binden, bezeichnen. Meines Erachtens kommt das auf den von mir aufgestellten Satz hinaus, dass der Werth eines Atoms eine Zahl ist, welche ausdrückt, wieviel Atome direkt mit demselben verbunden sind. Der Begriff der Valenzen ist aber dann überhaupt überflüssig; die Anzahl der wirkenden

Valenzen ist ja gegeben durch die Anzahl und die Verbindungsweise der Atome. Dass zwischen 2 einander anziehenden Körpern eine von beiden ausgehende Kraft wirkt, ist ein allgemeiner Satz der Physik; einen besonderen Namen für die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte brauchen wir meiner Ansicht nach um so weniger, als unsere theoretischen Darlegungen keineswegs leichter verständlich werden, wenn wir von den Kräften sprechen, wo wir ebenso gut von den Körpern selbst sprechen können.

Königsberg i. Pr., 25. März 1881.

149. Ad. Claus und R. Röhre: Zur Kenntniss des Brucins: Dinitrobrucin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 30. März.)

Leitet man in eine Auflösung von Brucin in absolutem Alkohol einen langsamen Strom von sogenannter salpetriger Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt —, so färbt sich die Lösung goldgelb, wobei sich nach kurzer Zeit schön ausgebildete, durchsichtige Krystalle — vierseitige Prismen — ausscheiden; dieselben sind nichts anderes als salpetersaures Brucin: [1])

$C_{23}H_{26}N_2O_4 . HNO_3 + 2H_2O$. — Gefunden: $H_2O = 7.19$ und 7.23 pCt. — Berechnet: 7.30 pCt.

Die bei 100° C. entwässerte Substanz liess finden:

C = 60.44 pCt.; H = 6.12 pCt; N = 9.14 pCt.

Für die 100° C. entwässerte Substanz berechnet:

C = 60.39 pCt.; H = 5.90 pCt.; N = 9.19 pCt.

Setzt man nach der Ausscheidung dieses Salzes das Einleiten des Gases unter Erwärmen fort, so lösen sich die Krystalle bald wieder auf, die Lösung nimmt eine intensive, dunkelrothe Farbe an, fängt dabei an sich zu trüben und nach kurzer Zeit hat sich in reichlicher Menge ein schwerer, körniger, prachtvoll blutrother Niederschlag abgeschieden. Nach unseren Untersuchungen unterliegt es keinem Zweifel, dass derselbe nur durch die Einwirkung der, durch Umsetzung der rothen Dämpfe mit Alkohol erzeugten Salpetersäure gebildet wird, denn während beim Kochen von Brucin mit reinem Salpeteräther diese Verbindung nicht erzeugt wird, bildet sie sich ebenso leicht wie bei der oben beschriebenen Reaktion, wenn man in eine kochende alkoholische Brucinlösung vorsichtig

[1]) Das Salz schmilzt beim Erhitzen bei 230° C. unter vollständiger Zersetzung, indem eine Ausdehnung auf das 15—20fache Volum eintritt.

concentrirte Salpetersäure eintropft; dabei ist jedoch ein Ueberschuss von Salpetersäure und vor Allem die Gegenwart von Wasser zu vermeiden. Dieser schöne, rothe Körper, der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin vor der Kakotelinbildung immer entsteht und, wie die Angaben über die vorübergehende Rothfärbung beweisen, auch schon oft beobachtet worden ist, aber bei der Ausführung der Reaktion in wässriger Flüssigkeit wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser u. s. w. nicht isolirt erhalten werden konnte — ist nach unsern, weiter unten angegebenen Analysen nichts anderes als Dinitrobrucin: $C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$. Dasselbe stellt nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Aether und Alkohol und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator ein durchaus amorphes, prachtvoll zinnoberrothes, sammetglänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser, wie in verdünnten und concentrirten Säuren leicht löst, dagegen in Alkohol kaum, in Aether gar nicht löslich ist; aus der wässrigen, schön rothen Lösung erhält man durch Versetzen mit Alkohol und Aether einen braunrothen, nicht mehr so feurigrothen Niederschlag, der aber sonst noch in jeder Beziehung dieselben Eigenschaften wie die ursprüngliche Substanz besitzt. Dieselbe auf irgend eine Weise in krystallinischer Form zu erhalten, ist uns nicht gelungen. — Aus einer concentrirten wässrigen Lösung wird durch Ammoniak ein graubrauner Niederschlag erzeugt, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht wieder löst, und aus einer solchen Lösung durch vorsichtiges Neutralisiren derselben mit Säuren wieder ausgeschieden werden kann. Bleibt der, durch vorsichtiges Versetzen mit Ammoniak erhaltene Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit stehen, so verschwindet er auch bald unter Bildung einer schmutzig grünen Lösung. — Ueberhaupt scheint das Dinitrobrucin nach dem Behandeln mit Ammoniak — wie mit Basen überhaupt — schnell weitergehende Veränderungen zu erleiden: denn sammelt man z. B. den durch Ammoniak frisch gefällten Niederschlag auf einem Filter, so verändert er zusehends seine Farbe und verwandelt sich beim Trocknen in eine dunkelbraune Schmiere; diese löst sich nun, wenn man sie nach kurzer Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, zu einer prachtvoll tiefblauen Lösung, aus der durch Platinchlorid ein schön blauer Niederschlag gefällt wird; aber alle diese Farbenerscheinungen verändern sich an der Luft so schnell, dass an das Fixiren und Untersuchen der einzelnen Verbindungen nicht zu denken ist. Durch Reduktionsmittel wird, wie wir weiter unten zeigen werden, das Dinitrobrucin verhältnissmässig leicht entfärbt, aber auch diese Reduktionsprodukte sind so ungemein unbeständig und oxydiren sich so schnell an der Luft zu braunen Substanzen, dass sie nicht zu fassen sind — die einzige, zur analytischen Definition brauchbare Verbindung ist noch das Platin-

doppelsalz, das aus den wässrigen Lösungen des rothen Körpers auf Zusatz von Platinchlorid direkt ausfällt und namentlich schön durch fraktionirtes Fällen und schnelles Absaugen der Niederschläge als rein gelbes, im trocknen Zustand auch unverändert haltbares Pulver erhalten werden kann.

Die Analysen des, wie oben beschrieben, erhaltenen Dinitrobrucins wurden mit der bei 105° C. getrockneten Substanz ausgeführt:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{23}H_{24}N_4O_8$.
C	56.72	56.94	—	57.03 pCt.
H	5.33	5.16	—	4.95 -
N	11.68	11.84	11.31	11.57 -

Die Analysen des Platindoppelsalzes verschiedener Darstellungen ergaben:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{23}H_{24}N_4O_8.HCl)_2.PtCl_4$
C	40.24	40.18	40.05	—	39.98 pCt.
H	4.14	4.07	3.84	—	3.62 -
N	—	7.86	8.23	—	8.11 -
Pt	13.94	14.20	14.00	14.7	14.33 -

Obgleich diese Analysen nun wohl keinen Zweifel über die Zusammensetzung unserer neuen Verbindung gestatten, schien es uns doch, Erfahrungen gegenüber, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Glassner bei der analogen Behandlung des Strychnins mit Salpetersäure gemacht hatte, geboten, auch noch auf anderm Wege für die Richtigkeit der Auffassung des neuen Körpers als Dinitrobrucin weitere Belege beizubringen; es schien uns namentlich nöthig, durch eigene Versuche nachzuweisen, dass in demselben noch der ganze Kohlenstoffgehalt des Brucins unverändert erhalten ist, dass also bei seiner Bildung weder Methylnitrit noch Oxalsäure entsteht, noch auch Kohlensäure abgespalten wird. Wir haben, um besonders die erstere Verbindung sicher nachweisen zu können, die Einwirkung der sogenannten salpetrigen Säure wiederholt in amylalkoholischer Lösung ausgeführt und dabei constatirt, dass die Bildung keines der genannten Abspaltungsprodukte mit der Erzeugung des Dinitrobrucins verbunden ist. — Erhitzt man das letztere aber mit einer grösseren Menge concentrirter Salpetersäure (sei es mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure), dann wird Kakotelin gebildet und dabei tritt Methylnitrit, Oxalsäure und Kohlensäure — letztere in grosser Menge — auf. — Auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure allein wird aus dem Dinitrobrucin Kakotelin, unter Entwickelung von Gasen (rothen Dämpfen), erzeugt, aber diese Kakotelinbildung ist, wie begreiflich, keine glatte, es entsteht

daneben in nicht unbedeutender Menge noch ein anderer, harzartiger, braunrother Körper, den wir jedoch nicht weiter untersucht haben.

Was die Reduktion des Dinitrobrucins anbetrifft, so gelingt dieselbe, wie schon oben erwähnt, mit den verschiedensten Mitteln im Allgemeinen leicht; man erhält wenigstens beim Erwärmen rasch vollkommen farblose oder nur noch hellgelb gefärbte Flüssigkeiten; fällt man aber z. B. nach der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung mit Schwefelwasserstoff das Zink aus, so tritt beim Eindunsten der filtrirten Lösung, ehe noch aller Schwefelwasserstoff entfernt ist, immer mehr zunehmende Bräunung ein. Auch Versuche, durch fortwährendes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas während des Eindunstens der Lösung die Oxydation hintan zu halten, waren nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, und ebensowenig gelang es, durch direktes Behandeln der reducirten Eisessiglösung mit Acetylchlorid ein beständigeres Acetylderivat der vermutheten Aminverbindung zu erhalten. — Durch wässrige oder alkoholische Schwefelammoniumlösung tritt sofort Entfärbung ein und es fällt dabei, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung des Dinitrobrucins angewendet hatte, ein voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag aus, sobald aber das Reaktionsgefäss nur einige Zeit offen stehen bleibt, färbt sich die obere Schicht der Lösung prachtvoll dunkel blau und schon bei gelindem Durchschütteln des Kolbeninhalts mit Luft dehnt sich diese Färbung auch auf den Niederschlag aus; versucht man dann die blaugewordene Ausscheidung durch Filtriren zu gewinnen, so erfolgen rasch eine ganze Reihe Farbenänderungen und man erhält schliesslich auf dem Filter eine schmutzigbraune, zusammengeballte, harzartige Masse, die von jeder weiteren Untersuchung abschreckt. — Nachdem wir uns endlich durch eine grosse Anzahl vergeblicher Versuche überzeugt hatten, dass auch nach Entfärben mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür kein beständiges Reduktionsprodukt zu isoliren ist — vorübergehend scheidet sich wohl beim Arbeiten in concentrirten Lösungen ein farbloses oder wenig violett gefärbtes Zinndoppelsalz aus, das aber, schon wenn man es mit der Flüssigkeit auf das Filter bringt, verändert wird — beschieden wir uns, zu versuchen, ob das Vorhandensein von zwei Nitrogruppen in dem rothen Präparat durch die Limpricht'sche Zinnchlorürtitration[1]) nachgewiesen werden könnte. — Dabei zeigte sich nun das auffallende Ergebniss, dass, nachdem man eine gewogene Menge des Dinitrobrucins mit einer abgemessenen Menge der titrirten Zinnchlorürlösung reducirt hat, zur Erzeugung der Endreaktion (Jodstärkebläuung) gerade ebenso viel Jodlösung zu-

[1]) Diese Berichte XI, 85.

gesetzt werden muss, als der ganzen angewandten Zinnchlorürlösung entspricht, so dass es also diesem Endresultat nach den Anschein haben könnte, als ob gar kein Zinnchlorür durch den rothen Körper oxydirt worden wäre. — Wenn man aber die Rücktitration mit Jodlösung aufmerksam ausführt, so beobachtet man, dass bei dem Punkt des Jodzusatzes, bei welchem, der Berechnung auf Dinitrobrucin nach, gerade die Oxydation der überschüssig zugesetzten Zinnchlorürmenge durch die Jodlösung beendet sein, also auf Zusatz des folgenden Tropfens der letzteren die Bläuung eintreten müsste, statt deren eine Veränderung der hellgelben Farbe der Lösung in roth erfolgt und die rothe Farbe mit jedem weitern Tropfen Jodlösung immer intensiver wird! — Mit dieser Beobachtung aber ist der Schlüssel für die Erklärung des ganzen Vorgangs gefunden. Offenbar ist das, aus dem Dinitrobrucin entstandene Reduktionsprodukt so leicht oxydirbar, dass es bei der Rücktitration mit Jod, nachdem alles Zinnchlorür oxydirt ist, die weiter hinzukommenden Jodmengen zunächst für sich zu seiner Oxydation in Anspruch nimmt, eher als es die Bildung von Jodstärke gestattet. Zu dieser Oxydation des Reduktionsproduktes ist aber, wie unsere Versuche lehren, gerade so viel Sauerstoff nöthig, als bei der Reduktion des Dinitrobrucins von dem Zinnchlorür aufgenommen ist und daher kommt es, dass, bis Bläuung eintreten kann, auch gerade so viel Jod weiter verbraucht wird, als zur Oxydation dieser Zinnchlorürmenge nöthig gewesen wäre. — Natürlich ist die bei dieser Oxydation des Reduktionsproduktes entstehende Substanz von dem Dinitrobrucin total verschieden und es ist immerhin merkwürdig, dass zu ihrer Erzeugung gerade wieder die nämliche Sauerstoffmenge, welche das Zinnchlorür bei der Reduktion aufnahm, erfordert wird! Bei einer, im Uebrigen ganz analog verlaufenden Reaktion mit einem von mir und Hrn. Glassner aus dem Strychnin erhaltenen Nitroprodukt ist das letztere nicht der Fall, da wird nur $\frac{1}{3}$ der dem zur Reduktion verbrauchten Zinnchlorür entsprechenden Jodmenge zur Oxydation des Reduktionsproduktes verbraucht und dann tritt Jodstärkebildung ein. (S. d. folg. Abh.)

Uebrigens haben wir die Richtigkeit dieser Erklärung auch direkt experimentell nachweisen können. Setzt man nämlich einer gewogenen Menge Dinitrobrucin die für die Reduktion zweier Nitrogruppen genau berechnete Menge Zinnchlorür zu, so ist in der That kein Zinnchlorür mehr in der Lösung vorhanden; es fällt durch Schwefelwasserstoff nur rein gelbes Zinnsulfid aus, während, wenn man auch nur einen kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür zugefügt hat, dieses an dem beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs zuerst sich ausscheidenden braunen Niederschlag

von Zinnsulfür deutlich und sicher zu erkennen ist. — Durch Combination mit dieser letzteren Reaktion ist man nun auch im Stande die schöne Limpricht'sche Titrationsmethode auch noch für solche Fälle anwendbar zu machen, in welchen — wie in dem hier beschriebenen — in Folge der leichten Oxydirbarkeit des Reduktionsproduktes durch Jod, die Jodstärkebildung nicht als Indicator zum Erkennen des Endes der Titration benutzt werden kann. Während des Zurücktitrirens des überschüssigen Zinnchlorürs mit der Jodlösung prüft man von Zeit zu Zeit herausgenommene Flüssigkeitsproben mit Schwefelwasserstoff und fährt mit dem Zusatz der Jodlösung so lange fort, bis in der Probe ein rein gelber Niederschlag von Zinnsulfid entsteht. Man kann dann sogar durch Weitertitriren über diesen Punkt hinaus bis zum Eintreten der Jodstärkereaktion auch noch bestimmen, wie weit die Oxydirbarkeit des Reduktionsproduktes durch Jod geht. — Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass man, um ganz genaue Bestimmungen zu erzielen, nicht mit einem Versuch auskommt, sondern, wie überhaupt bei ähnlichen Methoden, das Resultat einer ersten Titration einer zweiten zu Grunde legen muss; aber dann erhält man auch leicht ganz befriedigende Resultate. So haben wir z. B. für unser Dinitrobrucin, für dessen Formel sich 19.0 pCt. NO_2 berechnen, in zwei derartig combinirten Bestimmungen: 1) 21.0 pCt., 2) 18.6 pCt. NO_2 gefunden.

Nachdem wir diese Beobachtungen über die Reduktion des Dinitrobrucins gemacht hatten, haben wir natürlich unsere Untersuchungen auf das, dem Dinitrobrucin so nahe stehende, Kakotelin ausgedehnt, und dabei gefunden, dass die von Hrn. Lüdo[1]) und Hrn. Röhre[2]) schon früher beschriebenen violetten Verbindungen, welche durch die verschiedensten Reduktionsmittel aus dem Kakotelin entstehen, in der That — wie ich gleich, als Hr. Röhre in meinem Laboratorium seine früheren Versuche wiederholte, vermuthete — nur intermediäre Reduktionsprodukte sind, die nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden können. Behandelt man Kakotelin mit der nöthigen Menge Reduktionsmittel in der Wärme, so geht die Reduktion über die violetten Verbindungen hinaus zur Bildung farbloser oder schwachgelber Lösungen. Wir haben namentlich die Einwirkung von Zinnchlorür näher studirt: Uebergiesst man feingepulvertes Kakotelin mit concentrirter Zinnchlorürlösung und schüttelt einige Zeit tüchtig um, so entsteht zunächst ein violett-weisser Niederschlag, der sich, wenn die nöthige Menge Zinnchlorür und freie Salzsäure vorhanden ist, bei einigem Erhitzen unter vollständigem Ver-

[1]) Diese Berichte XI, 517.
[2]) Diese Berichte XI, 74.

schwinden der violetten Färbung zu einer farblosen Lösung auflöst; beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelblich weissgefärbtes Zinndoppelsalz einer, voraussichtlich durch die Reduktion neu entstandenen, Base, welches jedoch als solches zu leicht veränderlich ist, als dass es unzersetzt für die analytische Untersuchung geeignet werden könnte; zersetzt man es direkt nach dem schnellen Abfiltriren mit Schwefelwasserstoff, so erhält man nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns die nur wenig gefärbte Lösung eines salzsauren Salzes, aus dem sich allerdings durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak die neue Base abscheiden lässt; diese scheint in Wasser sehr leicht löslich, färbt sich in fester Form als Niederschlag sowohl, wie auch in Lösung an der Luft intensivblau, verändert aber auch diese Farbe sehr bald wieder und ist überhaupt so leicht zersetzlich, dass sich eine Isolirung derselben in einem für die Analyse brauchbaren Zustand bis jetzt nicht bewerkstelligen liess: Auch das Platindoppelsalz, das noch am ersten als schön gelbes, beständig erscheinendes Pulver Vertrauen erwecken zu können schien, ergab bei den Analysen so sehr von einander abweichende Resultate, dass wir dieselben überhaupt anzuführen unterlassen. Immerhin sind aber diese Reduktionsprodukte des Kakotelins entschieden beständiger, als die oben beschriebenen Derivate des Dinitrobrucins und ich möchte die Hoffnung noch nicht aufgeben, bei einer Wiederholung der Untersuchung in umfassenderem Massstabe doch noch zum Ziele zu gelangen.

Bei der quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen nach der Limpricht'schen Methode zeigt das Kakotelin genau das gleiche Verhalten, wie das Dinitrobrucin: Nach dem Entfärben der Kakotelinlösung mit Zinnchlorür braucht man, um die Jodstärkebläuung zu erhalten, genau die gleiche Menge Jodlösung, als zur Oxydation der angewandten Zinnchlorürmenge für sich nöthig sein würde: das Reduktionsprodukt des Kakotelins nimmt also auch bei seiner Oxydation wieder gerade so viel Sauerstoff auf, als bei der Reduktion seiner Nitrogruppen von dem Zinnchlorür aufgenommen wird; dass aber auch im Kakotelin wirklich 2 Nitrogruppen enthalten sind und dass diese beim Entfärben durch Zinnchlorür genau die entsprechenden Mengen des letzteren oxydiren, das konnten wir auch wieder durch unsere modificirte Bestimmungsmethode mittelst Schwefelwasserstoff nachweisen — die von Strecker aufgestellte Formel des Kakotelins als Dinitroverbindung: $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5$, lässt die beiden (NO_2)-Gruppen als 19.9 pCt. ausmachend berechnen: Wir fanden in 3 Versuchen: 18.9, 21.0, 21.4 pCt. NO_2, ebenso haben wir verschiedentlich constatirt, dass, wenn die genau abgemessene Menge Zinnchlorür, welche zur Reduktion einer gewogenen Menge Kakotelin für die Reduktion der 2 Nitrogruppen sich als nöthig berechnet

mit dem letzteren zur Umsetzung gebracht war, alles Zinnchlorür oxydirt war, während bei Zusatz eines kleinen Ueberschusses dieses Reagenzes dasselbe nach der Reaktion noch deutlich durch die Bildung des braunen Zinnsulfürs auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte.

In Betreff der von Sonnenschein[1]) herrührenden Angabe, dass beim Behandeln des Brucins mit verdünnter Salpetersäure Strychnin gebildet werde, müssen wir die dem widersprechenden Beobachtungen Cownleys[2]) und Shenstones[3]) bestätigen. Wir konnten aus reinem Brucin nicht die geringste Spur von Strychnin erhalten, und wenn die Bildung des letzteren auch wirklich nur in äusserst geringer Menge stattfände, so hätten uns doch auch diese bei den grossen Quantitäten Brucin, die wir verarbeitet haben, nicht wohl entgehen können.

Gegen Chromsäure ist das Brucin, wenn nicht eine stärkere Säure zugegen ist, ganz ungemein beständig: Eine Lösung der beiden Körper in Eisessig kann man stundenlang kochen, ohne dass eine nachweisbare Oxydation erfolgte: wässrige Chromsäurelösung wirkt auch im eingeschmolzenen Rohr beim Erhitzen auf 150° C. nicht oxydirend ein, ebensowenig überträgt sich die oxydirende Wirkung der Chromsäure auf die Base, wenn man die Reaktion in alkoholischer Lösung auszuführen sucht: Es wird in diesem Fall nur der Alkohol oxydirt und man erhält — wie auch bei den erst genannten Reaktionen — nur chromsaures Brucin, das sich in der Regel schön krystallisirt, in Form von gelben, seideglänzenden Nadeln ausscheidet.

Die Halogenalkylverbindungen des Brucins werden beim Kochen mit Kalilauge verhältnissmässig leicht zersetzt, allein es gelingt nicht auf diesem Wege, wie bei den Chinaalkaloïden, zu einem einfachen, substituirten Derivat zu gelangen. Kocht man z. B. Jodmethylbrucin (die entwässerte Verbindung schmilzt bei 290° C. unter vollkommner Zersetzung und Ausdehnung auf das 20—30fache Volum) mit dem doppelten Gewicht Kali und der 7—8fachen Menge Wasser, so ist schon nach kurzer Zeit die Umsetzung beendet und es schwimmt ein gelbes Oel auf der Lauge, das beim Erkalten zu einem brüchigen, braunen Harz erstarrt: dabei tritt während des Kochens der Geruch nach flüchtigen Basen (Trimethylamin?) auf, doch gelang es uns nicht, derartige Produkte in zur Untersuchung genügenden Mengen zu erhalten. Das durch Waschen mit Wasser vom anhängenden Kali u. s. w. befreite Harz ist in Aether, Chloro-

---

[1]) Diese Berichte VIII, 212.
[2]) Jahresberichte, 1876, 828.
[3]) Jahresberichte, 1878, 912.

form, Benzol u. s. w. unlöslich, in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol, wie in verdünnten Säuren sehr leicht löslich; die Lösungen in Säuren wurden durch Ammoniak gefällt, aber immer, auch beim Eindunsten der alkoholischen Lösung, erhält man nur wieder ein vollkommen unkrystallinisches Produkt. Die salzsaure Lösung haben wir mit Platinchlorid fraktionirt gefällt und von den einzelnen Fraktionen den Platingehalt bestimmt: die dabei erhaltenen Zahlen: Pt = 30.4, 28.7, 38.9, 17.7, 28.4 pCt., lehrten uns, dass von einem einheitlichen Produkt der Reaktion keine Rede sein kann, und bei der Unhandlichkeit des harzigen Gemenges haben wir daher die weitere Untersuchung vor der Hand sistirt.

Schliesslich möchten wir noch in Betreff des Schmelzpunktes des Brucins, über den wir in den Lehrbüchern Nichts angegeben finden, anführen, dass die bei 105° C. entwässerte Base bei 178° C. (uncorr.) zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt.

Freiburg, im März 1881.

---

150. Ad. Claus u. R. Glassner: Zur Kenntniss des Strychnins

(Eingegangen am 30. März.)

Während in den Lehrbüchern die Formel des Strychnins allgemein als $C_{21}H_{22}N_2O_2$ angegeben wird, liegen auch verschiedene ältere Angaben vor, namentlich von Schützenberger (Journ. pr. Chem. 75, 123), wonach die Zusammensetzung dieser Base keine constante, sondern nach C_{20}... und C_{22}... variirende sein soll. Besonders stimmen von Gerhard mitgetheilte Analysen (Gerhard, Lehrb. der org. Chem. IV, 175) des Chloroplatinats genau auf die Formel: $(C_{22}H_{22}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ (vergl. Schützenberger, l. c. 123). — Wir erhielten bei den unten näher beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Strychnin Resultate, welche für die von uns benutzte Base entschieden auf die Formel mit 22 Atomen Kohlenstoff führten und uns veranlassten, diese Frage zunächst etwas näher in Betracht zu ziehen. — Wir hatten zu unseren Versuchen ein salpetersaures Salz aus der hiesigen Franck'schen Apotheke, dessen Ursprung leider nicht weiter zu verfolgen war, benutzt. — Die daraus abgeschiedene Base, von der ich übrigens noch eine zu weiteren Prüfungen genügende Menge in Händen habe, schmilzt constant und ohne Zersetzung bei 284° C. (leider finden sich nirgends Angaben über den Schmelzpunkt der früher untersuchten Basen!) und ergab bei den Analysen folgende Zahlen:

	Gefunden			
	I	II	III	
C	75.34	75.95	—	pCt.
H	6.60	6.59	6.66	-

Die Formel C_{21}... verlangt: C = 75.44 pCt.
H = 6.59 -
die Formel C_{22}... verlangt: C = 76.30 -
H = 6.36 -

Stickstoffbestimmungen wurden vor der Hand unterlassen, da sie ja bei den geringen Differenzen in den Procentgehalten beider Formeln (8.09 pCt. und 8.3 pCt. N) doch kein ausschlaggebendes Resultat versprechen konnten. — Bei den Analysen der aus unserm Strychnin dargestellten Platindoppelsalze erhielten wir: 17.75 pCt. und 17.95 pCt. Pt, während die Formel mit C_{21}... 18.24 pCt., die mit C_{22}... 17.84 pCt. Pt verlangt; und da unsere Bestimmungen im, durch 2 Asbestpfropfen verschlossenen Röhrchen ausgeführt wurden, also ein Verlust bei der Platinbestimmung ausgeschlossen war, so weisen auch diese Zahlen evident auf die letztere Formel mit C_{22} hin. Demgegenüber haben vorläufige Analysen, die mit aus anderer Quelle stammendem Strychnin ausgeführt wurden, Zahlen finden lassen, die ebenso entschieden für dieses Präparat die Formel C_{21}... ergeben, so dass wir kaum mehr einen Zweifel daran haben können, dass wenigstens innerhalb dieser beiden Kohlenstoffgehalte in der That die Zusammensetzung des Strychnins variiren kann. — Bei dem besonderen Interesse, welches diese Frage deshalb für mich hat, weil ich jüngst ähnliche Verhältnisse für die Zusammensetzung des Cinchonidins (diese Berichte XIII, 2187) beobachtet habe, werde ich Strychninpräparate des verschiedensten Ursprungs in diesem Sinne eingehender untersuchen lassen. — An und für sich übrigens kann es gar nicht so wunderbar erscheinen, dass die Natur sich bei der Bildung derartiger, so kohlenstoffreicher Verbindungen je nach Umständen einmal eine kleine Abwechslung im Kohlenstoffgehalt zu Schulden kommen lässt, ohne dass damit gerade eine prägnante Verschiedenheit in den Eigenschaften verknüpft zu sein braucht, da eine solche Zusammensetzungsdifferenz für die ganze Constitution des betreffenden Körpers ja vollkommen unwesentlich sein kann. —

Nach den Angaben von Schützenberger (Journ. pr. Chem. 75, 122) entstehen beim Behandeln von Strychninsalzen mit salpetrigsaurem Kali 2 neue Basen, eine gelbe und eine rothe, die ihrer Zusammensetzung nach als Oxystrychnine anzusprechen sein sollen. — Wir haben Verbindungen von dieser Zusammensetzung nicht erhalten können, sondern Körper erhalten, die allerdings in ihren Eigenschaften, wie auch in ihrem Kohlenstoffgehalt mit den Angaben Schützenberger's übereinstimmen, aber einen ganz andern Stickstoffgehalt führen und sich evident als Nitroderivate charakterisiren. Dieselben Verbindungen entstehen, wenn man kochende, alkoholische Strychninlösungen mit dem, aus arseniger

Säure und Salpetersäure bereiteten, sogenannten Salpetrigsäuregas behandelt, oder eine alkoholische Lösung von Strychnin, oder noch besser von Strychninnitrat mit nicht zu viel concentrirter Salpetersäure kocht. Das unter diesen Umständen entstehende Produkt ist: Salpetersaures Dinitrostrychnin, das sich je nach den Concentrationsverhältnissen entweder schon direkt beim Erkalten der alkoholischen Lösungen oder auch erst nach dem Verdampfen eines Theils der Lösung als gelbes Pulver aus den braunen Flüssigkeiten abscheidet. Salpeteräther wirkt auch bei längerm Kochen auf eine alkoholische Strychninlösung nicht ein! —

Das salpetersaure Dinitrostrychnin, $C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2 . HNO_3$, ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in heissem Aceton, aus dem man es noch am deutlichsten krystrallisirt, in Form von warzenförmigen Aggregaten erhält; in Wasser, auch in kochendem ist es nur sehr wenig löslich, in Aether, Chloroform u. s. w. so gut wie unlöslich. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2 . HNO_3$
C	53.04	—	52.90 pCt.
H	4.86	—	4.20 -
N	12.95	13.02	14.00 -

Dass der Stickstoff in beiden Analysen etwas zu niedrig gefunden ist, rührt daher, dass das Salz beim wiederholten Reinigen mit Alkohol etwas Säure abgegeben hat. —

Durch Fällen des salpetersauren Salzes mit Ammoniak erhält man: das Dinitrostrychnin, das sich zunächst in Form eines gelben Pulvers ausscheidet, sich aber beim Schütteln zu leichtfiltrirbaren Klumpen zusammenballt. Die Base krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, am Licht dunkler werdenden, meist an einander gelagerten Blättchen, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Reinigen bei 226° C. gefunden wurde. — Die Verbindung ist nicht sehr leicht vollkommen rein zu erhalten, weil bei Gegenwart von auch nur wenig Wasser die Salpetersäure eine tiefer gehende Zersetzung bewirkt, in Folge deren eine andere, weiter unten zu beschreibende, dem Dinitrostrychnin sehr ähnliche Verbindung entsteht, die wohl kaum vom Dinitrostrychnin getrennt werden kann. — Bei den Analysen wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$
C	60.26	60.10	59.87	60.55 pCt.
H	6.12	6.72	—	4.6 -
N	11.77	11.79	12.21	12.8 -

Ein Präparat einer anderen Darstellung, welches wahrscheinlich etwas mehr von dem verunreinigenden Produkt der tiefergehenden Salpetersäureeinwirkung enthielt, liess finden:

C = 59.04 pCt.; H = 5.34 pCt.

und C = 59.12 - ; H = 5.60 -

Das Dinitrostrychnin ist in Wasser, wie in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. so gut wie unlöslich; die alkoholische Lösung lässt auf Zusatz von Platinchlorid und wenig Salzsäure ein schön gelbes Doppelsalz fallen, das aber im feuchten Zustand leicht zersetzlich ist und beim Erhitzen unter Explosion verpufft. — Zwei vorläufige Platinbestimmungen ergaben: 14.6 und 16.4 pCt. Pt, während die Formel $(C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$: 15.4 pCt. Pt verlangt.

Diese Analysen sollen wiederholt werden; und ebenso muss ich uns auch die genauere Untersuchung der Reduktionsprodukte, die verhältnissmässig leicht durch die verschiedensten Reduktionsmittel erzeugt, aber ihrer ungemein leichten Oxydirbarkeit wegen sehr schwer isolirt werden können, gleichwie die Titration der Nitrogruppen vorbehalten. — Nach unseren jüngsten Erfahrungen erhält man die Verbindung am sichersten rein, wenn man unter Ausschluss einer jeden Spur Wasser auf die absolut alkoholische Lösung von Strychninnitrat vollständig trockne, sogenannte salpetrige Säure einwirken lässt und dann die etwas eingeengte Lösung mit Ammoniak fällt. —

Die Angaben von Nicholson und Abel (Ann. Chem. Pharm. 71, 90), welche zuerst erwähnt haben, dass beim Kochen von Strychninnitrat mit Salpetersäure „das salpetersaure Salz einer Nitrobasis“ entsteht, müssen nach diesen Beobachtungen also dahin präcisirt werden, dass dieses nur beim Ausführen der Reaktion in möglichst wasserfreier, alkoholischer Lösung zutrifft! Lässt man dagegen die Einwirkung der Salpetersäure auf salpetersaures Strychnin in wässriger Flüssigkeit vor sich gehen, so verläuft die Reaktion, wie schon oben erwähnt ist, anders, sie greift tiefer ein. Es entwickelt sich Kohlensäure und man erhält ein anderes, dem Dinitrostrychnin äusserlich sehr ähnliches Nitroderivat, welches aber nicht mehr so basischer Natur ist, dass es als salpetersaures Salz erhalten würde, sondern aus der salpetersauren Lösung für sich ausfällt, und welches andererseits nicht mehr den ganzen Kohlenstoffkern des Strychnins enthält. — Für die Ableitung der Zusammensetzung dieser neuen Verbindung haben wir zunächst die Menge Kohlensäure quantitativ bestimmt, welche bei ihrer Bildung entwickelt wird. Diese Versuche haben auf das schlagendste bewiesen, dass gerade 1 Atom Kohlenstoff aus dem Molekül des Strychnins als Kohlensäure abgespalten wird.

1) Aus 1.804 g Strychninnitrat = 1.5258 g Strychnin entwickelten sich 0.1955 g CO_2 = 0.054409 g C = 3.56 pCt. des Strychnins, oder auf das Molekül Strychnin berechnet, ergiebt sich als Atomsumme des abgespaltenen C 12.33 = 1 Atom.
2) Aus 1.4685 g Strychninnitrat = 1.2423 g Strychnin wurden erhalten 0.1604 g CO_2 = 0.0437 g C = 3.51 pCt., oder Atomzahl für C = 12.17 = 1 Atom.
3) 1.490 g Nitrat = 1.2849 g Strychnin lieferten 0.170 g CO_2 = 0.04636 g C = 3.60 pCt. C — oder Atomsumme für den ausgeschiedenen C = 12.41 = 1 Atom. —

Es verbleiben demnach dem Molekül der neuen Verbindung — ich schlage für dieselbe, da ihre Entstehung wenigstens in gewissem Sinn der Entstehung des Kakotelins aus Brucin analog ist, den Namen Kakostrychnin vor — 21 Atome Kohlenstoff, ausserdem sind, wie weiter unten gezeigt werden wird, 3 Nitrogruppen und 2 Sauerstoffatome hinzugetreten. In Betreff des Wasserstoffgehaltes dagegen lassen sich weniger sichere Aufstellungen machen; die im folgenden mitgetheilten Analysen stimmen am besten auf die Annahme, dass der ganze Wasserstoffgehalt des Strychnins im Molekül erhalten geblieben ist; danach ergäbe sich also die Formel: $C_{21}H_{22}(NO_2)_3N_2O_4$:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet
C	50.31	49.94	—	50.01 pCt.
H	4.69	4.67	4.73	4.38 -
N	14.32	14.26	13.87	15.94 -

Die Formel $C_{21}H_{19}(NO_2)_3N_2O_4$ würde verlangen: C = 50.2 pCt.
H = 3.7 -
N = 14.0 -

Das Kakostrychnin ist in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter löslich in heissen Säuren. Am besten krystallisirt erhält man es aus kochender Salpetersäure, und zwar aus verdünnter in goldgelben, concentrisch gruppirten, massiven Nadeln, aus concentrirter in ebenso prachtvoll gelben, hexagonalen Tafeln — die Krystalle lösen sich in alkoholischer Kalilösung mit violetter, in wässriger Kalilauge mit rother Farbe — durch Zinnchlorür, wie durch Essigsäure und Zink u. s. w. werden sie beim Kochen zu vollkommen farblosen Flüssigkeiten gelöst, die aber an der Luft durch Oxydation ungemein schnell sich roth färben, so dass es kaum möglich scheint, die dabei entstehenden Reduktionsprodukte zu isoliren. Auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen die Krystalle, ohne vorher zu schmelzen. Ihre, allerdings nur äusserst verdünnt herstellbare, wässrige Lösung reagirt vollkommen neutral. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von etwas Salzsäure und Platinchlorid einen

schön gelben Niederschlag eines Chloroplatinats, das, bis 180° C. erhitzt, Nichts an Gewicht verliert, und beim Erhitzen auf höhere Temperatur lebhaft verpufft. Die Analyse dieses Platindoppelsalzes ergab: 13.75 pCt. Pt; mit Zugrundelegung der oben gegebenen Formeln berechnen sich dafür: 13.8—13.9 pCt. Pt.

Endlich haben wir zur definitiven Feststellung des Charakters der Verbindung als Nitrokörper die Titration der Nitrogruppen ausgeführt. Als wir hierzu bei den ersten Versuchen nach der Limpricht'schen Methode (diese Berichte XI, 35) verfuhren, ergab sich, nach der Rücktitration mit Jodlösung bis zum Eintritt der Jodstärkebläuung, für die Reduktion einer gewogenen Menge Kakostrychnin eine solche Menge Zinnchlorür verbraucht, wie sie, auf die Formel: $C_{21}H_{22}N_5O_{10}$ berechnet, genau 2 Nitrogruppen entspricht. Unsere, mit den, in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten, Beobachtungen über die Reduktion des Dinitrobrucins gleichzeitig gemachten Studien zeigten uns bald, dass die bei den Rücktitrationen mit Jodlösung zur Hervorrufung der Jodstärkereaktion verbrauchten Jodmengen nicht nur zur Oxydation von **unverändertem** Zinnchlorür verbraucht waren, sondern **dass genau ein Dritttheil** derselben für Oxydation des, aus dem Kakostrychnin entstandenen, Reduktionsproduktes in Anspruch genommen sind, so dass also, wenn man von der, zur Titration bis zur eintretenden Blaufärbung nöthigen Menge Jodlösung, **nur 2 Dritttheile** der reducirten Flüssigkeit zugesetzt hat, **in dieser kein Zinnchlorür mehr durch Schwefelwasserstoff nachweisbar ist.** Und ebenso haben wir durch eine Reihe von Versuchen constatirt, dass, nachdem gewogene Mengen Kakostrychnin mit den, 3 Nitrogruppen entsprechenden, Mengen von Zinnchlorür einige Zeit erwärmt worden sind, einerseits weder unreducirte Nitroverbindung, noch andererseits unoxydirtes Zinnchlorür vorhanden ist, während bei Zusatz des geringsten Ueberschusses von der letztern Verbindung **deutlich** Zinnsulfürreaktion durch Schwefelwasserstoff erhalten wird. — Danach dürfte wohl an der Richtigkeit unserer Auffassung des Kakostrychnins als Trinitroverbindung ebenso wenig mehr ein Zweifel gerechtfertigt erscheinen, wie an der Ableitung, dass in dem Molekül des, aus unserem Strychnin erhaltenen, Präparates 21 Atome Kohlenstoff enthalten sind! — Natürlich sollen nun die gleichen Versuche mit Strychnin von der gewöhnlichen Formel: $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ausgeführt werden, aus dem ein entsprechendes Kakostrychnin mit 20 Atomen Kohlenstoff zu erhoffen ist.

Freiburg, 28. März 1881.

151. Clemens Zimmermann: Zur Anwendung des Kaliumpermanganats in der Maassanalyse.

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. März.)

Im Jahre 1861 veröffentlichten [1]) Löwenthal und Lenssen interessante Beobachtungen über den Einfluss der Chlorwasserstoffsäure auf die Titration eisenoxydulhaltiger Flüssigkeiten mittelst Kaliumpermanganatlösung. Sie hatten gefunden, dass sich hierbei unter allen Umständen, auch bei grofser Verdünnung, Chlor als Produkt der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Uebermangansäure bildet und dass demgemäss auch die so erhaltenen Resultate mehr oder minder erheblich von denen abweichen, welche bei der Titration schwefelsäurehaltiger Lösungen erzielt werden. Fresenius [2]) bestätigte die Angaben obiger Autoren und empfahl, wie sie, Eisenoxydulsalze, wenn irgend möglich, in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu titriren, andernfalls liessen sich dadurch brauchbare Resultate erhalten, dass man die das Eisen als Oxydul enthaltende Flüssigkeit auf $\frac{1}{4}$ Liter bringt, zu einer grösseren Menge angesäuerten Wassers 50 ccm derselben setzt, titrirt, wieder 5 ccm zugiebt, nochmals titrirt und die bei der zweiten, dritten und vierten, oder mindestens bei der dritten und vierten Portion zu erhaltenden constanten Zahlen als die richtigen betrachtet. Später schlug Finkener [3]) vor, der zu titrirenden Eisenchlorürlösung Flusssäure und Kaliumsulfat zuzusetzen, wodurch der nachtheilige Einfluss der Chlorwasserstoffsäure völlig beseitigt und scharfe Resultate gewonnen werden sollten; allein Follenius [4]) wies die Nutzlosigkeit dieses Zusatzes nach.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Uransuboxydule, wobei sich mir dieser Missstand der Margueritte'schen Methode sehr stark geltend machte, wurde ich zu einer Modifikation der letzteren veranlasst, welche gestattet, selbst stark chlorwasserstoffsäurehaltige Flüssigkeiten sofort nach der Reduktion der Metalloxydsalze mit Permanganatlösung zu titriren, und absolut genaue Resultate liefert.

Beschreibung des Verfahrens.

Setzt man einer Eisenchlorürlösung, die völlig frei von Schwefelsäure ist, ein Manganosalz, Manganosulfat oder Manganochlorid zu und titrirt dieselbe mit Permanganat, so macht sich nicht der geringste

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 329.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 361.
[3]) Rose-Finkener, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., II, S. 927.
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 177.

Geruch nach Chlor bemerkbar und die zur Oxydation gebrauchte Anzahl Cubikcentimeter Titerflüssigkeit entspricht völlig der berechneten Menge. Ich ziehe Manganosulfat dem Chlorid vor, da letzteres bei Gegenwart grösserer Mengen freier Salzsäure eine geringere Wirkung zeigt und deshalb einen bedeutenderen Zusatz verlangt als ersteres; ausserdem tritt bei Anwendung des Sulfats, falls man grössere Eisenmengen zu titriren hat, die gelbe, das Erkennen der Endreaktion etwas beeinträchtigende Farbe des gebildeten Ferrichlorids in Folge von Umsetzung nicht störend auf.

Die Manganosulfatlösung wird erhalten durch Auflösen von 100 g Salz in Wasser und Verdünnen der Flüssigkeit auf circa 500 ccm. 20 ccm dieser Lösung sind hinreichend, selbst bei Gegenwart von 50 ccm freier Chlorwasserstoffsäure (1.12 spec. Gew.), die Titration einer Eisenoxydullösung mittelst Kaliumpermanganat absolut genau zu machen. Letzteres wird langsam und unter stetem Umrühren oder Schütteln der zu titrirenden Flüssigkeit zugesetzt.

Diese Modification der Margueritte'schen Methode vereinfacht besonders die Analyse der Eisenerze, welche bisher mit Chlorwasserstoffsäure zur Lösung gebracht und dann zur Entfernung derselben wieder mit Schwefelsäure behandelt wurden, vorausgesetzt, dass es sich um genaue Resultate handelt. Man hat jetzt lediglich das Erz nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure mit Zink zu reduciren, Manganosalzlösung zuzusetzen und mit Permanganat zu titriren.

Ich behalte mir vor, an anderer Stelle den theoretisch höchst interessanten Einfluss der Manganosalze bei der Titration salzsäurehaltiger Flüssigkeiten zu besprechen, theile jedoch hier mit, dass Lösungen von Nickel-, Kobalt-, Kupfersulfat, zu Eisenchlorürlösungen gesetzt, das Auftreten von starkem Chlorgeruch bei der Titration nicht zu verhindern im Stande sind; ein Zusatz von Zinksulfat drückt die Differenzen in den Resultaten, wie schon Kessler [1]) fand, herab, ohne jedoch eine genügende Genauigkeit herbeizuführen.

Quantitative Belege.

Die bei folgenden Analysen benutzte Kaliumpermanganatlösung entsprach pro Cubikcentimeter 0.000352 g Sauerstoff = 0.002464 g Eisen; das specifische Gewicht der Chlorwasserstoffsäure war 1.12, das der Schwefelsäure 1.23.

I. Reines Ferrosulfat wurde in Wasser gelöst und unter Anwendung folgender Verhältnisse mit Permanganat titrirt:

---

[1]) Poggend. Annal. 118, 48.

	Angewendet: Eisenlösung ccm	Schwefelsäure ccm	Chlorwasserstoffsäure ccm	Wasser ccm	Manganovitriollösung ccm	Gebraucht: Permanganatlösung ccm
1)	10	25	—	400	—	16.8
2)	-	—	10	-	—	18.0
3)	-	—	10	-	20	16.8
4)	-	—	20	-	—	18.6
5)	-	—	20	-	20	16.8
6)	-	—	40	-	20	16.8

Eine andere Ferrosulfatlösung gab folgende Zahlen:

	Angewendet: Eisenlösung ccm	SO_4H_2 ccm	HCl ccm	H_2O ccm	$MnSO_4$ ccm	$MnCl_2$ ccm	Gebraucht: Permanganatlösung ccm
1)	5	20	—	500	—	—	6.6
2)	-	—	25	-	—	—	8.0
3)	-	—	-	-	10	—	6.6
4)	-	—	-	-	—	10	6.6
5)	10 [1])	20	—	-	—	—	12.9
6)	-	—	25	-	—	—	14.4
7)	-	—	5	-	—	—	13.7
8)	-	—	5	-	10	—	12.9
9)	-	—	5	-	—	10	12.9
10)	-	20	5	-	—	—	13.4
11)	10 [1])	25	—	1000	—	—	13.4
12)	-	—	25	-	—	—	15.4
13)	-	—	-	-	5	—	13.8
14)	-	—	-	-	10	—	13.4
15)	-	—	50	-	20	—	13.4
16)	-	—	50	-	—	—	16.5
17)	-	—	75	-	40	—	13.4
18)	-	—	100	-	20	—	13.7

II. Eine Lösung von Eisenammoniakalaun wurde mittelst Zink bei An- und Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure reducirt und mit Permanganat titrirt:

	Angewendet: Eisenlösung ccm	HCl ccm	SO_4H_2 ccm	H_2O ccm	$MnSO_4$ ccm	$MnCl_2$ ccm	Gebraucht: Permanganatlösung ccm
1)	10	—	20	1000	—	—	12.5
2)	-	25	—	1000	—	—	14.5
3)	-	25	—	-	20	—	12.5
4)	-	25	—	-	—	20	12.5

[1]) Neue Lösung.

Durch die Gewichtsanalyse wurde in 10 ccm der Lösung 0.0440 g Fe_2O_3 gefunden; obige Versuche 1), 3) und 4) ergaben 0.04405 g Fe_2O_3.

III. Eine Ferrichloridlösung wurde durch Zink reducirt und mit Permanganat titrirt:

	Angewendet					Gebraucht
	Eisenlösung ccm	HCl ccm	H_2O ccm	$MnSO_4$ ccm	$MnCl_2$ ccm	Permanganatlösung ccm
1)	10	25	1000	—	—	14.9
2)	-	-	-	20	—	12.0
3)	-	-	-	—	20	12.0

In 10 ccm der Lösung wurde gewichtsanalytisch 0.0423 g Fe_2O_3 gefunden; aus 2) und 3) berechnet sich 0.04229 g Fe_2O_3.

IV. Spateisenstein wurde a) in schwefelsaurer Lösung, b) in chlorwasserstoffsaurer Lösung ohne Zusatz von Manganosulfat und c) in chlorwasserstoffsaurer Lösung unter Zusatz von 20 ccm Manganosulfat mit Permanganat titrirt:

Gefunden: a) 38.23 pCt. Eisen,
b) 39.42 - -
c) 38.28 - -

V. Magneteisenstein wurde in chlorwasserstoffsaurer Lösung a) ohne und b) nach Zusatz von 20 ccm Manganosulfat titrimetrisch bestimmt.

Gefunden: a) 23.61 pCt. Fe als Oxydul,
b) 22.22 - - - -

VI. Eisenoxyd, welches einer Gewichtsanalyse zufolge 98.9 pCt. reines Eisenoxyd enthielt, wurde in chlorwasserstoffsaurer Lösung a) ohne und b) nach Zusatz von 20 ccm Manganosulfat titrirt:

Gefunden: a) 102.6 pCt. Fe_2O_3,
b) 98.86 - -

Die Verdünnung der bei IV, V und VI zu titrirenden Flüssigkeiten geschah durch ungefähr 1 L Wasser.

Ebenso wie Eisenoxydulsalze lassen sich auch Uranoxydulsalze in chlorwasserstoffsaurer Lösung nach Zusatz von Manganosalzen auf's Genaueste titrimetrisch durch Kaliumpermanganat bestimmen. Ich werde die Resultate der zahlreichen hierüber angestellten Versuche in einer späteren Abhandlung über Uranverbindungen mittheilen.

Es sei mir schliesslich gestattet, Herrn Hermann Reisenegger für seine eifrige Unterstützung bei vorstehender Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

152. H. Klinger: Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer Mittheilung: „Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs“ [1]) findet Claus für „gewiss merkwürdig

> dass die Idee von den einzelnen Valenzen mehrwerthiger Elementaratome als a priori getrennt funktionirender Anziehungseinheiten eigentlich niemals beanstandet worden ist“

und glaubt den Grund hierfür darin erblicken zu müssen

> „dass man nicht daran dachte, die Grundlagen der Valenztheorie im Einzelnen zu kritisiren.“

Diese Kritik übt nun Claus, und wie er meint als der Erste, indem er mittheilt:

> Er könne sich nicht denken, dass z. B. in dem Molekül N_2 die beiden Stickstoffatome durch je drei getrennte Anziehungseinheiten verbunden sind, die von verschiedenen Angriffspunkten aus und in verschiedenen Richtungen wirken sollen! vielmehr könne er sich auch für ein mehrwerthiges Elementaratom die ihm angehörende chemische Anziehungskraft nicht anders vorstellen als ein a priori zusammengehöriges einheitliches Ganze,

welches sich erst bei Verbindung des Atomes mit anderen Atomen in eine wechselnde (aber begrenzte) Anzahl von Theilen spalten könne, und diese Theile wiederum seien nicht unter allen Umständen gleich gross.

Diese Ansichten über eine „ebenso unbegründete wie unnatürliche Hypothese“ denen Claus für die Auffassung chemischer Verbindungen eine ganz besondere Wichtigkeit zuschreibt, sind aber bereits — wenigstens ihrem wesentlichen Theile nach — in diesen Berichten IX, 1392 und besonders IX, 742 [2]) ausgesprochen worden und es finden sich da z. B. die folgenden Sätze:

> Von der Gleichwerthigkeit der verschiedenen Valenzen eines Atoms kann man a priori nie sprechen, wenn man nicht den physikalischen Grundsatz causa aequat effectum vernachlässigen, oder wenn man die Frage nicht dogmatisch behandeln will.
>
> Ein Atom kann nur eine Kraft besitzen, von der bald mehr, bald weniger bethätigt wird.
>
> Man scheint vergessen zu haben, dass das chemische Maass, die Kraft des Wasserstoffatomes, nur ein Pauschquantum ist, unbrauchbar für feinere Untersuchungen.

[1]) Diese Berichte XIV, 432.
[2]) Vergl. das Druckfehlerverzeichniss dieses Jahrganges.

Das, was Claus durch die Beispiele CH_4, CH_3Cl u. s. w. zu erläutern sucht, ist dort an der Formel CX_4 und bei der Besprechung der isomeren Hydroxylaminderivate NOXYZ gezeigt worden, nur, wie mir scheint, in allgemeinerer Weise.

Wenn man nun aber mit Claus eine begrenzte Theilbarkeit der chemischen Anziehungskraft eines Atoms annimmt, so führt man, meiner Ansicht nach, die erst beseitigte Hypothese präexistirender Valenz in etwas veränderter Gestalt wieder ein. Denn die Annahme: die Anziehungskraft eines Atoms könne sich in nicht mehr wie in z. B. zwei Theile spalten (um mit Claus zu reden) bedingt doch wieder Etwas, welches eine Mehrtheilung hindert. Durch jene Annahme wird das Wechseln von der Zahl der jetzt versteckteren Valenzen auch auf die Intensität jeder einzelnen ausgedehnt und dadurch die Sache dem Verständniss schwerlich näher gebracht. Es ist in der That nicht einzusehen, warum sich z. B. die Kraft eines zweiwerthigen Atomes, die in irgend welcher Einheit gleich 80 sein mag, und in 40 und 40, oder 50 und 30 spalten soll, wie Claus will, und nicht auch z. B. in 4 Theile mit je dem Werthe 20. Wodurch der, allerdings vorhandene, Schein solch begrenzter Theilbarkeit hervorgerufen werden kann, das zeigt vielleicht folgendes Beispiel:

Ein Magnet sei fähig, 10 Kilo zu tragen; er vermag also eine beliebige Anzahl von Eisenstücken zu fixiren, vorausgesetzt, das ihr Gesammtgewicht 10 Kilo nicht überschreite, und hiernach scheint die Theilbarkeit seiner Kraft eine fast unbegrenzte zu sein. Wenn nun aber nur Eisenstücke à 5 Kilo oder à 2 Kilo zur Verfügung ständen, so würde allerdings der Anschein hervorgerufen werden können, als ob die Kraft jenes Magneten höchstens in 2 oder in 5 Theilen zu wirken fähig sei und in einem ähnlichen Falle befinden wir uns vielleicht in Bezug auf die chemische Anziehungskraft der Atome.

Lässt man die in jenen früheren Mittheilungen gemachten Annahmen gelten: die Affinität sei dem Newton'schen Gesetze über Wirkung und Gegenwirkung ebenso unterworfen wie alle anderen Kräfte, und ferner: jedes Atom besitze diese Affinitätskraft in bestimmter Grösse, dieselbe komme aber nur dann voll zur Geltung, wenn die Disgregation gleich Null ist, so ergeben sich als Consequenzen einige, wie ich glaube, neue Seiten der Valenztheorie, die in Folgendem allerdings nur in lückenhaften Umrissen angedeutet werden können.

Es lassen sich dann die sogenannten einwerthigen Atome und Gruppen als eine Klasse auffassen, bei deren Gliedern der Werth der chemischen Anziehungskraft zwischen den Grenzen a und b liegt; bei den sogenannten zweiwerthigen Atomen und Gruppen ist

dann der Werth der Affinität zwischen ca. 2a und ca. 2b eingeschlossen. Oder, wie oben in Zahlen: wenn der Affinitätswerth einwerthiger Atome und Gruppen zwischen 80 und 90 liegt, so liegt vielleicht der Affinitätswerth der zweiwerthigen zwischen 160 und 170 u. s. w. Ein Atom mit z. B. der Kraft 170 vermag 2 Atome von je der Kraft 80 zu fesseln und behält noch die disponible Affinität 10 übrig; bindet es dagegen 2 Atome von je der Kraft 90, so besitzen nun diese beiden, oder besitzt eines derselben die noch disponible Affinität (vom Werthe 10), welche, wie bereits in den Berichten IX, 1394, erwähnt ist, möglicher Weise zu Molekularverbindungen Veranlassung giebt, Cohäsion und Löslichkeit bedingt, die bald saure, bald alkalische Reaktion sogenannter neutraler Salze (z. B. $PO_4 Na_3$) verursacht u. s. w.

Lässt man obige Annahmen gelten, so ist auch nicht einzusehen, warum nur die Kraft mehrwerthiger und nicht gleichfalls diejenige einwerthiger Atome der Theilung fähig sein soll; vielmehr kann man alsdann recht wohl begreifen, dass einwerthige Atome oder Gruppen X und Y sich zu X_2Y, XY_3 u. s. w. zu vereinigen vermögen und wir haben vielleicht in JCl_3, KHFH und ähnlichen Substanzen Verbindungen dieser Art vor uns; es ist dann auch die Möglichkeit gegeben, dass in einer Verbindung von z. B. der Formel C_2X_4O unter Umständen jedes X mit jedem C in Verbindung stehen und so vielleicht eine labile Modifikation zu Stande kommen könne; und es ist denkbar, dass, um noch ein Beispiel anzuführen, im Benzol jedes Kohlenstoffatom die Kraft, die ihm nach Bindung eines Wasserstoffatoms bleibt, gleichmässig auf die beiden benachbarten Kohlenstoffatome vertheile.

Vielleicht erscheinen diese Betrachtungen als sehr überflüssige, oder als viel zu weitgehende; aber ich glaube, dass man doch auf solche oder ähnliche Anschauungen wird zurückgreifen müssen, wenn sich die Zahl der „Umlagerungen“, der labilen Modifikationen und physikalischen Isomeren noch vermehrt, und wenn man den „Einfluss der Stellung und der benachbarten Moleküle“ noch genauer studirt haben wird.

---

153. C. Lorenz: Ueber Abkömmlinge des Piperonals.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCL; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Vor einiger Zeit[1]) habe ich nachgewiesen, dass die Methylenkaffeesäure und die Methylenalphabromokaffeesäure sich unschwer durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, resp. Propionsäureanhydrid auf ein Gemisch von Piperonal und Natriumacetat erhalten lassen,

[1]) Diese Berichte XIII, 756.

und gleichzeitig die diesen Säuren entsprechenden Hydrosäuren beschrieben. Bei dieser Gelegenheit habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass bei Digestion eines Gemisches aus Piperonal, Natriumacetat und dem Anhydrid der normalen Buttersäure eine Säure entstehen müsse, deren Bruttoformel mit der der Hydropiperinsäure zusammenfällt. Letztere steht zu dem Piperonal ebenfalls in sehr naher Beziehung und ist zuerst von Foster[1]), später von Fittig und Mielck[2]) untersucht worden.

Um zu ermitteln, ob auf dem angegebenen Wege eine mit der Hydropiperinsäure identische oder damit isomere Säure sich bildet, habe ich die Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf mit Natriumacetat vermischtes Piperonal näher untersucht.

Methylendioxyphenylangelicasäure.

$$C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}CH_2\right)(C_4H_6\cdots COOH).$$

Dieselbe entsteht, wenn man ein Gemenge aus 5 Theilen Piperonal, 3 Theilen Natriumacetat und 8 Theilen Buttersäureanhydrid in einem mit Kühler versehenen Kolben sechs Stunden im Sieden erhält. Die beim Erkalten zu einem braunen Krystallkuchen erstarrende Masse löst sich in heissem Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, die mit Aether ausgeschüttelt wird. Den ätherischen Auszug behandelt man mit einer Lösung von Natriumcarbonat. Durch Salzsäure wird aus letzterer die gebildete Methylendioxyphenylangelicasäure in Gestalt weisser, krystallinischer Flocken gefällt.

Die neue Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol habe ich sie zuweilen in langen, verfilzten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen war. Die Säure begann bereits bei 120° sich zusammenzuziehen, während die letzten Antheile derselben erst gegen 160° niederschmolzen.

Bei der Elementaranalyse der Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	65.46	64.98
H_{12}	12	5.45	6.41
O_4	64	29.09	—
	220	100.00	

Wie ersichtlich, stimmen dieselben nur annähernd mit den von der Theorie geforderten Werthen überein.

Das nachstehende, bei der Analyse des Silbersalzes der Säure erhaltene Resultat:

---

[1]) Foster, Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 115.
[2]) Fittig und Mielck, Ann. Chem. Pharm. CLII, 56.

Berechnet für $C_{19}H_{14}AgO_6$		Gefunden
Ag	33.03 pCt.	32.86 pCt.

lässt gleichwohl keinen Zweifel darüber, dass die neue Säure nach der eben angeführten Formel zusammengesetzt ist.

Methylendioxyphenylvalerianesäure.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird die Methylendioxyphenylangelicasäure in eine Hydrosäure verwandelt, welche ich bis jetzt noch nicht in eine für die Analyse geeignete Form habe bringen können. Diese Hydrosäure wurde stets als ein Oel von stark sauren Eigenschaften erhalten; sie kann ihrer Bildungsweise nach nicht wohl etwas anderes als die der Methylendioxyphenylangelicasäure entsprechende Methylendioxyphenylvalerian-säure sein, weshalb ich den letzteren Namen bereits in der Ueberschrift gebraucht habe.

Die Hydropiperinsäure und die Methylendioxyphenylangelicasäure sind, wie schon bemerkt, nach derselben Bruttoformel zusammengesetzt; beide sind durch Oxydation schliesslich in Piperonal resp. Piperonylsäure überzuführen; in den Molecülen beider muss daher ein Piperonylsäurerest: $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2\right)(C---)$ angenommen werden. Die beiden Verbindungen besitzen gleichwohl durchaus verschiedene Eigenschaften und sind mithin nur isomer und nicht identisch.

In der früheren Abhandlung habe ich darauf hingewiesen, dass im chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften die Piperinsäure weit mehr als die Hydropiperinsäure mit der Methylenkaffeesäure, das ist der Methylendioxyphenylacrylsäure und der Methylenalphahomokaffeesäure, das ist der Methylendioxyphenylmethacrylsäure übereinstimmt, obschon man nach den vorliegenden Untersuchungen in der Kohlenstoffseitenkette der Piperinsäure zwei doppelte Bindungen, und in den Kohlenstoffseitenketten der genannten übrigen drei Säuren in gleicher Weise nur je eine doppelte Bindung annehmen muss. Da ausserdem unter der Einwirkung von Natriumamalgam die Piperinsäure in alkalischer Lösung nur zwei, und nicht vier Wasserstoffatome addirt, erschien es mir wichtig, beide Verbindungen einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Dabei bin ich jedoch im Allgemeinen zu genau denselben Resultaten, wie Strecker [1]), Foster [2]) und Fittig [3]) gelangt, welche Forscher früher über diese Verbindungen gearbeitet haben. Den Schmelzpunkt der

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. CV, 317 und CXVIII, 280.
[2]) Foster, ibid. CXXIV, 115.
[3]) Fittig und Mielck, ibid. CLII, 25; CLXXII, 134, Fittig und Remsen, ibid. CLIX, 129.

Piperinsäure habe auch ich bei 216—217°, den der Hydropiperinsäure, welcher verschieden angegeben wird, bei 75—76° gefunden. Die nachfolgenden, bei der Elementaranalyse der Piperinsäure und der Hydropiperinsäure gefundenen Werthe zeigen von Neuem, dass über die Anzahl der in den Molecülen beider Säuren vorhandenen Wasserstoffatome Zweifel nicht wohl obwalten können.

Elementaranalyse der Piperinsäure:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	66.06	65.84
H_{10}	10	4.58	4.80
O_4	64	29.36	—
	218	100.00	

Elementaranalyse der Hydropiperinsäure:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	65.46	65.31
H_{12}	12	5.45	5.74
O_4	64	29.09	—
	220	100.00	

Mit der obigen Formel der Hydropiperinsäure stimmt auch das nachstehende bei der Analyse ihres Silbersalzes erhaltene Resultat genau überein:

	Berechnet für $C_{12}H_{11}AgO_4$	Gefunden
Ag	33.03 pCt.	33.11 pCt.

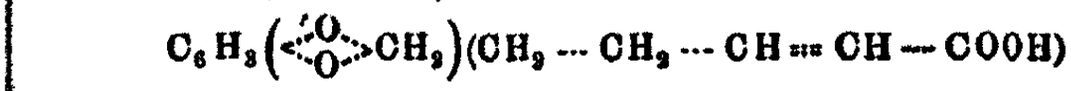
Durch die Einwirkung oxydirender Agentien ist die Piperinsäure: $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!>CH_2\right)(C_4H_4.COOH)$ nur ausserordentlich schwierig in Piperonylsäure, $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!>CH_2\right)COOH$, umzuwandeln; es bildet sich dabei aber immer Piperonal, das ist der Aldehyd der Pyperonylsäure in wechselnden Mengen. Obschon ich nun bei meinen Versuchen von sehr grossen Mengen reiner Piperinsäure ausgegangen bin, habe ich doch in keinem Falle durch eine partielle Aboxydation der Seitenkette der Piperinsäure entstandene Körper, welche als Zwischenproducte zwischen der Piperonylsäure und der Piperinsäure zu betrachten sein würden, beobachtet, während analog zusammengesetzte Verbindungen unter gleichen Bedingungen bei der Aboxydation von anderen aromatischen Körpern mit ungesättigten Seitenketten, wie Herr Tiemann mir mittheilt, im hiesigen Laboratorium stets aufgefunden worden sind. Ich brauche nur an die Bildung von Homovanillinsäure:

$$C_6H_3(OCH_3)(OH)(CH_2\cdots COOH),$$

bei der Oxydation des Eugenols: $C_6H_3(OCH_3)(OH)(CH{=}CH\cdots CH_3)$, der Ferulasäure: $C_6H_3(OCH_3)(OH)(CH{=}CH\cdots COOH)$ u. s. w. zu erinnern. Dieser Umstand, sowie die bereits betonte Anlagerung von nur zwei Wasserstoffatomen an die Piperinsäure bei der Ein-

wirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung derselben, scheinen darauf hinzudeuten, dass die Kohlenstoffatome in der Seitenkette der Piperinsäure und Hydropiperinsäure nicht, wie dies **Fittig** annimmt, in der durch die Formeln:

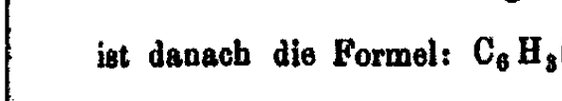




resp. 

veranschaulichten, sondern in anderer Weise angeordnet sind.

Ueber die Constitution der mit der Hydropiperinsäure isomeren Methylendioxyphenylangelicasäure, sowie die der daraus entstehenden Methylendioxyphenylvaleriansäure kann man dagegen nach der von A. **Baeyer** [1]) ausgeführten Untersuchung der Phenylangelicasäure und Phenylvaleriansäure kaum noch im Zweifel sein.

Für die von mir dargestellte Methylendioxyphenylangelicasäure ist danach die Formel:  und für die von mir beschriebene Methylendioxyphenylvaleriansäure die Formel:  anzunehmen.

Um meinerseits zur Charakterisirung der mit einander nahe verwandten vier Verbindungen: Piperinsäure, Hydropiperinsäure, Methylendioxyphenylangelicasäure und Methylendioxyphenylvaleriansäure beizutragen, habe ich das Verhalten derselben zu Reagentien in einer Tabelle zusammengestellt.

In wässrigen Lösungen der neutralen Ammoniaksalze der bezeichneten Säuren werden durch die angeführten Reagentien die umstehend verzeichneten Reactionen hervorgerufen.

Das natürliche Vorkommen von Verbindungen, welche zu dem Piperonal in naher Beziehung stehen, fordert dazu auf, die Derivate dieses Körpers genauer zu studiren, und habe ich daher auf diesen Aldehyd eine Reihe von Reactionen angewandt, welche für die Aldehyde im Allgemeinen charakteristisch sind.

Zunächst habe ich constatirt, dass beim Schütteln der alkoholischen Lösung des Piperonals mit Natriumbisulfit eine schwer lösliche, weisse Verbindung entsteht, welche durch Säuren und Alkalien unter Freiwerden von Piperonal zersetzt wird.

Mit einer durch schweflige Säure entfärbten Rosanilinlösung behandelt, giebt das Piperonal zunächst einen tiefgelben Farbstoff, der

[1]) A. **Baeyer** und **Jackson**, diese Berichte XIII, 115.

Reagentien	Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$ Schmelzpunkt 216—217°	Hydropiperinsäure, $C_{12}H_{12}O_4$, Schmelzpunkt 75—76°	Methylendioxyphenylangelicasäure, $C_{12}H_{12}O_4$, Schmelzp. nicht genau zu bestimmen	Methylendioxyphenylvaleriansäure, bei gewöhnlicher Temperatur ölig
Calciumchlorid	weisses flockiges, in der Hitze unlösliches Salz	keine Fällung	weisses, krystallinisches, in heissem Wasser lösliches Salz	weisses, in heissem Wasser schwer lösliches Salz
Bariumchlorid	weisser, krystallinischer, in heissem Wasser löslicher Niederschlag	ebenso	ebenso	ebenso
Zinksulfat	gelbes, schwerlösliches Salz	gelbes, schwerlösliches Salz	weisses, krystallinisches, in heissem Wasser schwer lösliches Salz	weisses, krystallinisches, in heissem Wasser schwer lösliches Salz
Kupfersulfat	grünlichblauer, in Wasser etwas löslicher, in Ammoniak mit blauer Farbe löslicher Niederschlag	grünes, krystallinisches, in Wasser schwerlösliches, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe lösliches Salz	grünes, käsiges, in Ammoniak mit blauer Farbe lösliches Salz	blaugrünes, krystallinisches, in Wasser schwer, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe lösliches Salz
Silbernitrat		weisses, am Lichte leicht sich schwärzendes Salz, welches sich mit Ammoniak leicht zersetzt	weisses, käsiges, beim Umkrystallisiren sich zersetzendes Salz	weisses, käsiges, beständiges, in überschüssigem Ammoniak lösliches Salz
Bleiacetat		gelblicher, krystallinischer, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag	weisser, in Essigsäure nicht löslicher Niederschlag	weisses, in Essigsäure schwer lösliches Salz
Concentrirte Schwefelsäure und die freien Säuren geben	braunrothe Lösung, beim Erhitzen tritt Verkohlung ein	kirschrothe Lösung	erst beim Erwärmen kirschrothe Lösung	kirschrothe Lösung.

in sehr kurzer Zeit durch immer dunklere Nüancen sich in einen blutrothen verwandelt [1]).

Ebenso wie der Methylaldehyd durch Schwefelwasserstoff in Sulfaldehyd umgewandelt wird, entsteht unter gleichen Bedingungen auch aus dem Piperonal ein Sulfoderivat, dessen Bildung sich durch das Auftreten des bekannten widerlichen Geruchs der Sulfaldehyde zu erkennen giebt, das sich aber von beigemengtem Schwefel nicht trennen liess und aus diesem Grunde in eine für die Analyse geeignete Form nicht gebracht werden konnte.

Condensationsproducte aus Piperonal und Ammoniak.

Erstes Condensationsproduct.

Wenn man Piperonal mit alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von etwas Blausäure digerirt, so scheiden sich gut ausgebildete schiefe Prismen aus, welche bei 213° schmelzen, in Alkohol, Aether und Eisessig unlöslich sind und sich gegen Säuren und Basen im Allgemeinen durchaus indifferent verhalten. Die Substanz ist stickstoffhaltig und nach der damit angestellten Elementaranalyse nach der Formel $C_{24}H_{18}N_2O_6$ zusammengesetzt:

	Theorie		Versuch
C_{24}	288	66.98	66.62
H_{18}	18	4.19	4.48
N_2	28	6.51	—
O_6	96	22.32	—
	430	100.00	

Sie hat sich daher aus Piperonal und Ammoniak nach der Gleichung: $3\,(C_8H_6O_3) + 2\,(H_3N) = 3\,(H_2O) + C_{24}H_{18}N_2O_6$ gebildet.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, diese Verbindung bei vollständigem Ausschluss von Blausäure, deren Betheiligung an der Reaction aus obiger Gleichung nicht ersichtlich ist, zu erhalten. Bei Abwesenheit von Blausäure bildete sich stets ein Condensations-

---

[1]) Auf die Wichtigkeit dieser von H. Schiff (Ann. Chem. Pharm. CXL, 181) aufgefundenen, von H. Caro weiter studirten Reaction hat V. Meyer (diese Berichte XIII, 2348) neuerdings wieder aufmerksam gemacht. Die Versuche des Hrn. Caro, von welchen derselbe seiner Zeit auch mich gütigst in Kenntniss gesetzt hat, haben mich bereits vor mehreren Jahren veranlasst, die fragliche Reaction etwas eingehender zu prüfen. Dabei hat sich jedoch herausgestellt, dass einerseits eine ganze Reihe von Ketonen, z. B. Aceton, Acetophenon u. s. w., in der Kälte in einer durch schweflige Säure entfärbten Rosanilinlösung ebenfalls Farbenerscheinungen, wenn auch etwas träge, hervorrufen, und dass andererseits viele Aldehyde, darunter namentlich aromatische Oxyaldehyde, die betreffende Lösung ebenso langsam wie manche Ketone färben. Die Rosanilinsulfit-Reaction ist demnach nicht ausschliesslich für Aldehyde charakteristisch und erscheint namentlich ungeeignet zur Entscheidung der Frage, ob in irgend einer Verbindung ein Aldehyd- oder ein Keton-Rest angenommen werden muss. Ferd. Tiemann.

product von etwas abweichenden Eigenschaften, welches ich in dem folgenden Abschnitte beschrieben habe.

Zweites Condensationsproduct.

Digerirt man Piperonal mit gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung mehrere Stunden in einer verschlossenen Flasche, schliesslich unter Zusatz von etwas Aether, bei 60—70°, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus, welche in Wasser und Aether unlöslich sind, von heissem Alkohole aber aufgenommen werden und sich aus verdünntem Alkohole umkrystallisiren lassen. Man erhält die Verbindung so in grossen Nadeln, welche bei 172° schmelzen. Die angestellte Elementaranalyse führte wiederum zu der Formel: $C_{24} H_{18} N_2 O_6$. Der Körper ist daher ebenfalls ein aus drei Molecülen Piperonal und zwei Molecülen Ammoniak unter Austritt von drei Molecülen Wasser entstandenes Condensationsproduct.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{24}	288	66.98	—	66.78
H_{18}	18	4.19	—	4.64
N_2	28	6.51	6.42	—
O_6	96	22.32	—	—
	430	100.00.		

Die Substanz zeigt keine deutlich ausgesprochenen basischen Eigenschaften, sie ist in Salzsäure unlöslich und wird von Eisessig beim Erwärmen unter Rückbildung von Piperonal zersetzt.

Die soeben beschriebenen beiden Condensationsproducte stehen zu dem Piperonal voraussichtlich in gleicher Beziehung, wie das Hydrobenzamid und das Amarin zu dem Benzaldehyd. Meine bisherigen Versuche lassen es jedoch unentschieden, welcher der beiden beschriebenen Körper der condensirtere oder weniger condensirte ist.

Condensationsproduct aus Anilin und Piperonal.

Wie die übrigen aromatischen Aldehyde [1]) geht auch das Piperonal mit dem Anilin eine Verbindung ein. Behufs Darstellung derselben werden gleiche Molecüle von Piperonal und Anilin erwärmt, bis das erstere anfängt, zu sublimiren. Ueberlässt man die erkaltete homogene Masse längere Zeit sich selbst oder reibt man dieselbe mit einem Glasstabe, so erstarrt sie zu gelblich weissen, strahlenförmig von einem Mittelpunkte ausgehenden Nadeln, welche am besten durch Umkrystallisation aus Ligroïn zu reinigen sind und so vollständig farblos erhalten werden. Die reine Verbindung schmilzt bei 65° und

[1]) Siehe Schiff, Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 118.

ist, wie die nachstehenden bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen zeigen, nach der Formel: $C_{14}H_{11}NO_2$ zusammengesetzt und mithin aus einem Molecül Piperonal und einem Molecül Anilin unter Austritt von einem Molecül Wasser entstanden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	74.67	74.66	—
H_{11}	11	4.89	5.21	—
N	14	6.22	—	6.02
O_2	32	14.22	—	—
	225	100.00.		

Säuren zersetzen die Verbindung unter Gelbfärbung.

Methylendioxymandelsäure.
(Methylendioxyphenylglycolsäure.)

$$C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\right)(CHOH\cdots COOH).$$

Behufs Darstellung derselben wurden 5 Theile Piperonal mit 5.3 Theilen siebenzehnprocentiger Blausäure in einer auf Druck geprüften Selterwasserflasche sechs Stunden bei 60—70° digerirt. Das entstandene ölige Cyanhydrin, welches fast nicht mehr nach Blausäure roch, befreite ich durch Waschen mit Wasser völlig von derselben und verseifte es nach Zusatz von Alkohol durch Kochen mit Salzsäure. Die dabei resultirende Lösung wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, nahezu zur Trockne verdampft und der salmiakhaltige Rückstand nochmals mit Aether ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Verdunsten eine braune schmierige Masse, welche sich beim Erwärmen unter Zurücklassung eines braunen Harzes löste. Bei dem Verdunsten im luftverdünnten Raum schied sich nach längerer Zeit die Methylendioxymandelsäure in körnigen, schwach roth gefärbten Krystallen aus. Die Verbindung ist ungemein leicht zersetzlich, verharzt bereits beim Kochen ihrer wässrigen Lösung, ist aber eine starke Säure, welche Alkalicarbonate unter Aufbrausen zersetzt.

Sie schmolz bei wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 152 bis 153°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch. I.	II.	III.
C_9	108	55.10	54.96	55.15	—
H_8	8	4.08	4.63	4.67	4.3
O_5	80	40.82	—	—	—
	196	100.00.			

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Methylendioxymandelsäure mit violetter Farbe auf, indem stets ein Theil der Verbindung verkohlt. Eine weit stärkere resp. vollständige Verkohlung tritt ein, sobald man Wasser hinzufügt.

In einer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung der Säure bringen Bariumchlorid, Calciumchlorid, Bleiacetat und Kupfersulfat keine Niederschläge hervor. Zinksulfat fällt aus dieser Lösung ein gelblich weisses, voluminöses Zinksalz, und auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein weisses, an der Luft schnell schwarz werdendes Silbersalz aus.

Methylendioxyphenylamidoessigsäure.

$$C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2\right).(CHNH_2-COOH).$$

F. Tiemann [1]) hat gezeigt, dass nach der allgemeinen Formel: $R-CH<\begin{smallmatrix}NH_2\\CN\end{smallmatrix}$ zusammengesetzte Amidonitrile unschwer durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Cyanhydrine der Aldehyde gewonnen werden können.

Ich habe mich dieses Verfahrens bedient, um das Piperonal zunächst in ein solches Amidonitril umzuwandeln, aus welchem durch Verseifung der Cyangruppe die correspondirende Amidosäure dargestellt wurde.

Dem Producte der Reaction von alkoholischem Ammoniak auf die äquivalente Menge vom Cyanhydrin des Piperonals wurde verdünnte Salzsäure so lange zugesetzt, als dadurch keine dauernde Trübung entstand. Nachdem dann das gebildete Amidonitril behufs Verseifung längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt worden, wurde der Alkohol schliesslich verjagt und die saure wässrige Lösung von ausgeschiedenen harzigen Zersetzungsproducten abfiltrirt. Der Rückstand, welchen dieses Filtrat beim Verdampfen auf dem Wasserbade hinterliess, wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in wenig Wasser aufgenommen, und aus der filtrirten wässrigen Lösung die gebildete Amidosäure durch vorsichtiges Versetzen mit Ammoniak gefällt. Durch Eindampfen der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit und behutsamen Zusatz von Essigsäure zu der concentrirten Lösung lassen sich noch weitere Mengen der Amidosäure gewinnen.

Die rohe Amidosäure löst sich mit gelber Farbe in Ammoniak; aus dieser Lösung sind die noch vorhandenen färbenden Verunreinigungen durch wenige Tropfen Bleiacetatlösung zu entfernen. Ueberschüssiges Bleiacetat wird aus der vom schmutzigen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und etwa gebildetes Schwefelammonium durch Erhitzen der vom Schwefelblei

[1]) Diese Berichte XIII, 881.

getrennten Lösung zersetzt. Nachdem endlich auch vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt worden, kann man die reine Amdosäure durch Essigsäure fällen.

Man erhält sie so in Gestalt weisser Nadeln, welche bei 210° schmelzen.

Das nachfolgend verzeichnete Resultat der Bestimmung des Stickstoffs in der Amidosäure zeigt, dass ich es mit einer reinen Substanz zu thun hatte.

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$	Gefunden
N	7.19 pCt.	7.23 pCt.

Die Säure ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether nahezu unlöslich. Sie löst sich dagegen leicht sowohl in Säuren als auch in Basen auf. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fleischrother Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung braun, Zusatz von Wasser stellt dann die ursprüngliche Farbe wieder her.

In einer Auflösung von Methylendioxyphenylamidoessigsäure in wenig überschüssigem Ammoniak erzeugt Bariumchlorid einen amorphen, weissen, selbst in vielem heissen Wasser schwer löslichen, Calciumchlorid einen ebenfalls weissen, amorphen, jedoch in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Das auf gleiche Weise erhaltene Bleisalz ist eine amorphe, in heissem Wasser lösliche, das Zinksalz eine weisse, flockige, in Wasser unlösliche Masse. Kupfersulfat giebt ein blaues, beim Kochen grün werdendes, in heissem Wasser unlösliches Kupfersalz, welches in Ammoniak mit blauer Farbe sich löst. Das Magnesiumsalz der Amidosäure ist löslich; Eisenoxydulsalze endlich erzeugen in einer Auflösung des Ammoniaksalzes eine grüne, Eisenoxydsalze eine orangefarbige Fällung.

---

154. C. Liebermann und G. Tobias: Ueber die Synthese der Homologen des Anthracens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

(Eingegangen am 1. April.)

Bei einer unserer zahlreichen Darstellungen von Amyloxanthranol, bei welcher wir die Mengen der reagirenden Substanzen und die Reaktionsart unserer Meinung nach nur unwesentlich variirt hatten, erhielten wir ein vom Amyloxanthranol verschiedenes Endprodukt. Der alkoholische Auszug, welcher das Letztere enthalten sollte, wurde zwar durch Wasser ölig gefällt, das Oel erstarrte aber nicht alsbald wie früher, sondern blieb lange Zeit schmierig bis es endlich halbfest wurde und durch Abpressen gereinigt werden konnte. In Petroleum-

äther war die Verbindung im Gegensatz zum Amyloxanthranol leicht löslich, aus alkoholischer Lösung wurde sie durch Wasser von Neuem ölig abgeschieden. Erst als die kochende alkoholische Lösung zur besseren Abscheidung mit etwas Salzsäure versetzt wurde, krystallisirte die Verbindung in langen Nadeln heraus, die sich nun in kaltem Alkohol als schwerlöslich erwiesen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus diesem Mittel völlig rein erhalten werden konnten. Der unveränderte und niedrige Schmelzpunkt der Substanz (59°) zeigte, dass man es mit einem neuen Körper zu thun hatte.

Amylanthracen $C_{14}H_9.C_5H_{11}$. Zunächst erwies die Analyse das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs, welchem nach dem weiter unten Mitgetheilten die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}$ eines Amylanthracens zukommt.

	Gefunden		Berechnet
C	91.35	91.57	91.94 pCt.
H	8.08	8.16	8.06 -

Das Amylanthracen ist in Ligroin und Benzol zerfliesslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwerlöslich. Beim Erkalten dieses Lösungsmittels schiesst es in farblosen bis meergrünen Nadeln von solcher Krystallisationsfähigkeit an, dass sie bei genügender Concentration der Lösung die ganze Höhe der Flüssigkeit durchsetzen. Die Lösungen fluoresciren bläulich. Noch ausgezeichnetere Fluorescenz zeigen die Krystalle, die feucht auf weisses Porzellan gebracht in Folge ihrer Fluorescenz schwach blau erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 59°. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine grüne, beim Erwärmen rothe Lösung. Alkoholische Lösungen färben sich mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung braun und scheiden alsbald eine schwachbraunrothe Verbindung in sehr charakteristischen, aus Nadeln bestehenden, freischwimmenden, Kugeln ab, von denen die ganze Masse erstarrt. Aus verdünnteren Lösungen krystallisiren die Nadeln gut ausgebildet und dunkler. Sie schmelzen bei 115° und sind zum Nachweis und zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffs aus Gemischen sehr brauchbar. Durch Ammoniak werden sie leicht in ihre Bestandtheile zerlegt. Um die Verbindung schärfer als Amylanthracen festzustellen, wurde die Menge des in ihr enthaltenen Anthracens in früher erwähnter Weise [1]) bestimmt:

	Gefunden	Berechnet
Anthracen	70.0	71.8 pCt.

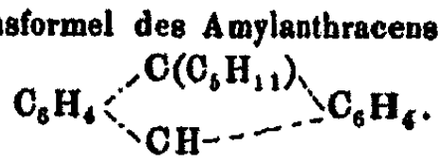
Die Constitution der Verbindung ergab sich leicht durch ihre Ueberführung in Amyloxanthranol. Dieselbe erfolgt nach einigen Stunden wenn die kalte eisessigsaure Lösung mit einer ebensolchen von überschüssiger Chromsäure vermischt wird. Das abgeschiedene

[1]) Diese Berichte XIV, 458.

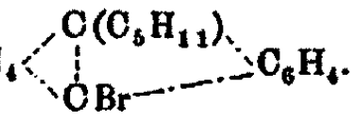
Amyloxanthranol erwies sich seinen Eigenschaften nach als rein, was die Analyse bestätigte:

	Gefunden	Berechnet
C	81.13	81.42 pCt.
H	7.33	7.14 -

Die Constitutionsformel des Amylanthracens ist demnach



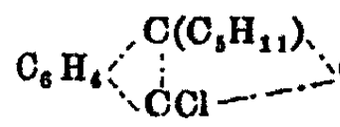
Da auf der Anwesenheit zweier Wasserstoffatome an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens die Eigenthümlichkeit dieses letzteren Kohlenwasserstoffs zu beruhen scheint, mit den Halogenen mit Vorliebe Bisubstitutionsprodukte zu erzeugen, so war es erwünscht, das Verhalten des Amylanthracens, in welchem nur noch ein solches Wasserstoffatom enthalten ist, in dieser Richtung näher kennen zu lernen.

Amylmonobromanthracen 

In Schwefelkohlenstoff gelöstes Amylanthracen entwickelt mit Brom sofort unter Entfärbung Bromwasserstoff. Sobald ein Molekül Brom zugefügt ist, verschwindet die Farbe nicht mehr. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt eine gelbe strahlige Masse, die sich aus Alkohol, dessen Lösungen sie schöne Fluorescenz ertheilt, in hübschen gelben Nadeln krystallisiren lässt, die bei 76° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
C	69.69	—	69.72 pCt.
H	5.69	—	5.81 -
Br	—	24.39	24.46 -

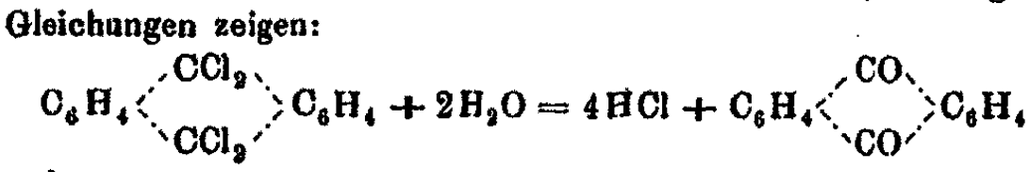
Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung geben sie eine in orangegelben Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, die bei 110° schmilzt.

Amylmonochloranthracen  erhält man am besten, wenn man in die Chloroformlösung des Amylanthracens etwas mehr als das relative Molekulargewicht Chlor einleitet. Auch hier wird die Verbindung zunächst durch Verdunsten des Chloroforms, dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, aus dessen prachtvoll blau fluorescirender Lösung sie in bei 70—71° schmelzenden hellgelben Nadeln erhalten wird.

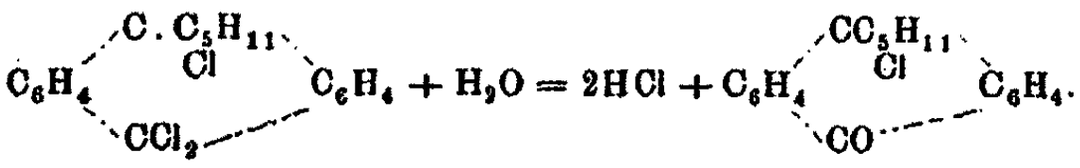
	Gefunden	Berechnet.
Cl	12.55	12.52 pCt.

Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung geht die Substanz eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung ein. Bei

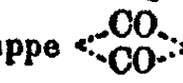
einem Versuch die vorstehende Verbindung durch Einleiten von Chlor in ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff darzustellen, entstand, unter Auftreten des Geruchs nach Chlorschwefel ein anderes Produkt, welches wir vorläufig nicht untersucht haben. Wir erwähnen diesen Versuch nur deshalb, weil sich in ihm aus den Mutterlaugen beim Verdunsten schöne Prismen abschieden, die wir alsbald sowohl an ihrem Aussehen als am Schmelzpunkt und ihrem Verhalten gegen kochendes Wasser als Amyloxanthranolchlorid [1]) erkannten. Diese Verbindung bildet sich offenbar aus einem zuerst entstandenen Amylchloranthracenbichlorid durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit in ganz derselben Weise wie Schwarzer [2]) in dem Laboratorium des Einen von uns aus Bichloranthracenbichlorid Anthrachinon erhalten hat, wie folgende Gleichungen zeigen:



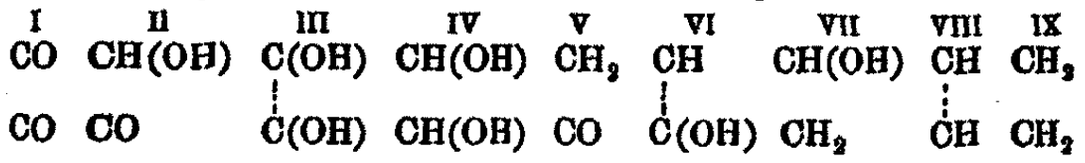
und



Das Auftreten des Amylanthracens bei einer geringen Abänderung des Verfahrens, welches sonst Amyloxanthranol liefert, bildet einen neuen, sehr werthvollen Beweis für die Richtigkeit der von dem Einen von uns zuletzt begründeten Ansicht, dass in den Alkyloxanthranolen das Alkyl an Kohlenstoff gebunden ist. Zugleich wird aber auch eine Aufklärung der näheren Bedingungen und des Verlaufs der Bildung des Amylanthracens erforderlich.

Um diese verständlich zu machen bedarf es hier eines kurzen theoretischen Eingehens auf diejenigen Umformungen, welche die Mittelgruppe  des Anthrachinons und seiner Derivate, wenn man dieselben als Doppelketone auffasst, durch nascirenden Wasserstoff sollte erleiden können.

Die folgenden neun einfachsten Reduktionsphasen sind denkbar:



zu denen möglicherweise noch solche hinzutreten könnten, in welchen ein Sauerstoffatom die Bindung beider Kohlenstoffe oder zweier

---

[1]) Diese Berichte XIV, 459.
[2]) Diese Berichte X, 876.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIV... DE PARIS - ORS

Moleküle vermittelt, wie Letzteres für das Chrysarobin der Fall zu sein scheint. III und V sind vielleicht nicht existenzfähig, indem sie sich sofort in II, resp. VI umlagern.

Das vorliegende experimentelle Material, welches zum Theil auf den mehrjährigen Arbeiten des Einen von uns in Verbindung mit seinen Schülern beruht, zeigt nun in der That, dass von obigen neun Phasen mit Sicherheit sechs bekannt sind, von denen je mehrere bei der Reduktion, von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten, mit Zinkstaub und Alkali oder mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen.

I ist durch das Anthrachinon und seine Substitutionsprodukte, II durch die Alkyloxanthranole, VI durch die Anthranole, VII durch das Oxyhydroanthranol [1]) und durch das sehr leicht zugängliche, neuerdings von Perger [2]) entdeckte Hydroanthranol sowie einige der folgenden Verbindungen, VIII durch das Anthracen und die im Folgenden beschriebenen Alkylanthracene, IX durch das Anthracenbihydrür und dessen alkylirte Derivate [3]) vertreten. IV ist vielleicht im Chinizarürbihydrür [4]) und im Diacetyloxanthranol [3]) enthalten.

Die Bildung des Amylanthracens in unserem Falle war in verschiedener Weise denkbar. Dasselbe konnte sowohl durch eine weitergehende Reduktion des Amyloxanthranols als auch durch Amylirung weitergehender Reduktionsstufen des Anthrachinons erzeugt sein. Versuche nach beiden Richtungen zeigten, dass man in der That in der einen wie der andern Weise zum Amylanthracen und dessen Homologen gelangen kann, zugleich aber, dass die Alkylanthracene in allen diesen Fällen durch Spaltung gewisser Zwischenprodukte entstehen.

Zunächst kam es uns darauf an, unsere zufällige Gewinnungsweise des Amylanthracens zu einer sicheren Darstellungsmethode desselben auszuarbeiten, und zu dem Zweck zu erfahren, wie sich hier das Amylanthracen gebildet habe.

Dass es dabei durch weitergehende Reduktion des Amyloxanthranols entstanden sein sollte, war deshalb wenig wahrscheinlich, weil wir bei unseren früheren Darstellungen des Amyloxanthranols oft auch nachdem die Bildung des Letzteren bereits grossen Theils beendet war, das Kochen mit viel überschüssigem Kali und Zinkstaub fortgesetzt hatten, ohne auf Amylanthracen zu stossen. Dagegen war uns im Laufe der früheren Reduktionen des Anthrachinons mit alkalischem Zinkstaub nicht entgangen, dass man unter geeigneten Bedingungen, namentlich bei Anwendung concentrirteren Alkalis und

[1]) Diese Berichte XI, 1610.
[2]) Journ. pr. Chem. N. F. Bd. 28, S. 137.
[3]) Diese Berichte XIII, 1596.
[4]) Diese Berichte X, 606.

möglichst oxydfreien Zinkstaube auch über das sogenannte Anthrahydrochinon hinaus zum Anthranol und selbst zum Anthracen als Nebenprodukten gelangen konnte. Die Art der bei unserer ersten Gewinnung des Amylanthracens getroffenen Abänderung deutete schon darauf hin, dass wir derartige Zwischenprodukte amylirt hätten. Wir haben damals und seitdem zur Darstellung des Amylanthracens mit Erfolg immer den Weg eingeschlagen, dass wir 30 g Anthrachinon, welches behufs besserer Benetzbarkeit mit Alkohol schwach angefeuchtet worden war, mit 100 g möglichst oxydfreien Zinkstaube und 500 g 10procentiger Natronlauge erst am aufsteigenden Kühler etwa 4 Stunden lang kochten, und dann zu der immer im Kochen erhaltenen Lösung im Laufe eines Tages 24 g Bromamyl portionenweis zugaben. Nach dieser Zeit wird das noch vorhandene Bromamyl sorgfältig abdestillirt, die rothe Lösung zur Wiedergewinnung des in ihr enthaltenen Anthrachinons abgegossen, und die rückständige zinkstaubhaltige Masse, wie weiter unten näher angegeben, verarbeitet.

Da bei weitergehender Reduktion des Anthrachinons Anthranol und Anthracen nachgewiesenermaassen, vielleicht aber auch noch andere Reduktionsphasen entstanden, war es erwünscht zu wissen, welche derselben amylirt worden war. Dass das Anthracen sich in dieser Weise nicht amyliren lässt, haben wir alsbald direkt nachgewiesen. Sehr interessant in dieser Richtung schien uns die Untersuchung der Anthrachinonreduktionsstufe (VII der obigen Uebersicht), welche v. Perger kürzlich durch Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Anthrachinon erhalten und unter dem Namen Hydroanthranol beschrieben hat. Da das Letztere die charakteristische Reaktion zeigt, äusserst leicht und glatt in Anthracen und Wasser zu zerfallen, so schien es wahrscheinlich, dass ein amylirtes Hydroanthranol, das etwa in unserm bereits angedeuteten Zwischenprodukt vorläge, ebenso zu Amylanthracen zerfallen würde.

v. Perger's Hydroanthranol haben wir, dessen Angaben folgend, leicht in grosser Menge darstellen können. Behufs Amylirung desselben wurden zwei Versuche angestellt, in deren einem Hydroanthranol mit Zinkstaub, wässrigem Alkali und Bromamyl, während es in dem andern mit Alkohol, Chlorzink und Bromamyl im siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Beide Versuche blieben in Folge der Unbeständigkeit des Hydroanthranols, welches unter den Versuchsbedingungen glatt und vollständig in Anthracen zerfiel, negativ, zeigen aber klar, dass in unserm Fall die Amylirung bereits vor Erreichung der Hydroanthranolstufe stattgefunden haben musste.

Nach Ausschluss der Stufen II, VII, VIII und IX für das Stattfinden der Amylirung blieb nach dem oben über die Reduktionsstufen Angedeuteten nur noch die Annahme wahrscheinlich, dass in unserm

Fall die Amylirung sich am Anthranol[1]) vollzieht. Wenn das entstehende Amylanthranol dann zwei Wasserstoffatome aufnähme, würde es in Amylhydroanthranol übergehen, welches in Wasser und Amylanthracen zerfiele.

Amylhydroanthranol $C_{19}H_{22}O$. In der That enthält die Reduktionsmasse, deren Darstellung oben beschrieben ist, noch kein fertig gebildetes Amylanthracen. Zieht man die trockene, pulverige, sehr viel Zinkstaub enthaltende Masse mit heissem Alkohol aus, so scheidet sich beim Erkalten des Alkohols zunächst Anthracen[2]) ab. Aus dem kalten Alkohol fällt Wasser ein sehr schwierig erstarrendes Oel; bei vorsichtigem Wasserzusatz scheidet es sich aus der entstandenen Milch allmählich in weissen Krystallen ab. Diese oder das wieder in Alkohol aufgenommene Oel krystallisiren bisweilen aus concentrirten Lösungen in der Winterkälte. Die Substanz unterscheidet sich durch ihre Zerfliesslichkeit in allen Lösungsmitteln vom Amylanthracen, in Wasser ist sie unlöslich. Diese enorme Leichtlöslichkeit hat die Erforschung dieser Verbindung bisher verzögert. Doch liess sich analysenreine Substanz in der Weise gewinnen, dass die festgewordene Masse abgepresst, in Alkohol gelöst, mit Wasser unter Zusatz eines Kryställchens der Substanz wieder krystallinisch abgeschieden und an der Luft trocken gelassen wurde. So gewonnene Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}O$
C	85.94	85.71 pCt.
H	8.26	8.27 -

wonach die Verbindung als Amylhydroanthranol zu betrachten ist.

Ganz anders verhält sich die obige kalte alkoholische Lösung, wenn man sie nach Zusatz von etwas Salzsäure kocht. Auch hier wird die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Oel trübe, nach dem Abkühlen erstarrt dasselbe aber zu Krystallen (event. nach Zusatz eines Stäubchens Amylanthracen), die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Amylanthracen sind.

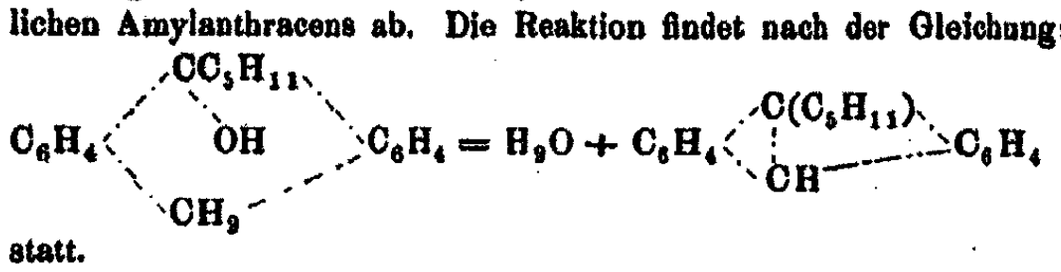
Dass das Amylanthracen aus der vorigen Verbindung durch Wasserabspaltung entsteht, macht der Umstand sehr wahrscheinlich, dass dieselbe Wirkung wie von wässriger Salzsäure auch durch einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder einige Blasen Salzsäuregas hervorgerufen wird. In letzterem Falle scheiden sich, ohne dass eine Ver-

---

[1]) Direkte Versuche zur Alkylirung von Anthranol hatten wir früher schon in Angriff genommen. Obwohl bei diesen Versuchen alkylirte Abkömmlinge erhalten worden waren, hatten wir sie vorläufig wegen der schwierigen Beschaffung des Materials aufgeben müssen. Sie sollen später wieder aufgenommen werden.

[2]) Wir erhielten davon bis zu 7 pCt. vom angewendeten Anthrachinon. Da Letzteres 98procentig war, so war der grösste Theil dieses Anthracens durch Reduktion von Anthrachinon gebildet worden.

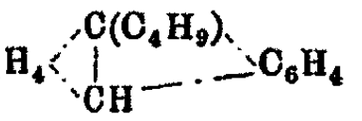
dünnung des Alkohols stattfindet, die Nadeln des viel schwerer löslichen Amylanthracens ab. Die Reaktion findet nach der Gleichung:



statt.

In ähnlicher Weise wird das Zwischenprodukt durch Kochen mit Pikrinsäurelösung zersetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich bei der fortschreitenden Bildung des Kohlenwasserstoffs braun, und scheidet beim Erkalten dessen Pikrinsäuredoppelverbindung ab. Auch beim Trocknen über Schwefelsäure geht das Amylhydroanthranol allmählig in Amylanthracen über; im luftverdünnten Raum im Lauf von 5 Tagen fast vollständig.

Butylhydroanthranol. Für die Darstellung dieser Verbindung wurde genau wie oben verfahren, nur dass statt Bromamyl Bromisobutyl verwendet wurde. Das Butylhydroanthranol gleicht der Amylverbindung sehr. Aus ihm wurde das

Butylanthracen  dargestellt.

Prächtig fluorescirende Nadeln, die bei 57° schmelzen und mit Pikrinsäure eine braunrothe Doppelverbindung bilden.

	Gefunden	Berechnet
C	92.42	92.31 pCt.
H	7.87	7.69 -

Amyl- und Aethylanthracen aus Amyl- und Aethyloxanthranol. Während Zinkstaub und concentrirtere Natronlauge die Alkyloxanthranole schlecht weiter reduciren, liessen die Versuche von Perger einen günstigeren Verlauf bei Anwendung von Ammoniak vermuthen. In der That geht dann die Bildung der Alkylhydroanthranole leicht vor sich. Es wurden je 5 g Amyl- oder Aethyloxanthranol mit 10 g Zinkstaub, 40 ccm Ammoniak und 25 ccm Wasser 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abgiessen der wässerigen Flüssigkeit wird die zähe klebrige zum Theil aus Zinkstaub bestehende Masse auf Ziegelstein getrocknet. Beim Ausziehen mit Alkohol erhält man eine Lösung, die sich ganz wie die oben geschilderte des Amylhydroanthranols verhält. Wasser fällt dasselbe ölig, Pikrinsäurelösung wird in der Kälte mit der alkoholischen Lösung nicht braun. Zur Bildung und Abscheidung des Kohlenwasserstoffs wird die alkoholische Lösung zuerst mit etwas Salzsäure gekocht, durch kochendes Wasser die Substanz ölig gefällt, und das Oel mit alkoholischer Pikrinsäurelösung aufgekocht. Meist kann man durch längeres Kochen der ursprünglichen alkoholischen Lösung mit Pikrinsäurelösung die

Zwischenbehandlung mit Salzsäure ganz umgehen. Man erhält schliesslich eine beträchtliche Ausbeute an Pikrinsäuredoppelverbindung, die namentlich für die Aethylverbindung in schönen bei 120° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Aus der von den Krystallen abgesaugten Mutterlauge erhält man bei der Concentration neue Anschüsse. Die Pikrinsäuredoppelverbindung zersetzt man mit wässerigem Ammoniak in der Kälte, wodurch die Alkylanthracene zurückblieben. Da diese so etwas Pikrinsäure zurückhalten, krystallisirt man sie einmal aus Alkohol um. Für das so gebildete Amylanthracen wurden die sämmtlichen früher beschriebenen Eigenschaften constatirt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	91.96	91.94 pCt.
H	8.26	8.06 -

Aethylanthracen $C_6H_4\langle^{C(C_2H_5)}_{CH}\rangle C_6H_4$ ist in Alkohol viel leichter als die Butylverbindung löslich und krystallisirt daraus in zu Kugeln gruppirten grossen Blättern, die bei 60—61° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	92.82	93.20 pCt.
H	6.84	6.80 -

Es ist mit Fittig's Atronol und Goldschmiedt und Hepp's Dimethyltolan isomer. Wie leicht ersichtlich, sind homologe Anthracene der nämlichen Constitution jetzt leicht und in grosser Menge darstellbar sind.

---

155. P. Jacobson: Ueber einige Verbindungen der β-Reihe des Naphtalins.

(Eingegangen am 1. April.)
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei einem Vergleich mit der gut durchforschten α-Reihe der Naphtalin-Derivate zeigt die β-Reihe noch mancherlei Lücken, deren Ausfüllung von Interesse wäre. Da das β-Naphtylamin sich neuerdings leicht beschaffen lässt, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann versucht, von diesem ausgehend, einige neue Verbindungen der β-Reihe darzustellen.

Zur Reinigung des rohen β-Naphtylamins wurde dasselbe Verfahren angewandt, das seitdem auch von Cosiner [1]) angegeben wurde, auf dessen Beschreibung ich daher verzichte. Von den Salzen wurde auch das noch nicht beschriebene salpetersaure β-Naphtyl-

[1]) Diese Berichte XIV, 58.

amin dargestellt, welches farblose, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen von der Formel $C_{10}H_7(NH_2), HNO_3$ bildet.

	Gefunden	Berechnet
C	58.29	58.25 pCt.
H	5.47	4.85 -

β-Jodnaphtalin, $C_{10}H_7J$. Die Ueberführung des β-Naphtylamins in die entsprechende Chlor- und Bromverbindung ist bereits von Liebermann und Palm [1]) ausgeführt worden; das β-Jodür indessen ist noch nicht bekannt. Dasselbe bildet sich glatt, wenn man schwefelsaures β-Diazonaphtalin mit Jodwasserstoffsäure behandelt, indessen ist die Isolirung der Diazoverbindung zu seiner Darstellung nicht nöthig. Man verfährt am besten, wie folgt: Schwefelsaures β-Naphtylamin wird mit Wasser und der äquivalenten Menge Schwefelsäure zu einem Brei angerührt; durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 1 Aequivalent Kaliumnitrit erhält man eine Lösung der schwefelsauren Diazoverbindung. Beim allmählichen Vermischen derselben mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 (auf 1 g Sulfat 2 g Säure) tritt unter Abscheidung eines scharlachrothen Niederschlags stürmische Gasentwicklung ein. Man erwärmt gelinde bis zum Aufhören derselben; der Niederschlag schmilzt zu einem schweren Oel, das beim Erkalten zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Dieser wird, nachdem er mit Wasser gut ausgewaschen worden, mit Alkohol extrahirt, die filtrirte Lösung kalt mit ziemlich viel Wasser versetzt; nach kurzer Zeit findet man eine reichliche Ausscheidung von Krystallen vor. Dieselben stellen nach dem Trocknen ein schwach bräunlichgelbes, leicht zusammenbackendes Pulver — fast reines Jodür — dar. Zur vollständigen Reinigung bietet seine Eigenschaft, mit Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen, ein bequemes Mittel; die Analyse der so erhaltenen, ein weisses Pulver bildenden Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	47.40	47.24
H	3.05	2.76
J	50.12	50.00
	100.57	100.00.

Das β-Jodnaphtalin bildet farblose Blättchen und ist in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich und schmilzt bei 54,5°.

Die Versuche, aus dem Jodür mittelst der Fittig'schen Reaktion die β-Homologen des Naphtalins, von denen kürzlich Reingruber [2]) das β-Methylnaphtalin mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Steinkohlentheer isolirte, synthetisch darzustellen, waren bisher erfolglos.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 267.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 206, 367.

Erwähnenswerth scheint mir, dass das β-Jodnaphtalin der vereinten Einwirkung von Natrium und Alkyljodür (es wurde CH_3J, C_2H_5J und $C_5H_{11}J$ angewandt) in absolutem Aether bei 12stündigem Kochen der Hauptmenge nach widersteht. Der nach dem Verdunsten der von Natrium und Jodnatrium filtrirten Lösung bleibende Rückstand ist stark jodhaltig, und durch Destillation mit Wasserdämpfen lässt sich aus ihm das Jodür rein wiedergewinnen. Ebenso wenig wirkte Zinkäthyl auf die ätherische Lösung bei zweistündigem Erwärmen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr ein. Dagegen wird bei der Einwirkung von Natrium und Jodäthyl in einem höher siedenden Lösungsmittel, wie Benzol und Toluol, das Jodatom aus dem Naphtalinkern eliminirt. Das Reaktionsprodukt besteht nun aber zum grössten Theil aus Naphtalin, das an seinem charakteristischen Verhalten bei der Sublimation und beim Erstarren, sowie dem Schmelzpunkt (78.5°) erkannt wurde. In den höher siedenden Oelen, die erst im Schnee zu blumenkohlartigen Massen erstarren, ist Aethylnaphtalin jedenfalls enthalten; die Isolirung der reinen Verbindung ist indessen bisher aus den auch bei Anwendung von nicht unerheblichen Mengen Ausgangsmaterial äusserst geringen Quantitäten jener Oele nicht gelungen.

Es erschien mir wünschenswerth, zu versuchen, auf dem Weg, der Liebermann und Dittler[1]) vom α-Acetnaphtalid durch das Mononitroacetnaphtalid, Nitronaphtol und Amidonaphtol zum gewöhnlichen Naphtochinon führte, vom β-Acetnaphtalid ausgehend zu dem von Stenhouse und Groves entdeckten β-Naphtochinon[2]) zu gelangen, für welches die Stellung beider Sauerstoffatome in demselben Kerne und des einen an der β-Stelle nachgewiesen ist. Wurde man so zum β-Naphtochinon geführt, so durfte man hoffen, auch über die Stellung des anderen Sauerstoffatoms Aufschluss zu erhalten, da sich in dem ersten Glied jener Reihe, dem Mononitroacetnaphtalid, durch successive Eliminirung der Acetyl- und Amidgruppe die Stellung der Nitrogruppe ermitteln lassen würde. Dies wäre für die Aufklärung des mit unsern gegenwärtigen Anschauungen von den Chinonen nicht recht in Einklang stehenden, zweiten Naphtochinons von grosser Wichtigkeit.

Mononitro-β-Acetnaphtalid, $C_{10}H_6\begin{cases}NH(C_2H_3O)\\NO_2\end{cases}$. Rührt man 3 Theile β-Acetnaphtalid mit 4 Theilen Eisessig zu einem Brei an und setzt dann 1.5 Theile rauchende, abgeblasene Salpetersäure tropfenweise unter Abkühlung dazu, so entsteht eine tiefrothe Lösung, aus welcher sich in Winterkälte nach 1 bis 2 Tagen Krystallkrusten absetzen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 228.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 189, 153.

gelbe Nadeln, die in Alkohol und Eisessig leicht, in heissem Wasser etwas löslich sind und den Schmelzpunkt 123.5° zeigen.

	Gefunden	Berechnet
N	12.09	12.15 pCt.

Mononitro-β-Naphtol, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right.$. Gegen kochende Natronlauge verhält sich diese Verbindung ebenso wie das von Andreoni und Biedermann dargestellte Nitro-α-Acetnaphtalid [1]). Unter Ammoniakentwicklung entsteht eine rothgelbe Lösung, aus welcher beim Erkalten das Natronsalz eines Nitronaphtols in feinen, haarförmigen Krystallen anschiesst. Aus der Lösung des Natronsalzes fällt Essigsäure das Nitronaphtol als eigelben, flockigen Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in derben, bei 103° schmelzenden Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind, erhalten.

	Gefunden	Berechnet
N	7.01	7.46 pCt.

Das durch Oxydation des Nitroso-β-Naphtol — des Ausgangsproduktes zur Darstellung des β-Naphtochinons — entstehende Nitro-β-Naphtol wird dagegen von seinen Entdeckern Stenhouse und Groves als bei 96° schmelzend und in Blättchen krystallisirend beschrieben. [2])

Amido-β-Naphtol, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right.$. Durch Reduktion meines Nitronaphtols mit Zinn und Salzsäure erhält man zunächst ein in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz; aus seiner Lösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Einengen des Filtrats im Schwefelwasserstoffstrom und Zusatz von rauchender Salzsäure das salzsaure Amido-β-Naphtol, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right., HCl$ in schönen, weissen Nadeln, die beim Trocknen verfilzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	18.53	18.16 pCt.

Pikrinsäure giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällen Eisenchlorid und Chlorkalk bräunliche Niederschläge. Bei der Behandlung einer schwefelsauren Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumbichromat unter Einhaltung der Bedingungen, unter welchen nach Stenhouse und Groves das dem bei 96° schmelzenden Nitronaphtol entsprechende Amidonaphtol zu β-Naphtochinon oxydirt wird [3]), schieden sich

---

[1]) Diese Berichte VI, 842.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 189, 153.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 189, 154.

bräunlichgelbe Nadeln ab, die bis 140° nicht schmolzen, während β-Naphtochinon bei 96° schmilzt.

Wenn somit auch die bisherigen Versuche dafür sprechen, dass das Nitro-β-Naphtol von Stenhouse und Groves verschieden von dem meinigen ist und daher das β-Naphtochinon auf dem oben bezeichneten Wege nicht erhalten werden kann, so scheinen sie mir doch für eine definitive Entscheidung der Frage noch nicht genügend. Vielmehr beabsichtige ich, zum Zweck derselben das nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves dargestellte Nitronaphtol einem direkten Vergleich mit dem aus dem Nitro-β-Acetnaphtalid entstehenden zu unterziehen. Der Eintritt der Osterferien nöthigt mich, die Ausführung dieser Absicht auf das folgende Semester zu verschieben.

Berlin, organ. Laborat. der techn. Hochschule.

---

156. Th. Thomsen: Prof. H. Landolt's Bemerkungen zu meinen Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen.

(Eingegangen am 17. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seiner Kritik meiner Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen (diese Berichte XIV, p. 296) gelangt Hr. Landolt zu dem Resultat, dass die von mir aufgestellten Gesetze „vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren", und es heisst in einer Nachschrift:

„In dem soeben erschienenen Heft 2, S. 134, 158, 203 finden sich abermals drei Abhandlungen des Hrn. Thomsen vor, in welchen dieser Gegenstand auf dieselbe unwissenschaftliche Weise behandelt wird wie früher, und auf die daher das oben Gesagte ebenfalls Anwendung findet."

Es wäre wohl doch der Mühe werth gewesen, sich mit dem Inhalt dieser drei Abhandlungen näher bekannt zu machen, da die meisten Einwendungen des Hrn. Landolt hier eine direkte oder indirekte Antwort finden. Aus den zwei ersten, welche die Kohlehydrate und ihre Derivate näher behandelt, geht nämlich das Gesetz der einfachen Beziehungen als eine unzweideutige Thatsache hervor, deren Wahrheit sich ausserdem dadurch erwiesen hat, dass viele chemische Verhältnisse dadurch beleuchtet werden. Es scheint mir deshalb unnöthig die Frage zu discutiren, ob das Gesetz eine Thatsache sein kann oder nicht, denn die Conclusion ab esse ad posse ist ja doch nicht unwissenschaftlich. Sehen wir lieber, auf welche Weise wir diese Gesetzmässigkeit mit der verschiedenen Einwirkung der Lösungsmittel in Uebereinstimmung bringen können! Diese Frage habe ich in der

dritten der genannten Abhandlungen (p. 203) behandelt und dadurch die Haupteinwendung Hrn. Landolt's voraus beantwortet. Die darin aufgestellte Hypothese führt die Einwirkung des Lösungsmittels auf chemische Ursachen zurück. Die Wirkung des Lösungsmittels äussert sich, wenigstens in vielen Fällen, durch die Bildung einer neuen Verbindung (saures Alkaloïdsalz, Hydrat, Alkoholat u. s. w.). Bei einem gewissen Ueberschuss des Lösungsmittels, welcher geringer bei den stärker wirkenden Lösungsmitteln sein kann, wie z. B. die starken Säuren, grösser bei schwachen Säuren wie Essigsäure und unendlich gross sein muss bei neutralen Lösungsmitteln wie Wasser und Alkohol, denen man gewöhnlich keinen chemischen Einfluss auf die gelöste Substanz zuschreibt —, enthält die Lösung nur die neue Verbindung, welche in dem molekularen Drehungsvermögen durch einen anderen Faktor repräsentirt sein kann als die ursprüngliche Substanz (ohne Lösungsmittel), oft auch einfachere Verhältnisse zeigt als diese. (Es geht hieraus hervor, dass die unendliche Verdünnung, welche nothwendig ist, damit das einfache Gesetz bei den wässrigen Lösungen der Zuckerarten und den Lösungen der Chinaalkaloïde in wasserfreiem Alkohol deutlich hervortrete, nicht immer eine nothwendige Bedingung ist, z. B. nicht für die Lösungen gewisser Verbindungen in überschüssiger Säure, und für einige Lösungen in Wasser oder Alkohol soll bekanntlich das specifische Drehungsvermögen ebenfalls von der Concentration unabhängig sein.) — Aus dieser Hypothese, welche nicht als ein blosses Gedankenexperiment dahinsteht, aber wie mir scheint, an dem angeführten Ort (S. 203) recht logisch begründet ist, wird es verständlich, wie sich das Gesetz der einfachen Beziehungen auch in verdünnten Lösungen bestätigen kann und oft am besten in solchen.

Auf welche Weise ich zu dem von mir aufgestellten Gesetze gelangt bin, ist eine verhältnissmässig untergeordnete Frage. Da aber Hr. Landolt mir auch in dieser Richtung verschiedene Vorwürfe gemacht hat, werde ich in Kürze den Gang meiner Berechnungen angeben, zumal da Hr. Landolt in seiner Kritik ganz von der chemischen Seite der Frage abgesehen hat. Nach seiner Entwickelung könnte man glauben, dass ich mich in jedem schwierigen Falle mit der Formel $n \cdot 3.8 + n' \cdot 8.4$, mit allen positiven und negativen Werthen für n und n', beholfen habe, ein Verfahren, welches natürlich fast immer zum gewünschten Ziele führen würde[1]).

Meine ersten Berechnungen gelten den Kohlehydraten und ihren

---

[1]) Ein solches Verfahren liesse sich höchstens bei solchen Verbindungen vertheidigen, deren Constitution unbekannt ist. So können die von Carnelutti und Nasini bestimmten Molekularrotationen von 18 Santoninderivaten (diese Berichte XIII, p. 2208) mit grosser Annäherung durch die Formel $n(3.8 + 8.4)$, die meisten auch durch $3n(3.8 + 8.4)$ ausgedrückt werden.

Derivaten in verdünnten, grösstentheils wässrigen Lösungen. Bei der grossen Gesetzmässigkeit, welche die das molekulare Drehungevermögen ausdrückenden Zahlen mir gezeigt hatten, war die Entdeckung, dass bei c = o die Molekularrotation für Dextrose, Milchzucker und Rohrzucker genau ein Multiplum von 19.0 ist, für mich von so grosser Bedeutung, dass ich darüber berichtet habe (diese Berichte XIII, p. 2264), obschon die weitere Begründung des Gesetzes nicht ganz gleichzeitig einlaufen konnte. Wie es aus meiner vorläufigen Mittheilung (XIII, p. 2266) und den ausführlicheren Abhandlungen (XIV, p. 134 und 158) hervorgeht, wird das für die Kohlehydrate und ihre Derivate in verdünnten Lösungen geltende Gesetz

$$(m)_D = n \,.\, 19.0 = n \,.\, 5 \,.\, 3.8$$

nicht allein durch diese 3 am genauesten bestimmten Grössen gestützt, sondern durch circa 50 Bestimmungen, deren 27 direkt mit Natriumlicht ausgeführt sind, die übrigen aus $(\alpha)_j$ durch Anwendung des Faktors $\frac{8}{9}$ berechnet. In dieser Tabelle treffen wir im Ganzen die genaue Grösse 11 Mal, übrigens in den meisten Fällen grosse Annäherungen, und die Mittelzahl sämmtlicher Bestimmungen der Constanten ist ebenfalls genau 19.0. Neue Bestimmungen bringen neue Bestätigungen des Gesetzes. Ich habe schon besprochen, dass Scheibler's Revision der Zusammensetzung des Saccharins am Schlusse des vorigen Jahres zu der Molekularrotation 8×19.0 geführt hat. E. Külz[1]) hat neulich das specifische Drehungsvermögen des Glykogens in sehr verdünnter Lösung zu $(\alpha)_j = +211^0$ bestimmt, woraus sich die Molekularrotation zu genau 16×19.0 berechnet, und Schmiedeberg's Sinistrin[2]), welche ich vergessen hatte, in die Tabelle aufzunehmen, und für welches $(\alpha)_D = +41$ entspricht die Molekularrotation 7×19.0, wenn man dieser Verbindung dieselbe Formel wie dem Inulin, $C_{12}H_{20}O_{10}$, giebt. Solche Uebereinstimmungen können nicht dem Zufalle zugeschrieben werden, und dasselbe gilt für das molekulare Drehungevermögen der Zuckerarten bei q = 0, wo die beiden von mir gefundenen Constanten 8.4 und 3.8 (19.0) ebenfalls genau auftreten (siehe unten).

Dass ich unter den vorliegenden Bestimmungen willkürlich gewählt und die Grössen auf willkürliche Weise berechnet habe, glaube ich nicht; wenigstens bin ich in vielen Fällen durch die Einfachheit der gewonnenen Resultate überrascht worden. Dieses war z. B. im höchsten Grad der Fall, als ich die optischen Bestimmungen Claëson's der von ihm dargestellten Aetherschwefelsäuren berechnete und nicht nur fand, dass diese complicirten Verbindungen dem einfachen Gesetze $(m)_D = n \,.\, 19.0$ gehorchen, sondern auch hier einfache Relationen

[1]) Diese Berichte XIV, 371.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1879, S. 112.

zwischen der Molekularrotation der Kohlehydrate und derjenigen ihrer Derivate bestätigen konnte (siehe XIV, p. 140 und 160). Natürlich habe ich dann auch später Claëson's Bestimmungen der Mannitderivate berechnet und daraus die Constante 22.8 gefunden, welche man auch in den Lösungen der meisten näher untersuchten Alkaloïde findet, wenn diese in geeigneter Weise untersucht werden, wie oben besprochen.

Das Submultiplum 3.8 der Zahlen 19.0 und 22.8 habe ich auch in der Molekularrotation anderer Verbindungen gefunden, welche Alkoholhydroxyle enthalten; diejenigen Verbindungen aber, welche ich unter das besprochene Gesetz nicht hineinbringen konnte, waren Alkoholamide, und für diese habe ich die Constante 8.4 gefunden. Die Wahl der 5 Bestimmungen, aus denen diese Constante zuerst hervorgegangen, ist nicht, wie Hr. Landolt meint, eine willkürliche gewesen; sie sind nicht in besonderer Absicht gewählt, nur bei Seite gestellt und später berechnet. Dass die Concentrationen verschieden sind, scheint mir ohne Bedeutung zu sein: für die Glykocholsäure und das glykocholsaure Natron soll nämlich nach Hrn. Landolt's Buch p. 234 die Concentration ohne Einfluss sein, und die Asparaginsäure, das Asparagin und die Glutaminsäure sind in salpetersauren Lösungen untersucht, welche wahrscheinlich das Lösungsmittel in genügendem Ueberschuss enthalten (siehe oben). Dass die Lösungsmittel verschieden sind, ist auch insofern unwesentlich, als ich gezeigt habe, dass das Gesetz der einfachen Beziehungen für verschiedene Lösungsmittel gültig ist; auf dem damaligen Standpunkt meiner Arbeit habe ich freilich vorzugsweise wässrige Lösungen benutzt, eine solche war aber nur für das Asparagin untersucht. Für Glutaminsäure war nur eine Bestimmung in salpetersaurer Lösung angeführt, für Asparaginsäure war eine solche die einzige, welche mit Natriumlicht ausgeführt war und deshalb den anderen vorzuziehen, da ich für diese Verbindung das Verhältniss $\frac{(\alpha)_j}{\alpha_D}$ nicht genau kenne. So war es wohl auch natürlich, die entsprechende Bestimmung für das Asparagin zu wählen. Hätte ich mit Absicht unter den vorliegenden Bestimmungen diejenigen ausgesucht, welche für meine Wünsche passten, wäre es doch natürlich gewesen, auch die wässrige Lösung mitzunehmen; diese giebt nämlich die Molekularrotation 8.22. Alkalische Lösungen habe ich so viel als möglich vermieden, da bekanntlich die Alkalien auf das specifische Drehungsvermögen oft einen sehr grossen Einfluss ausüben und die Untersuchung solcher complicirten Fälle vorläufig kein Resultat versprechen konnte. „Ferner hat z. B. das glykocholsaure Natrium in alkoholischer Lösung einen andern Werth (25.7) als in wässriger (20.8)", sagt Hr. Landolt weiter. Dieses ist ganz richtig;

die Zahl 25.7 gehorcht aber demselben Gesetze, sie führt nämlich zu der Molekularrotation 15×8.34.

„Ebenso willkürlich wie die gewählten Beobachtungen sind die von Thomsen ausgeführten Rechnungen.“ Hr. Landolt giebt 3 andere Berechnungen der besprochenen fünf Bestimmungen, woraus andere Constanten hervorgehen und die ebenso gut stimmen sollen wie die meinigen. Dieses ist doch nicht correkt. Während meine Berechnung nur eine grösste Abweichung von der Mittelzahl von 1.8 pCt. zeigt, sind in den zwei ersten Berechnungen Hrn. Landolt's die entsprechenden Abweichungen, bez. 4.5 und 3.8 pCt., und doch werden die nicht ganz einfachen Zahlen 7.9 und 15 als Faktoren mit genommen. In der dritten Berechnung wird das Asparagin weggelassen; auf solche Weise liessen sich freilich viele Beziehungen ausrechnen. Wie würde es aber mit allen diesen Berechnungen gehen, wenn wir keine der Beobachtungen weglassen, sondern die wässerige Lösung von Asparagin und die alkoholische Lösung von dem glycocholsauren Natrium mitnehmen?

Die von mir auf diese Weise gefundene Constante 8.4 gilt aber nicht für die Alkoholamide, sondern überhaupt für Verbindungen, welche freie Valenzen enthalten, z. B. für Campher (wie schon S. 206 besprochen) und das ebenfalls von Landolt untersuchte linksdrehende Terpentinöl[1]). Die Molekularrotation dieser Verbindungen ohne Lösungsmittel berechnet sich nämlich aus Landolt's Versuchen, bezw. zu $10 + 8.42$ und $6 + 8.39$, und ähnliche einfache Verhältnisse zeigen viele andere Terpene, doch nicht das von Landolt untersuchte rechtsdrehende Terpentinöl[2]), dessen Molekularrotation 19.24 sich durch 8.4 nicht theilen lässt.

Nun ist aber nicht der Fall ausgeschlossen, das ungesättigte Verbindungen auch nach der Befriedigung der „freien Valenzen“ Rotationsvermögen besitzen können, und in diesem Falle scheint die restirende Rotation fast immer vom Alkoholhydroxyl herzurühren. Für solche Verbindungen habe ich die zweigliedrige Formel:

$$n \,.\, 3.8 + n' \,.\, 8.4$$

gegeben, und von einer allgemeinen Anwendung dieser Bequemlichkeit ist demnach garnicht die Rede. Werden die freien Valenzen ganz befriedigt, dann kann die Verbindung unter das einfache Gesetz, $(m)_D = n \,.\, 3.8$, hineingebracht werden, im entgegengesetzten Falle werden die Verhältnisse mehr oder weniger complicirt. Für die Chinaalkaloïde, welche bekanntlich freie Valenzen enthalten, kann das letzte Glied durch Zusatz einer gewissen Säuremenge beseitigt werden oder durch Lösung in einer (unendlich) grossen Menge von wasserfreiem

---

[1]) Opt. Drehungsvermögen 62.
[2]) Opt. Drehungsvermögen 66.

Alkohol. Die Beobachtungen Oudeman's, welche ich hierzu benutzt habe, eignen sich vortrefflich für die Aufgabe, und ich verstehe nicht, wie Hr. Landolt sie als „ganz ungeeignet" bezeichnen kann: In dem einen Falle habe ich das Maximum von Drehungsvermögen benutzt, in dem andern die für die ideale Concentration c = o berechneten Grössen, und aus beiden Reihen geht das Gesetz der einfachen Beziehungen thatsächlich hervor, indem die berechneten 12 Werthe des molekularen Drehungsvermögens Multipla der gemeinschaftlichen Grösse 22.8 sind und die Faktoren sich einerseits wie 2 : 3 : 4 : 5 : 6, andererseits wie 7 : 12 : 14 : 18 verhalten.

Bei der Berechnung der von Hrn. Landolt ausgeführten Beobachtungen über die Tartrate bin ich den entgegengesetzten Weg gegangen, indem ich gezeigt habe, wie die Einführung freier Valenzen die einfachen Verhältnisse compliciren kann. Nach der Angabe Landolt's [1]) sollen die benutzten Werthe sich nur wenig mit Concentration und Temperatur ändern (wie ich schon S. 33 hervorgehoben habe), und sie können wohl desshalb für die Berechnung nicht ganz ungeeignet sein. Dass ich hier alle möglichen positiven und negativen Werthe für n und n' hätte einbringen sollen, ist so weit entfernt, dass im Gegentheil die optischen Formeln in einer sehr einfachen Weise von der chemischen Zusammensetzung abhängen. Es würde aber zu weit führen alle dergleichen Einzelheiten zu repetiren, welche in den Abhandlungen hinlänglich hervorgehoben sind. Nur werde ich daran erinnern, dass ich gezeigt habe, dass die „wahre Molekularrotation" für Dextrose und Rohrzucker in fester Substanz (q = o) derselben zweigliedrigen Formel entspricht, nämlich:

Rohrzucker (Tollens)	$12 \times 18.9 \div 8.4$
Rohrzucker (Schnitz)	$12 \times 19.0 \div 8.4$
Dextrose (Tollens)	$6 \times 19.0 \div 8.4$

wo die Constante 8.4, wahrscheinlich von der Aldehydgruppe herrührend, bei unendlicher Verdünnung verschwindet. Ob dieses Verhältniss nun auch wenig complicirt ist, wenn man das Verhalten der genannten Zuckerarten und der Kohlehydrate überhaupt in verdünnten Lösungen vorher studirt hat, so bezweifle ich doch, dass es sich herausstellen würde, wenn man nur das Drehungsvermögen der festen Substanzen zu den Berechnungen benutzt hätte. Auch hier zeigt sich die Richtigkeit des Gesetzes auf eine interessante Weise. Diejenige Bestimmung für Rohrzucker, welche Hr. Landolt [2]) als die genauste ansieht, nämlich die von Schmitz, giebt genau die Constante 19.0, während die Bestimmung von Tollens 18.9 giebt.

---

[1]) Diese Berichte VI, 1076.
[2]) Opt. Drehungsvermögen 84.

Wenn es aber so ist, dass die Gesetzmässigkeit in den Rotationsverhältnissen der organischen Verbindungen in verdünnten Lösungen ebensowohl wie für die Körper selbst ohne Lösungsmittel existirt und oft in dem ersten Falle einfacher hervor tritt, geht der Weg am natürlichsten von diesem nach dem zweiten schwierigeren. Das Verhalten der verdünnten Lösungen wird wohl auch für die praktische Anwendung immer am wichtigsten sein, weshalb die Wissenschaft auch nur hier von den praktischen Untersuchungen wesentlichen Beistand hoffen kann, wie sie ihn schon erhalten hat. Es liegt übrigens schon jetzt ein so grosses Beobachtungsmaterial vor, dass man nicht „Spekulationen“ verwerfen darf, wenn solche dazu im Stande sind, Ordnung in die grosse Detailmasse zu bringen, Andeutungen für die experimentelle Arbeit zu geben und wissenschaftliche Fragen von einer neuen Seite zu beleuchten.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, 14. März 1881.

---

157. Ernst Schmidt: Ueber das Coffeïn.

(Eingegangen am 2. April.)

In dem soeben ausgegebenen 5. Hefte des XIV. Jahrgangs dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von Hrn. Emil Fischer über das Coffeïn, und zwar über eine Untersuchung, welche unternommen ist, um den bisherigen Speculationen über die rationelle Formel des Coffeïns eine bessere experimentelle Grundlage zu geben. Geleitet von dem gleichen Gesichtspunkte, habe ich mich in letzterer Zeit in Gemeinschaft mit den Herren H. Biedermann und H. Pressler in ähnlicher Weise mit der Untersuchung des Coffeïns und Theobromins beschäftigt. Obschon der Weg, den ich einschlug, um einen tieferen Einblick in die Constitution des Coffeïns und des Theobromins zu gewinnen, ein anderer ist, als der bisher von Hrn. Fischer verfolgte, und die bezüglichen Untersuchungen noch nicht ganz zum Abschlusse gekommen sind, so halte ich es doch für angezeigt, schon jetzt über einen Theil derselben Mittheilung zu machen, um mir die ungestörte Weiterführung derselben zu sichern.

Es schien mir zunächst von Interesse zu versuchen, ob es nicht gelänge dem Coffeïn Methylgruppen durch Einwirkung von Salzsäure zu entziehen, um es auf diese Weise in Theobromin, bezüglich in Xanthin oder Spaltungsprodukte desselben überzuführen. Die Versuche, welche Hr. Pressler in dieser Richtung bei dem Coffeïn und bei dem Theobromin ausführte, haben nicht zu den erwarteten Resultaten geführt. Wurde Coffeïn mit Salzsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt war, erhitzt, so fand erst bei einer über 200°

liegenden Temperatur eine Einwirkung statt. Nach 12stündigem Erhitzen auf 240—250° erstarrte der Rohrinhalt theilweise zu einer krystallinischen Masse; beim Oeffnen der Röhren entwich unter beträchtlichem Drucke ein Gas, in welchem bisher nur die Anwesenheit von Kohlensäureanhydrid, nicht dagegen von Chlormethyl nachgewiesen werden konnten. Das Reaktionsprodukt enthält der Hauptmenge nach Chlorammonium und salzsaures Methylamin, neben einem in Wasser sehr leicht löslichen, bisher jedoch noch nicht genügend charakterisirten Körper.

Wird Coffeïn mit rauchender Salzsäure über 260° erhitzt, so findet eine theilweise Verkohlung statt.

Das Theobromin verhält sich gegen Salzsäure dem Coffeïn sehr ähnlich. Auch in seinen Salzen, sowie in den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure, Barythydrat u. s. w. zeigt das Theobromin ein dem Coffeïn sehr ähnliches Verhalten. Hr. Pressler wird demnächst hierüber Bericht erstatten.

Von nicht geringerer Wichtigkeit für die Aufstellung einer rationellen Coffeïnformel schien mir die nähere Untersuchung des Coffeïdins zu sein. Die Kenntniss dieser starken Base, welche nach Strecker durch Abspaltung von Kohlensäure aus dem Coffeïn gebildet wird, ist bisher nur eine sehr unvollkommene. Die Basis selbst wird von Strecker als eine ölige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit beschrieben; von den Salzen ist nur das Sulfat charakterisirt, ebenso ist von den Zersetzungen nur der durch längeres Kochen mit Barythydrat bewirkte Zerfall in Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure von Schultzen und später von Strecker und Rosenbusch näher studirt. Es war zu erwarten, dass diese reaktionsfähige Base auch bei der Behandlung mit anderen Agentien charakterisirte Zersetzungsprodukte liefern würde, welche vielleicht einen weiteren Einblick in die Natur dieser Base und in die des Coffeïns gestatteten. Auf meine Veranlassung hat sich daher Hr. H. Biedermann mit dem Studium dieser Verbindung, unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Coffeïns selbst, beschäftigt. Ein Theil der hierbei gewonnenen Resultate mag im Nachstehenden eine kurze Erörterung finden.

Coffeïnsalze[1]). Ueber die Salze des Coffeïns, sowohl über die anorganischen, als noch mehr über die organischen, walten in der Literatur zahlreiche Widersprüche ob; in Anbetracht der arzneilichen Wichtigkeit dieser Salze schien es daher nicht ohne Interesse, dieselben darzustellen und sie bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften von Neuem zu studiren. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass das Coffeïn nur dann einheitliche, gut charakterisirte Salze liefert, wenn es direkt mit den betreffenden Säuren im

[1]) Nach den Versuchen von H. Biedermann.

concentrirten Zustande in Reaktion gebracht wird. Durch Wasser, Alkohol oder Aether werden die Coffeïnsalze wieder in ihre Componenten zerlegt; die Coffeïnsalze der flüchtigen Fettsäuren erleiden sogar schon eine Zerlegung, wenn sie kurze Zeit an der Luft aufbewahrt werden.

Das salzsaure Coffeïn: $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl + 2H_2O$, krystallisirt in farblosen, prismatischen Krystallen, die schon beim Liegen an der Luft Wasser und Salzsäure abgeben und bei 100° sich in reines Coffeïn verwandeln. Durch Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf getrocknetes Coffeïn scheint ein saures Salz: $C_8H_{10}N_4O_2 . 2HCl$, gebildet zu werden, welches jedoch beim Stehen im Exsiccator allmählich in die Verbindung $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl$ übergeht.

Bromwasserstoffsaures Coffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2 . HBr + 2H_2O$, bildet farblose, wohlausgebildete Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser und eine geringe Menge Bromwasserstoff verlieren.

Mit Jodwasserstoff scheint sich das Coffeïn in zwei Mengenverhältnissen zu verbinden, $C_8H_{10}N_4O_2 . HJ$ und $C_8H_{10}N_4O_2 . 2HJ$. Beide Verbindungen zeichnen sich jedoch durch grosse Zersetzlichkeit aus.

Salpetersaures Coffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2 . HNO_3 + H_2O$, bildet gelbliche, dicke, nadelförmige Krystalle, die bei 100° den gesammten Wasser- und Salpetersäuregehalt verlieren.

Schwefelsaures Coffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2 . H_2SO_4$, scheidet sich aus einer heissen alkoholischen, mit Schwefelsäure versetzten Coffeïnlösung in farblosen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen aus. Unter besonderen, später zu erörternden Bedingungen krystallisirt es mit 1 Molekül Wasser.

Bezüglich des Coffeïngoldchlorids, $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl + AuCl_3$, und des Coffeïnplatinchlorids, $(C_8H_{10}N_4O_2 . HCl)_2 + PtCl_4$, kann ich nur die von Nicholson (Ann. Chem. Pharm. 62, 71) gemachten Angaben bestätigen.

Bezüglich des Verhaltens des Coffeïns gegen organische Säuren scheint allgemein die Annahme gemacht zu werden, dass dieses Alkaloid vermöge seiner schwach basischen Eigenschaften überhaupt nicht im Stande sei, sich mit organischen Säuren zu Salzen zu vereinigen. Der Grund zu dieser durch keinerlei Versuche begründeten Annahme ist vielleicht in dem Umstande zu suchen, dass das sogenannte citronensaure Coffeïn, welches auch gegenwärtig, und zwar in Gestalt von reinem Coffeïn, noch in den Preiscouranten figurirt, thatsächlich, wie bereits von Herzog, Muck und Anderen nachgewiesen wurde, nicht existirt. Die Darstellung von ameisensaurem Coffeïn ist mir, selbst unter Anwendung von krystallisirter Ameisensäure, nicht gelungen.

Das essigsaure Coffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2.(C_2H_4O_2)_2$, bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die schon beim Liegen an der Luft, schneller bei 100° ihren Gehalt an Essigsäure verlieren.

Das normal-buttersaure Coffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2.C_4H_8O_2$, bildet weisse, kurze, häufig zu Büscheln vereinigte Nadeln; isovaleriansaures Coffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2$, farblose, fettglänzende, nadelförmige Krystalle.

Aus der Zusammensetzung der untersuchten Salze lässt sich wohl der Schluss ziehen, dass das Coffeïn als eine einsäurige Base zu betrachten ist. Zur Annahme der Zweisäurigkeit könnte man allerdings durch das Sulfat und das Acetat geführt werden, welche nach den Formeln $C_8H_{10}N_4O_2.H_2SO_4$ und $C_8H_{10}N_4O_2.(C_2H_4O_2)_2$ zusammengesetzt sind. Da jedoch in dem Golddoppelsalze 1 Mol. Base mit 1 Mol. $HAuCl_4$ vereint ist, ferner die überwiegende Mehrzahl der Coffeïnsalze sich von einer einsäurigen Base ableitet, so dürften diese beiden Salze, im Gegensatze zu den übrigen, wohl als saure zu charakterisiren sein.

Coffeïdin. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde nach den Angaben von Strecker Coffeïn mit Barythydratlösung bis zur starken Ammoniak- und Methylaminentwickelung gekocht. Nach zahlreichen Vorversuchen hat sich als geeignetstes Mengenverhältniss 1 Theil Coffeïn auf 10 Theile krystallisirtes Barythydrat ergeben. Nach Abscheidung des überschüssigen Barythydrats durch verdünnte Schwefelsäure und Eindampfen der schwach sauren Lösung zum dünnen Syrup scheidet sich das schwefelsaure Coffeïdin allmälig in dicken Krystallnadeln aus, die leicht durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen sind. Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben Strecker's als $C_7H_{12}N_4O.H_2SO_4$ ermittelt. Bei einigen Darstellungen enthielt das Salz 1 Mol. Wasser.

Die ölige Mutterlauge des Coffeïdinsulfats enthielt das Sulfat und Formiat des Methylamins, Ammoniaks und Sarkosins; die bei der Coffeïdindarstellung entweichenden Gase bestehen aus einem Gemisch von Ammoniak und Methylamin.

Das freie Coffeïdin bildet entsprechend den Angaben Strecker's eine ölige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether löslich ist.

Das salzsaure Coffeïdin, $C_7H_{12}N_4O.HCl$, krystallisirt in farblosen, leicht löslichen, nadelförmigen Krystallen.

Das Platinchlorid-Coffeïdin, $(C_7H_{12}N_4O.HCl)_2 + PtCl_4$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in grossen, orangegelben, nadelförmigen Krystallen aus, welche je nach den obwaltenden Bedingungen zwei und vier Moleküle Krystallwasser enthalten.

Die Golddoppelverbindung des Coffeïdins konnte wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht im reinen Zustande erhalten werden. Es neigen überhaupt die Salze des Coffeïdins, namentlich beim längeren Erwärmen ihrer wässrigen Lösung, leicht zur Zersetzung. Unter den Zersetzungsprodukten finden sich die entsprechenden Ammoniak- und Methylaminsalze.

Feuchtes Silberoxyd wirkt auf Coffeïdinsulfat bereits in der Kälte, unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von Ammoniak- und Methylaminsalzen, zersetzend ein. Die Untersuchung der weiteren hierbei auftretenden Zerfallprodukte ist noch nicht beendet. Unter den Zersetzungsprodukten, welche beim Kochen des Coffeïdinsulfats mit Salpetersäure gebildet werden, wurde bisher nur Methylamin, dagegen kein Ammoniak aufgefunden.

Das freie Coffeïdin vereinigt sich schon in der Kälte mit Jodäthyl zu jodwasserstoffsaurem Aethylcoffeïdin,

$$C_7H_{11}(C_2H_5)N_4O.HJ,$$

welches in feinen, weissen Nadeln krystallisirt. Auch das aus dieser Verbindung abgeschiedene freie Aethylcoffeïdin vereinigt sich von Neuem mit Jodäthyl, und zwar wie es scheint ebenfalls zu dem jodwasserstoffsauren Salze einer weiter äthylirten Base. Der weitere Verfolg dieser Reaktionen dürfte darthun, welche Art von Base in dem Coffeïdin vorliegt. Schon jetzt scheint jedoch hiernach mit Sicherheit festzustehen, dass das Coffeïdin nicht wie das Coffeïn die Rolle einer tertiären Base spielt, wie letzteres nach den Untersuchungen von Tilden bei dem Coffeïn der Fall ist.

Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchungen, sowie über die bei ihrem weiteren Verfolge noch zu erwartenden Resultate soll später an anderem Orte ausführlich berichtet werden.

Halle a/S., Universitätslaboratorium, März 1881.

---

158. Ernst Schmidt und Emil Löwenhardt: Beiträge zur Kenntniss der Bestandtheile der Kokkelskörner.

(Eingegangen am 2. April.)

Unter den Referaten des vierten Heftes des vierzehnten Jahrganges dieser Berichte findet sich eine Mittheilung: Untersuchungen und Betrachtungen über die chemische Natur des Pikrotoxins von E. Paternò und A. Oglialoro. Dieselbe veranlasst uns einen Theil der Erfahrungen mitzutheilen, welche wir bei unseren Arbeiten über den gleichen Gegenstand gesammelt haben.

Als wir vor etwa 3 Jahren mit der Untersuchung der Bestandtheile der Kokkelskörner begannen, lagen über die procentische Zu-

zammensetzung des Pikrotoxins sehr abweichende Angaben vor: Pelletier und Couerbe: C 60.91; H 6.0; Regnault: C 59.52; H 5.86; Francis: C 60.26; H 5.70; Oppermann: C 60.21; H 5.86; Barth: C 60.50; H 5.88; Reich: C 60.84; H 6.92; Paternò und Oglialoro: C 59.34; H 5.49. Dieselben wurden noch vermehrt durch die umfangreichen Untersuchungen von Barth und Kretschy, welche während einer Zeit zu Publication gelangten, wo unsere Arbeiten nach verschiedenen Richtungen bereits zum Abschlusse gediehen waren und wir uns nur noch bemühten die bei den zahlreichen Pikrotoxinanalysen ermittelten Zahlen mit denen in Einklang zu bringen, welche wir bei der Untersuchung der Pikrotoxinspaltungsprodukte erzielt hatten. Nach den Beobachtungen von Barth und Kretschy (diese Berichte XIII, 1243) ist das Pikrotoxin des Handels überhaupt kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus 32 pCt. einer Verbindung $C_{15}H_{16}O_6$, für welche der Name Pikrotoxin beibehalten wird, 66 pCt. Pikrotin: $C_{25}H_{30}O_{12}$ und 2 pCt. Anamirtin: $C_{19}H_{24}O_{10}$. Da die Beobachtungen zweier Forscher mit den unserigen nur zum Theil im Einklange standen, haben wir jene Versuche wiederholt. Wir haben dabei, in Uebereinstimmung mit Barth und Kretschy gefunden, dass sowohl das käufliche, als auch das auf verschiedene Weise selbst dargestellte Pikrotoxin [1]) durch wiederholtes sechsstündiges Aufkochen mit der 50 fachen Menge Benzol zerlegt wird in einen in Benzol leicht löslichen Bestandtheil: $C_{15}H_{16}O_6$, Pikrotoxinin [2]), welcher aus Wasser mit 1 Molekül Wasser krystallisirt (Schmp. 200—201°), und einen in Benzol schwer löslichen, krystallwasserfreien Bitterstoff, dessen Analysen im Mittel 57.5 pCt. Kohlenstoff und 5.6 pCt. Wasserstoff ergaben (Schmp. 240—245°). Wir stehen jedoch vorläufig noch an für letzteren Körper, das Pikrotin, die von Barth und Kretschy vorgeschlagene Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ zu acceptiren, da die gefundenen Daten in gleicher Weise sowohl mit der Formel $C_{21}H_{24}O_{10}$, als auch mit der von Paternò und Oglialoro aufgestellten Formel $C_{15}H_{18}O_8$ im Einklange stehen.

Während die Formel des Pikrotoxinins: $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, einestheils durch den Krystallwassergehalt, anderentheils durch ein gut krystallisirendes, bei 245° schmelzendes Monobromsubstitutionsprodukt: $C_{15}H_{15}BrO_6$, bestätigt wird, ist es uns bisher nicht möglich gewesen die des Pikrotins durch ein Substitutionsprodukt oder ein anderweitiges einfaches Derivat scharf zu charakterisiren.

---

[1]) Wir behalten ebenso wie Paternò und Oglialoro den Namen Pikrotoxin für dem aus den Kokkelskörnern direkt isolirten Bitterstoff bei.

[2]) Wir hatten für diesen Körper den Namen Pikrotoxit gewählt (E. Löwenhardt, Inauguraldissert. Halle 1880), acceptiren jedoch die von Paternò und Oglialoro vorgeschlagene Bezeichnung Pikrotoxinin, um hierdurch eine Verwechslung mit dem Polymeren dieser Verbindung, welche von jenen Forschern Pikrotoxit genannt ist, zu vermeiden.

Das Monobrompikrotoxinin: $C_{15}H_{15}BrO_6$, wurde von uns erhalten sowohl bei der Einwirkung von Brom auf Pikrotoxinin, als auch bei der Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin (s. unten), und zwar gleichgültig, ob beide Körper direkt, oder in wässeriger, oder in ätherischer Lösung mit einander in Reaktion traten. Paternò und Oglialoro erhielten diese Verbindung aus dem Pikrotoxin in gleicher Weise.

Das Pikrotoxinin: $C_{15}H_{16}O_6$, krystallisirt, übereinstimmend mit den Angaben von Barth und Kretschy constant mit 1 Molekül Wasser, welches bei 100° vollständig abgegeben wird. Wir erhielten dasselbe häufig in wohlausgebildeten, scheinbar rhombischen Tafeln, die bei 200—201° schmolzen. Für das Pikrotin ermittelten wir den Schmelzpunkt bei 240—245°. Die Löslichkeit des Pikrotoxinins und Pikrotins in Wasser ist nahezu die gleiche: 100 Theile Wasser lösten bei 15 — 18° 0.138, 0.139, 0.148, 0.141 g. Pikrotoxinin: $C_{15}H_{16}O_6$, und 0.159, 0.153, 0.155 g Pikrotin. Grösser ist die Differenz in der Löslichkeit beider Körper in Benzol: 100 Theile Benzol lösen bei 21—22° 0.346, 0.359 g Pikrotoxinin, und 0.0199, 0.0226 g Pikrotin.

Auch in dem Verhalten gegen Agentien zeigen Pikrotoxinin und Pikrotin bemerkenswerthe Unterschiede: Concentrirte Schwefelsäure färbt das Pikrotoxinin allmählich intensiv orangeroth, das Pikrotin dagegen erst nach längerer Zeit blassgelb; beim Erwärmen von Pikrotin und concentrirter Schwefelsäure macht sich eine orangerothe Färbung bemerkbar. Pikrotoxinin liefert die Langley'sche Salpeterreaktion in intensiver Weise, wogegen Pikrotin hierbei nur schwach gelblich gefärbt wird. Pikrotoxin steht bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse und seines Verhaltens gegen Agentien immer in der Mitte zwischen Pikrotoxinin und Pikrotin.

Barth und Kretschy nehmen an, dass Pikrotoxinin und Pikrotin in dem käuflichen Pikrotoxin nur mit einander gemengt seien, aus letzterem daher durch wiederholtes Auskochen mit Benzol leicht isolirt werden können. Wir können diese Ansicht nicht theilen, sondern betrachten, ebenso wie Paternò und Oglialoro, das Pikrotoxin als ein chemisches, allerdings leicht zersetzbares Individuum, sehen daher das Pikrotoxinin und das Pikrotin nur als Spaltungsprodukte des Pikrotoxins an, welche erst bei dem anhaltenden Kochen mit grösseren Mengen von Benzol daraus gebildet werden. Da diese Spaltung des Pikrotoxins nicht allein durch Kochen mit Benzol, sondern auch bei der Einwirkung von verschiedenen Agentien und vielleicht unter Umständen theilweise auch schon bei der Darstellung desselben eintritt, so liegt die Möglichkeit nahe, dass sich diese Spaltungsprodukte in wechselnden Mengen dem Pikrotoxin beimengen

und in Folge dessen bedingen, dass für letzteres bald höhere, bald niedrigere analytische Werthe gefunden werden.

Für die Individualität des Pikrotoxins scheinen uns besonders folgende Umstände zu sprechen.

1) Der constante Schmelzpunkt 199—200°; ein Gemisch aus Pikrotoxinin und Pikrotin fängt bei 200° an zu schmelzen, ist jedoch, je nach den Mengenverhältnissen, erst bei 210—230° vollständig geschmolzen.

2) Der mangelnde Krystallwassergehalt des Pikrotoxins — Pikrotoxinin krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser. — Zahlreiche Wasserbestimmungen von den verschiedenen Krystallisationen selbst dargestellter und in verschiedener Weise gereinigter, käuflicher Pikrotoxine zeigten bei 100° nie eine Gewichtsabnahme, welche auf eine Beimengung eines krystallwasserhaltigen Körpers hätte schliessen lassen.

3) Wurde Pikrotoxin unter sehr häufigem Umschütteln 24 Stunden lang dreimal mit der 200—250fachen Menge kalten Benzols in Berührung gelassen, so beobachteten wir nach einiger Zeit ein starkes Aufschwellen desselben, während weder bei dem Pikrotoxinin, noch bei dem Pikrotin sich ein derartiges Verhalten zeigte. Die Analyse des nach dem dreimaligen Extrahiren mit Benzol Ungelöstgebliebenen lieferte nach der Umkrystallisation aus Wasser Werthe, die bei 15 Analysen verschiedener Darstellungen zwischen 58,9 und 59,3 Proc. Kohlenstoff schwankten. Wäre das Pikrotoxin nur ein Gemisch aus Pikrotoxinin und Pikrotin, so hätten bei der grossen Verschiedenheit der Löslichkeit beider Körper in Benzol (s. oben) wohl erwartet werden müssen, dass das schliesslich Ungelöste nahezu aus reinem Piktrotin (ca. 57,5 Proc.) bestanden hätte. Demohngeachtet hatte das Pikrotoxin in seiner Zusammensetzung kaum eine bemerkenswerthe Aenderung erlitten und zeigte gegen früher nur insofern ein abweichendes Verhalten, als es nicht mehr constant bei 199—200° schmolz, sondern, vielleicht in Folge einer theilweisen Polymerisation, erst bei 200—215° vollständig flüssig wurde.

Für das Pikrotoxin, welches Paternò und Oglialoro aus ähnlichen Gründen ebenfalls als eine einheitliche Substanz betrachten, stellten diese Forscher früher die Formel $C_9H_{10}O_4$ auf, wogegen sie nach ihrer letzten Publikation den Ausdruck $C_{30}H_{34}O_{18}$ acceptiren. Die zahlreichen Analysen, die wir sowohl von Pikrotoxin, welches wir zu verschiedenen Zeiten nach verschiedenen Methoden selbst bereiteten, als auch von käuflichem, nach verschiedenen Methoden gereinigten Materiale (Schmelzp. 199—200°) ausführten, lieferten sowohl Zahlen, die mit der ersten Formel (16 Analysen), als auch solche, die mit der letzten (7 Analysen) im Einklange stehen.

Da die überwiegende Zahl der Analysen mit der Formel $C_{36}H_{40}O_{16}$ übereinstimmte und mit diesen auch die Spaltung des Pikrotoxins in Pikrotoxinin und Pikrotin gut in Einklang zu bringen ist:

$$\underset{\text{Pikrotoxin}}{C_{36}H_{40}O_{16}} = \underset{\text{Pikrotoxinin}}{C_{15}H_{16}O_{6}} + \underset{\text{Pikrotin,}}{C_{21}H_{24}O_{10}}$$

so haben wir früher jener Formel den Vorzug gegeben, ohne dieselbe jedoch als eine endgültig feststehende zu betrachten.

Der eine von uns (S.) hat im Laufe des Winters von Neuem Pikrotoxin in grösserer Menge selbst bereitet, aus dem er durch vorsichtige Verdunstung und Krystallisation grössere Krystallindividuen zu erzielen denkt. Vielleicht gelingt es bei der Untersuchung dieses Materials, sowie bei der des Pikrotins eine endgültige Entscheidung bezüglich der Zusammensetzung des Pikrotoxins zu treffen.

Im Nachstehenden mögen noch einige Versuche Erwähnung finden, die wir anstellten, um aus der Zersetzungsweise des Pikrotoxins weitere Anhaltspunkte für die Zusammensetzung und für die chemische Natur dieses Bitterstoffs zu gewinnen.

Lässt man Acetylchlorid in der Kälte längere Zeit auf Pikrotoxin einwirken, so wird ein Theil desselben acetylirt, ein anderer Theil in Pitroxinin und Pikrotin gespalten. Von letzteren Spaltungsprodukten erleidet das Pikrotoxinin eine Polymerisation, wenigstens konnten wir aus dem Reaktionsprodukte einen in wasserfreien, feinen Nadeln krystallisirenden, erst bei 225° schmelzenden Körper der Formel: $C_{15}H_{16}O_6$, isoliren. Das Pikrotin scheint hierbei eine tiefer greifende Zersetzung zu erleiden. Wurde Pikrotoxin mit Acetylchlorid gekocht, so hatte dieses nur die Bildung acetylirter Produkte zur Folge; von den Spaltungsprodukten des Pikrotoxins konnte hierbei Nichts isolirt werden.

Lässt man, entsprechend den Angaben von Paternò und Oglialoro, Salzsäuregas auf eine ätherische Pikrotoxinlösung, oder auf Pikrotoxin, welches in Aether suspendirt ist, einwirken, so erhält man unter scheinbar gleichen Bedingungen sehr verschiedene Resultate. Bei mehreren dieser Versuche blieb der grösste Theil des Pikrotoxins unverändert, bei mehreren anderen fand eine Spaltung desselben in Pikrotoxinin und Pikrotin statt. Von letzteren Spaltungsprodukten konnte jedoch nur das Pikrotin (57,5 Proc. Kohlenstoff) isolirt werden, wogegen das Pikrotoxinin zum Theil eine tiefer greifende Zersetzung, zum Theil, entsprechend den Angaben von Paternò und Oglialoro, eine Polymerisation zu Pikrotoxid, $(C_{15}H_{16}O_6)_n$, erleidet.

Brom spaltet das Pikrotoxin in Pikrotoxinin und Pikrotin; von diesen Körpern wird jedoch das Pikrotoxinin sofort in Monobrompikrotoxinin, $C_{15}H_{15}BrO_6$, verwandelt, während das Pikrotin (57.5 pCt. C.) fast unverändert aus den Mutterlaugen isolirt werden

kann. Wir haben diese Bildungsweise des Pikrotins öfters zur Gewinnung dieses Körpers verwendet.

In der Kalischmelze konnten von charakterisirten Verbindungen nur Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen werden. Ausser harzartigen Produkten scheinen hierbei jedoch auch Spuren phenolartiger Körper erzeugt zu werden. Aehnliche Produkte, wie bei dem Schmelzen mit Kalihydrat, werden auch beim Erhitzen des Pikrotoxins mit alkoholischer Kalilösung erzielt.

Mit Natronkalk und mit Zinkstaub erhitzt, liefert das Pikrotoxin ausser öligen, nicht charakterisirbaren Produkten, anscheinend Aceton, wenigstens besitzt das wässerige Destillat, wie bereits schon früher von Barth beobachtet wurde, einen starken Acetongeruch und liefert bei der Behandlung mit Natronlauge und Jodlösung beträchtliche Mengen von Jodoform.

Ausser dem Pikrotoxin haben wir aus den Kokkelskörnern noch einen anderen, durchaus nicht bitter schmeckenden Körper isolirt, welcher in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, die in heissem Wasser nur schwer, in kaltem Wasser, Alkohohol und Aether nahezu unlöslich sind. Die Analysen dieses Körpers lieferten im Mittel 54.73 pCt. C. und 6.37 pCt. H. Diese Daten stimmen am besten mit der Formel $C_{19}H_{26}O_{10}$ überein. Diese Formel kann jedoch nur als eine vorläufige betrachtet werden, da die geringe Menge des uns zu Gebote stehenden Materials eine weitere Charakterisirung dieser Verbindung bisher nicht gestattete. Ob dieser, von uns als Cocculin bezeichnete Körper identisch ist mit dem Anamirtin von Barth und Kretschy müssen wir dahingestellt lassen. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cocculin nur schwach gelb; beim Reiben mit einem Glasstabe verschwindet die Färbung. Die Langley'sche Salpeterreaktion, welche das Pikrotoxin und besonders das Pikrotoxinin scharf kennzeichnen, liefert das Cocculin gar nicht.

Mit der Untersuchung der in den Kokkelskörnern enthaltenen Alkaloide, sowie des in demselben in grosser Menge vorkommenden Fettes, welches ausser den üblichen Glyceriden grosse Quantitäten freier Stearinsäure enthält, hat sich auf Veranlassung des einen von uns Hr. Römer beschäftigt. Ueber die hierbei gewonnenen Resultate soll demnächst Mittheilung gemacht werden.

Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchungen werden wir an anderer Stelle eingehend berichten.

Halle a. S., Universitätslaboratorium, März 1881.

159. S. Gabriel und Rudolf Meyer: Beitrag zur Kenntniss der Dinitrophenylessigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLI.)
(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Hrn. Gabriel.)

Durch frühere[1]) Versuche ist dargethan worden, dass die beim Nitriren der Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) entstehende Dinitroverbindung die Nitrogruppen in der Para- und Orthostellung zum Propionsäurerest enthält; die Parastellung der einen Nitrogruppe ergab sich daraus, dass das Dinitroprodukt durch weiteres Nitriren der Paranitrosäure erhalten werden konnte, die Orthostellung der anderen wurde aus der Natur des Reduktionsproduktes gefolgert, welches keine Diamidosäure, sondern ein Amidosubstitut des Hydrocarbostyrils, d. i. des inneren Anhydrides der Orthoamidophenylpropionsäure darstellt; es liess sich hiernach voraussehen, was durch das Experiment Bestätigung fand, dass aus der Dinitrosäure durch Ueberführung der in der Parastellung befindlichen Nitrogruppe in den Amidrest, Verwandlung in die Diazoverbindung und Zersetzung derselben mittelst Alkohols die Orthonitrophenylpropionsäure, die Muttersubstanz des Hydrocarbostyrils, entstehen würde, welche bis dahin in reinem Zustande noch nicht erhalten worden war.

Die Verfasser haben, an diese Arbeiten anknüpfend, es sich zur Aufgabe gemacht, das Homologe der Phenylpropionsäure, die Phenylessigsäure unter analogen Bedingungen zu studiren; es hat sich gezeigt, dies sei im voraus bemerkt, dass eine Analogie im Verhalten der beiden Homologen allerdings in vielen Fällen aber durchaus nicht immer vorhanden ist; besonders durch leichte Beweglichkeit des in der Seitenkette befindlichen Wasserstoffes scheint die Phenylessigsäure sich von dem höheren Homologen zu unterscheiden.

Unsere erste Aufgabe war es, Dinitrophenylessigsäure zu bereiten. Die Darstellung einer solchen Verbindung und ihr Verhalten ist bereits vor längerer Zeit von Radziszewski[2]) angegeben worden. Zur Gewinnung dieser Säure verfährt man nach unseren Erfahrungen am besten derart, dass man 50 g Phenylessigsäure in 300 g rothe rauchende Salpetersäure unter Abkühlung in kleinen Portionen einträgt, dann ohne abzukühlen 300 g concentrirter Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umschütteln hinzufügt. Nach circa 10 Minuten kühlt man die Lösung und giesst sie in das ungefähr zehnfache Volumen kalten Wassers, wobei ein schwachgelber Krystallbrei ausfällt, welcher abfiltrirt und einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt reine, bei 160° schmelzende Dinitrosäure in feinen, weiss-

[1]) Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 600; XIII, 1680.
[2]) B. Radziszewski, diese Berichte II, 210; III, 648.

lichgelben, concentrisch gruppirten Nadeln liefert. Die Säure zerlegt sich, wie schon Radziszewski fand, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, quantitativ in Kohlensäure und Dinitrotoluol vom Schmelzpunkt 71°:

$$C_6H_3.(NO_2)_2.CH_2.COOH = CO_2 + C_6H_3.(NO_2)_2CH_3.$$

Diesem Dinitrotoluol[1]) kommt die Constitution $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\NO_2\ (2),\\NO_2\ (4)\end{cases}$ mithin der Dinitrophenylessigsäure vom Schmp. 160° die Formel

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.COOH\ (1)\\NO_2\ (2)\\NO_2\ (4)\end{cases}$$

zu. Die Säure ist demnach mit der eingangs erwähnten Dinitrohydrozimmtsäure auch hinsichtlich der Stellung der Nitrogruppen am Benzolkern vollkommen analog constituirt.

Man könnte also erwarten, dass die Dinitrohydrozimmtsäure beim Erhitzen ebenfalls Kohlensäure abspalten und Dinitroäthylbenzol liefern würde, allein das ist nicht der Fall: bis gegen 200° zeigt sich keine Veränderung, bei ungefähr 240° Zersetzung in eine schwammige Kohle. Auch die Dinitrophenylessigsäure giebt beim Erhitzen nicht Kohlensäure ab, wenn sie in ihren Aethyläther verwandelt ist, welcher, nebenbei bemerkt, bei 35° schmilzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich ist und sich aus letzterem in langen, farblosen Nadeln abscheidet.

Bringt man Dinitrophenylessigsäure mit wässrigem Schwefelammonium zusammen, so entsteht eine tiefviolette Lösung, welche sich von selbst erhitzt und nach einiger Zeit rothbraune Farbe annimmt. Durch Kochen wird der Ueberschuss von Schwefelammonium verjagt, Schwefel scheidet sich in grossen Mengen ab, die Flüssigkeit wird nach längerem Kochen klar und zeigt sich rothgelb gefärbt; auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure erhält man ein ziegelrothes Krystallpulver, welches in Säuren und Alkalien löslich, sich als eine Amidosäure zu erkennen giebt; in der That lieferte die Analyse Zahlen, welche darthun, dass (*p*)Amido(*o*)nitrophenylessigsäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2COOH\ (1)\\NO_2\ (2)\\NH_2\ (4)\end{cases}$$

vorliegt.

	Berechnet	Gefunden
C	48.98	48.96 pCt.
H	4.08	4.18 -
N	14.29	14.68 -

[1]) Vergl. Jahresbericht f. Chemie 1874, 379.

Dass die Nitrogrupe der Parastellung im Molekül der Dinitrophenylessigsäure in die Amidogruppe verwandelt worden ist (analog der Umwandlung des *p-o*-Dinitrotoluols[1]) und der *p-o*-Dinitrophenylpropionsäure[2]) unter gleichen Bedingungen) ist deshalb anzunehmen, weil die andere Isomere, *p*-Nitro-*o*-amidophenylessigsäure, im freien Zustand nicht beständig sein und unter Wasserabspaltung in das entsprechende innere Anhydrid, *p*-Nitrooxindol, $NO_2 . C_6H_3\begin{cases}CH_2CO\\NH\end{cases}$, übergehen würde. Auch die weiter unten erwähnten Umwandlungsprodukte bestätigen die angegebene Constitution der Amidonitrosäure.

Die neue Säure bildet lange, breite, rothbraun bis rothgelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 184—186°, löst sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether und ist unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Chlorhydrat der Amidosäure tritt in farblosen Nadeln auf, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind. Das lufttrockene Chlorhydrat löst sich nur unvollkommen in Wasser unter Abscheidung von Amidonitrosäure auf.

Bei den Versuchen die Amidogruppe der Amidonitrosäure in die Diazogruppe zu verwandeln, um alsdann durch Kochen mit Alkohol zur Orthonitrophenylessigsäure[3]) gelangen zu können, sind wir auf Schwierigkeiten gestossen, obgleich wir zunächst genau die Bedingungen innehielten, wie sie früher für die bequeme Umwandlung des entsprechenden Propionsäurederivates[4]) ermittelt worden sind; stets färbte sich die Lösung des Chlorhydrates in Wasser und Alkohol auf Zusatz vom Aethyl- oder Amylnitrit tief purpurn und nach Zugabe von Aether schieden sich tiefbraune, unkrystallinische Massen ab, welche unzweifelhaft Diazoverbindung enthielten — sie waren nach dem Trocknen explosiv — allein es konnten daraus auch keine fassbaren Spaltungsproducte mit Alkohol oder Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Um zu sehen, ob vielleicht bei den Aethern der Amidonitrosäure die Reaction in gewünschter Weise verlaufen würde, wurde die Säure in den Aethyläther verwandelt, indem die alkoholische Lösung derselben mit Salzsäuregas gesättigt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zum Auftreten alkalischer Reaction versetzt wurde: der Aethyläther der Amidonitrophenylessigsäure fiel in langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 100° aus (der Methyläther schmilzt bei 94°); das Chlorhydrat des Aethyläthers (farblose Nadeln) scheidet, in derselben Weise wie für die Amidonitrosäure angegeben, mit Aethylnitrit etc. behandelt, keine Diazoverbindung ab; allein man erhält das Zersetzungsproduct einer

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 14.
[2]) Gabriel und Zimmermann, loc. cit.
[3]) Bedson, diese Berichte XIII, 574 gewann *o*-Nitrophenylessigsäure als Nebenprodukt bei der Bereitung der Paraverbindung.
[4]) Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1680.

solchen, wenn man den Aethyläther der Säure in ein erhitztes Gemisch von concentrirter Salzsäure (1 Th.) und alkoholischer Lösung von Aethylnitrit (5 Th.), wie sie durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol entsteht, portionsweise einträgt; jedesmal schäumt die Flüssigkeit auf und nimmt bräunliche Färbung an; nach dem Verjagen des Alkohols bleibt ein braunes Harz zurück, welchem siedendes Wasser einen in langen, schwach gelben Nadeln krystallisirenden Körper entzieht, dessen Analyse zu folgenden Zahlen führte:

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV	
C	50.42	50.61	50.53	50.30	—	pCt.
H	4.20	4.40	4.42	4.40	—	-
N	11.76	—	—	—	12.15	-

Den berechneten Zahlen liegt die Formel

$$C_{10}H_{10}N_2O_5$$

zu Grunde. Die Substanz ist leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Wasser löslich, und schmilzt bei 163°; sie löst sich nicht in Ammoniak, wohl aber in fixen Alkalien und zwar mit gelber Farbe: die gelbe Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine grünlich gelbe, amorphe Fällung, welche bei 80° getrocknet 32.51 pCt. Silber enthielt, während die Formel $C_{10}H_9AgN_2O_5$ 31.40 pCt. Silber verlangt.

Auf die Constitution dieser Verbindung wird nachher eingegangen.

Nach vielfältig abgeänderten Versuchen gelang es endlich, direct aus der Amidonitrosäure eine sehr schön krystallisirende Diazoverbindung zu bereiten: es erwies sich nämlich, wollte man die Bildung der rothen Farbstoffe möglichst beschränken, als unbedingt nothwendig, stets mit grossem Ueberschuss von Salzsäure zu operiren und zwar vortheilhaft nach folgenden Verhältnissen: 1 Th. Amidonitrosäure wird unter Erhitzen in 12 Th. concentrirter Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten, wobei ein Krystallbrei entsteht, mit 4 Th. Amylnitrit geschüttelt, bis die Krystalle verschwunden und zwei Flüssigkeitsschichten entstanden sind. Dann werden 18 Th. eines Gemisches von Alkohol und Salzsäure (im Verhältniss 5:1) hinzugefügt und endlich soviel mit Salzsäure durchgeschüttelten und wieder geklärten Aethers beigemischt, bis die beiden Schichten verschwinden, wozu ungefähr 25 Th. nöthig sind. Die nunmehr schwach roth gefärbte Lösung setzt bald lange, glänzende, blassrothe Nadeln ab, welche nach Verlauf einiger Stunden abfiltrirt und mit Aether-Alkohol abgewaschen werden. Die Verbindung kann, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 60 bis 80° getrocknet werden, explodirt aber bei stärkerem Erhitzen. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ergab sie bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden I	II	III	IV	Berechnet für $C_7H_5N_4ClO_3$
C	36.64	37.08	—	—	36.76 pCt.
H	2.41	2.56	—	—	2.19 -
N	—	—	24.97	—	24.51 -
Cl	—	—	—	15.59	15.54 -

Es hat sich somit nicht wie erwartet wurde, das Chlorhydrat einer Diazonitrophenylessigsäure $Cl.N_2.C_6H_3.(NO_2).CH_2COOH$ gebildet, sondern eine Verbindung der Formel $C_7H_5N_4ClO_3$ ist entstanden und zwar nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{(Amidonitrophenylessigsäure)}}{C_8H_8N_2O_4} + 2HNO_2 + HCl = CO_2 + 3H_2O + C_7H_5N_4ClO_3.$$

Die bei der Reaction gebildete Kohlensäure bleibt grösstentheils in der Reactionsflüssigkeit gelöst, doch erkennt man sie leicht, wenn man einen Luftstrom hindurchpresst und das austretende Gas durch Kalkwasser leitet. Für die vorliegende Diazoverbindung $C_7H_5N_4ClO_3$ lässt sich folgende Constitutionsformel geben: $C_7H_5(NO).(NO_2).N_2Cl$, d. h. die Amidogruppe des Ausgangsmaterials ist in die Diazogruppe verwandelt und aus der Kohlenstoffseitenkette, dem Rest der Essigsäure, sind die Elemente der Kohlensäure ausgeschieden: ausserdem ist in das Molekül für ein Wasserstoffatom die Nitrosogruppe (NO) eingetreten, deren Stellung aus den weiter zu besprechenden Umsetzungen erhellt.

Um zunächst die Richtigkeit der Formel $C_7H_5N_4ClO_3$ zu prüfen, wurden die Zersetzungsproducte der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure und mit Alkohol studirt.

1 Th. Diazoverbindung wird portionsweise in 10 Th. erhitzter Bromwasserstoffsäure (s. G. 1.49) eingetragen, womit sie sich unter Schäumen, Braunfärbung und Abscheidung eines braunen Oeles zersetzt: die ganze Masse wird mit Wasser versetzt, erhitzt und filtrirt und der harzige Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht; in den Lösungen bilden sich nach einiger Zeit Krystallanschüsse, welche aus siedendem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt in feinen, zu Gruppen vereinten Nadeln vom Schmp. 151—153° erhalten werden, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol leicht lösen. Eine Brombestimmung ergab 32.27 pCt. Brom; ber. 32.65 pCt., die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Verbindung $C_7H_5.NO.NO_2.Br$, welche in leicht verständlicher Weise aus dem Diazokörper $C_7H_5.NO.NO_2.N_2Cl$ hervorgegangen ist.

Bei der Umsetzung der Diazoverbindung mit Alkohol wurde die Menge des entweichenden Stickstoffs gemessen; es ergab sich N = 11.48 pCt., berechnet 12.25 pCt. Aus der alkoholischen Lösung hinterbleibt nach dem Verdunsten ein braunes Oel, welches erkaltet zu einer radialfaserig krystallinischen Masse erstarrt. Sie wird zur

Reinigung mit siedendem Wasser ausgezogen, wobei nicht unbedeutende Mengen eines braunen Harzes zurückbleiben; aus der Lösung, welche mit Thierkohle entfärbt wird, und einen süssen, stechenden Geschmack besitzt, scheiden sich feine, verästelte Nadeln aus; der in Lösung bleibende Antheil wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Verbindung ist in fixen Alkalien löslich, löst sich ferner leicht in Benzol, Alkohol und Aether, weniger in heissem Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther; aus letzterem wurde die für die Analyse bestimmte Portion umkrystallisirt, sie schmolz bei 96 — 97° und ergab folgende Werthe:

	Versuch	Theorie für $C_7H_6N_2O_2$
C	50.69	50.60 pCt.
H	4.07	3.61 -
N	17.14	16.87 -

Die Spaltung der Diazoverbindung war somit wie vorauszusehen erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_5N_4O_3Cl + C_2H_5 . OH = C_2H_4O + HCl + N_2 + C_7H_6 . NO . NO_2.$$

Wird der Körper $C_7H_6 . NO . NO_2$ mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 150—160° erhitzt, so zersetzt er sich unter Aufnahme von Wasser wie folgt:

$$C_7H_6 . NO . NO_2 + H_2O = NH_3 + C_7H_5O_2 . NO_2.$$

Die Verbindung $C_7H_5O_2 . NO_2$ bildet lange, farblose Nadeln von süssem Geschmack, ist leicht löslich in Ammoniak und fixen Alkalien mit schwachgelber Farbe, schmilzt bei 145 — 147°. Die analytischen Zahlen zeigen, da eine erschöpfende Reinigung bei der geringen Menge der vorliegenden Substanz nicht thunlich erschien, keine sehr scharfe Uebereinstimmung mit der Theorie:

	Berechnet	Gefunden
C	50.30	51.14 pCt.
H	2.99	3.19 -
N	8.38	8.98 -

Doch stellt die Natur des Reductionsproductes, welches aus der Verbindung $C_7H_5O_2 . NO_2$ erhalten wird, die Zusammensetzung der letzteren ausser Zweifel: wird nämlich die bei 145—147° schmelzende Verbindung in ein erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, so löst sie sich, und die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung giebt nach dem Eindampfen und vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak eine krystallinische Abscheidung einer Amidosäure, welche sich an ihrem Verhalten als Anthranilsäure, d. i. *o*-Amidobenzoësäure erkennen lässt: sie bildet lange, beiderseitig zugespitzte Nadeln vom Schmp. 144°, sublimirt und zerfällt dabei theilweise in Kohlensäure und Anilin und giebt ein schwer lösliches, blaugrünes Kupfersalz.

Die Verbindung $C_7H_5O_2.NO_2$, aus welcher die Anthranilsäure nach der Gleichung:

$$C_7H_5O_2.NO_2 + H_6 = 2H_2O + C_7H_7NO_2$$

entstand, ist somit *o*-Nitrobenzoësäure, für welche von L. Liebermann[1]) als Schmp. 146—147°, von Widnmann[2]) 149° angegeben wird.

Die Umwandlung der Verbindung $C_7H_6.NO.NO_2$ in *o*-Nitrobenzoësäure unter Auslösung der NO-Gruppe macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Nitrosogruppe nicht am Benzolkern, sondern in der Seitenkette steht, dass mithin nicht ein Nitrosonitrotoluol, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO\\NO_2\end{cases}$, sondern ein Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol, $C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\NO_2\end{matrix}.NO.\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}$ vorliegt.

Die Annahme findet eine weitere Stütze in dem Verhalten der fraglichen Verbindung bei der Oxydation.

Löst man 1 Molekül der Verbindung $C_7H_6.NO.NO_2$ in soviel $\frac{1}{10}$ normaler Kaliumbichromatlösung unter Erwärmen auf, dass 1 Atom disponiblen Sauerstoffs vorhanden ist, so findet auf Zusatz von Schwefelsäure sofort Oxydation statt, die Flüssigkeit wird grün und mit den Wasserdämpfen entweicht ein äusserst stechend riechender Körper, der sich im Kühler zu Oeltröpfchen verdichtet, und aus dem Destillat in langen, glänzenden Nadeln abscheidet, welche bei 43.5—44.5° schmelzen, wenig von Wasser, leicht von den anderen üblichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Aus den wässrigen Filtraten von den Krystallen werden durch Erschöpfen mit Aether weitere Mengen der nämlichen Substanz gewonnen.

Die Elementaranalysen führten zur Formel $C_7H_5NO_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	55.63	55.14
H	3.31	3.42
N	9.27	9.81

Die Formel lässt den Körper als einen Nitrobenzaldehyd interpretiren; von den drei möglichen Isomeren desselben ist bis jetzt mit Sicherheit nur die Metaverbindung bekannt, welche durch Nitriren von Bittermandelöl entsteht und nach Bertagnini[3]) bei 46°, nach Lippmann und Hawliczek[4]) bei 58° schmilzt. Letztere Angabe können wir bestätigen; in dem rohen Metanitroproduct ist sicherlich auch etwas

---

[1]) Diese Berichte X, 1088.
[2]) Diese Berichte X, 1159.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 79, 259.
[4]) Diese Berichte IX, 1468.

von der Orthoverbindung enthalten, dies geht aus Rudolphs [1]) Untersuchung hervor, wenngleich Ihm die Abscheidung der reinen Verbindung nicht gelang. Unsere bei 43°.5—44°.5 schmelzende Verbindung ist *o*-Nitrobenzaldehyd: dies zeigte sich, als sie der Perkin'schen Reaction unterworfen, d. i. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat mehrere Stunden gekocht wurde; die Flüssigkeit war schwachbraun gefärbt, wurde mit Wasser versetzt und gekocht bis zum Verschwinden der anfangs gebildeten Schichten: beim Erkalten schieden sich feine Kryställchen ab, die durch mehrmaliges Umkrystalliren gereinigt, bei 240°.5—241°.5 unter partieller Sublimation schmolz. Es war somit nach der Gleichung

$$NO_2 . C_6 H_4 . COH + CH_3 . COOH = H_2O + NO_2 . C_6 H_4 . CH : CH . COOH$$

o-Nitrozimmtsäure entstanden, für welche Baeyer [2]) den Schmelzpunkt 240°, Tiemann und Oppermann [3]) 237° angeben, während die Paraverbindung bei 285—286°, die Metaverbindung bei 196—197° schmilzt [3]).

Es wird also auch bei der Oxydation des Körpers $C_7 H_6 NO . NO_2$ die Nitrosogruppe eliminirt, was mit der Auffassung der Verbindung $C_7 H_5 NO . NO_2$ als Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol wohl übereinstimmt.

Für die zuvor beschriebene Diazoverbindung, $C_7 H_5 N_4 ClO_3$, und den daraus erhaltenen Bromkörper $C_7 H_5 . NO . NO_2 . Br$ ergeben sich mithin die folgenden Constitutionsformeln und Benennungen:

$C_6 H_3 \begin{cases} CH_2 . NO & (1) \\ NO_2 & (2) \\ N . N . Cl & (4) \end{cases}$

Chlorid des Nitrosomethyl-*o*-nitro-*p*-diazobenzols

$C_6 H_3 \begin{cases} CH_2 . NO & (1) \\ NO_2 & (2) \\ Br & (4) \end{cases}$

Nitrosomethyl-*o*-nitro-*p*-brombenzol

In welcher Beziehung stand nun der früher erwähnte Körper, $C_{10} H_{10} N_2 O_5$, zu den eben besprochenen Verbindungen? Dass eine ätherartige Verbindung vorlag, konnte in Folge seiner Entstehung aus dem Aethyläther der Amidonitrophenylessigsäure erwartet werden und wurde auch durch sein Verhalten gegen concentrirte Salzsäure bei 159 — 160° bestätigt: er zerfällt nämlich glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10} H_{10} N_2 O_5 + H_2 O + HCl = NH_3 + CO_2 + C_2 H_5 Cl + C_7 H_5 NO_4$$

das Chloräthyl wurde an der grüngesäumten Flamme, die beim Aufschmelzen des Rohres entstand, ferner Ammoniak und Kohlensäure in der üblichen Weise erkannt; die langen, feinen Nadeln, welche den Rohrinhalt erfüllten, erwiesen sich in Form, Geschmack und Schmelzpunkt

---

[1]) Diese Berichte XIII, 310.
[2]) Diese Berichte XIII, 2257.
[3]) Diese Berichte XIII, 2056.

(145—147°), sowie durch Analyse mit dem Spaltungsprodukt des Nitroso-*o*-nitrobenzols, d. h. mit *o*-Nitrobenzoësäure identisch.

	Gefunden	Berechnet
C	51.21	50.30 pCt.
H	3.63	2.99 -

Wahrscheinlich findet in erster Phase eine Umwandlung des Körpers $C_{10}H_{10}N_2O_5$ in Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol statt:

$$C_{10}H_{10}N_2O_5 + HCl = C_2H_5Cl + CO_2 + C_7H_6N_2O_3,$$

welches durch die weitere Wirkung der Salzsäure, wie oben gezeigt, in *o*-Nitrobenzoësäure sich umsetzt. Hiernach ergeben sich für die Bildung der Substanz $C_{10}H_{10}N_2O_5$ folgende Gleichungen:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2COOC_2H_5 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases} + 2HNO_2 + HCl = 3H_2O$$

$$+ C_6H_3\begin{cases}CH(NO).COOC_2H_5\\ NO_2\\ NNCl\end{cases}$$

(nicht isolirt)

$$C_6H_3\begin{cases}CH.(NO).COOC_2H_5\\ NO_2\\ N:N.Cl\end{cases} + C_2H_5.OH - C_2H_4O - HCl - N_2$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH.(NO).COOC_2H_5 & (1)\\ NO_2 & (2)\end{cases} = C_{10}H_{10}N_2O_5$$

o-Nitrophenylnitrosoessigsaures Aethyl.

Hinsichtlich der Verbindungsfähigkeit mit Alkalien stellt sich der vorliegende Nitrosoäther, sowie das Nitrosomethylnitrobenzol vielen anderen Nitrosoverbindungen an die Seite: z. B. dem Nitrosooxindol [1]), Nitrosomalonylharnstoff [2]), Nitrososulfhydantoïn [3]), Nitrosoacetessigäther, Nitrosoäthyl- und -methylaceton [4]), Nitrosopropionsäureäther, Nitrosoaceton [5]), u. s. w. Die schwachsauren Eigenschaften sollen durch die Gruppe CH.(NO) veranlasst werden [5]), doch ist zu bemerken, dass im Nitrosoanthron $C_6H_4\begin{cases}CH.(NO)\\ CO\end{cases}C_6H_4$ [6]) die nämlich Atomgruppirung als höchst wahrscheinlich, wenn auch nicht als vollkommen bewiesen, angenommen wird, ohne dass der Körper in Alkali löslich wäre. Ferner ist das Nitrosoguanidin [7]) alkalilöslich, obwohl darin schwerlich die Gruppe CH.(NO) vermuthet werden kann.

Ueber die salzartigen Verbindungen des Nitrosomethylnitrobenzols werden wir später berichten.

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 140, 1.
[2]) Idem, ibid. 127, 199.
[3]) Maly, diese Berichte XII, 969.
[4]) V. Meyer und Züblin ibid. XI, 828.
[5]) Idem, ibid. 694.
[6]) Liebermann und Lindemann, diese Berichte XIII, 1584.
[7]) Jousselin, Compt. rend. 85, 548.

Bei Reduktion der Dinitrophenylessigsäure vermittelst Zinn und Salzsäure werden wie vorauszusehen beide Nitrogruppen in Amidogruppen verwandelt, alsdann treten die Elemente des Wassers aus den beiden in der Orthostellung befindlichen Seitenketten aus, und man erhält *p*-Amidooxindol $C_6H_3\begin{cases}CH_2CO & (1)\\ NH & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$, ein Isomeres des Amidooxindols von Baeyer, welches letztere aus dem Nitrosooxindol $C_6H_4\begin{cases}CH.(NO).CO\\ NH\end{cases}$ [1]) gewonnen, die Amidogruppe in der Seitenkette enthält.

Bezüglich der Darstellung des *p*-Amidooxindols ist zu bemerken, dass man die mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreite, farblose Lösung möglichst schnell eindampfen muss, weil durch die fortgesetzte Einwirkung der Hitze die Lösung immer dunkler wird und schliesslich verharzt; man entfernt die Flamme, wenn Kryställchen auf der Oberfläche zu erscheinen beginnen, lässt erkalten, saugt den gelblichen Krystallbrei des Chlorhydrates ab, wäscht mit concentrirter Salzsäure nach und löst ihn in Wasser; auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich bald kugelförmige, radialfasrige, farblose Krystalle ab, welche die Flüssigkeit zu einem Brei erstarren machen der von der Oberfläche aus langsam eine dunkle Farbe annimmt. Aus kochendem Wasser schiesst die Verbindung in glasglänzenden, langen Spiessen an, wobei indess ebenfalls jene Dunkelfärbung bemerkt wird; aus der Mutterlauge erhält man fast ausschliesslich schmierige, schwarze Massen. Der Körper scheint, wie das Oxindol selber, ziemlich leicht oxydirbar zu sein. Der Schmelzpunkt liegt in der Nähe von 200°, eine genaue Bestimmung geht nicht an, weil die Substanz bereits weit vor dem eigentlichen Schmelzen tiefdunkel gefärbt wird. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	64.87	64.64 pCt.
H	5.40	5.58 -
N	18.92	19.08 -

p-Amidooxindol ist eine ausgesprochene Basis, sie bildet mit Säuren krystallisirende Salze und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Aus dem *p*-Amidooxindol lässt sich mit Leichtigkeit eine schön krystallisirende Nitrosoverbindung gewinnen, wenn man es in überschüssiger Salzsäure gelöst mit Alkohol und Aether vermischt, bis eine klare Lösung entsteht und alsdann Amylnitrit hinzufügt; sofort scheiden sich gelbe bis gelbbraune, kleine Nadeln aus, welche getrocknet beim

[1]) Diese Berichte II, 683; XI, 1228.

Erhitzen verpuffen, allein von heissem Alkohol nur schwierig angegriffen zu werden scheinen; den Analysen zufolge liegt ein Körper der Formel $C_8H_5N_4Cl$ vor:

	Gefunden	Berechnet
C	43.25	42.76 pCt.
H	2.76	2.23 -
Cl	15.68	15.81 -

Es lässt sich die neue Verbindung $C_8H_5N_4O_2Cl$ als das Chlorid des *p*-Diazonitrosooxindols

$$C_6H_3\begin{cases}CH(NO).CO & (1)\\ NH & (2)\\ NNCl & (4)\end{cases}$$

auffassen. Weitere Versuche sind die Berechtigung dieser Formel zu prüfen bestimmt.

---

160. S. Gabriel: Ueber die Darstellung von Sulfonacetsäuren (Sulfonessigsäuren).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLII.)

Am Schluss einer Arbeit über Derivate der Sulfacetsäure[1]) sprach ich von Versuchen, die erhaltenen Säuren: $C_6H_4(S.CH_2COOH)_2$, $C_7H_6.(S.CH_2COOH)_2$, $C_6H_5.CH_2.S.CH_2COOH$ durch Oxydation in die entsprechenden Sulfonverbindungen, $C_6H_4(SO_2.CH_2COOH)_2$, $C_7H_6(SO_2.CH_2COOH)_2$, $C_6H_5.CH_2.SO_2CH_2COOH$ überzuführen. Die Experimente mit der ersten und letzten Säure haben bis jetzt keine fassbaren Producte ergeben: als Oxydationsmittel fand nach Claëson's[2]) Vorschrift Permanganat Verwendung.

Allein es ist mir gelungen, Sulfonacetsäuren direct ohne Oxydation und zwar in der Weise zu gewinnen, dass ich chloressigsaures auf sulfinsaures Alkali einwirken liess, wobei die Reaction im Sinne folgender Gleichung verlief:

$$R.SO_2.Na. + Cl.CH_2.COONa = NaCl + R.SO_2.CH_2COONa.$$

Dass die direct erhaltenen mit den durch Oxydation der entsprechenden Sulfacetsäuren erhaltenen Sulfonacetsäuren identisch sind, zeigt sich an der gleich zu beschreibenden Phenylsulfonacetsäure; hierin liegt eine Bestätigung für die durch R. Otto's[3]) umfassende Versuche gestützte Ansicht, dass der durch Metall ersetzbare Wasser-

---

[1]) Diese Berichte XII, 1638.
[2]) Diese Berichte VIII, 122.
[3]) Diese Berichte XIII, 1272.

stoff der Sulfinsäure sich in directer Verbindung mit dem Schwefel befindet.

1) Phenylsulfonacetsäure, $C_6H_5.SO_2.CH_2COOH$, wird erhalten, wenn man 1 Molekül Benzolsulfinsäure (oder benzolsulfinsaures Alkali) und 1 Mol. Chloressigsäure in Wasser löst, mit Natronlauge neutralisirt und zunächst über freiem Feuer bis zur Abscheidung von Kochsalz dann die syrupöse Masse auf dem Wasserbad bis zur Trockniss eindampft. In wenig Wasser gelöst, scheidet das Reactionsproduct auf Zusatz von Salzsäure Oeltröpfchen ab, welche nach einiger Zeit erstarren: sie werden schneller fest, wenn man sie mit Aether ausschüttelt und den Auszug auf dem Wasserbade verdunstet, bis auch der grösste Theil des Wassers aus dem Rückstand entwichen ist.

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; aus siedendem Benzol erhält man sie in farblosen Nadeln, welche bei 110—111° schmelzen. Claëssen (loc. cit.), welcher Phenylsulfonsäure durch Oxydation von Phenylsulfacetsäure, $C_6H_5.S.CH_2COOH$, erhielt, giebt 109° als Schmelzpunkt an. Die Säuren sind also identisch. Eine Schwefelbestimmung bestätigte die obige Formel:

	Gefunden	Berechnet
S	15.87 pCt.	16.00 pCt.

2) *p*-Toluolsulfonacetsäure, $C_7H_7.SO_2.CH_2COOH$, lässt sich der vorigen Verbindung völlig analog aus *p*-Toluolsulfinsäure gewinnen. Sie erstarrt bei ihrer Abscheidung durch Salzsäure sofort und ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Aus Benzol setzt sie sich in kleinen Krystallen ab, und schmilzt bei 117.5—118.5°. Ihr Schwefelgehalt betrug

14.69 pCt.; berechnet 14.95 pCt.

Das *p*-toluolsulfonacetsaure Silber scheidet sich aus heissen Lösungen des Ammoniaksalzes und Silbernitrats in glänzenden, rhombischen Tafeln aus: sie enthielten

33.83 pCt. Ag; berechnet 33.64 pCt.

In Folge der schwierigen Gewinnung der benzoldisulfinsauren [1]) und der benzylsulfinsauren [2]) Salze ist die Darstellung der eingangs erwähnten Phenylendisulfon- und Benzylsulfonacetsäure noch nicht gelungen.

---

[1]) C. Pauly, diese Berichte IX, 1595.
[2]) R. Otto und R. Lüders, diese Berichte XIII, 1286 ff.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber die specifische Refraction $\left(\frac{\mu_A - 1}{d}\right)$ **und Dispersion** $\left(\frac{\mu_H - \mu_A}{d}\right)$ **isomerer Verbindungen** von J. H. Gladstone (*Philos. Mag.* (5) **11**, 54). Die Versuche haben folgendes ergeben: 1) Isomere Substanzen, welche bezüglich anderer optischer Eigenschaften, wie des Drehungsvermögens, stark von einander abweichen, haben dennoch nahe übereinstimmende specifische Refraction und Dispersion. Dies findet statt bei: a) den Terpenen, b) Rohr-, Trauben-, Honigzucker und Gummi, c) Weinsäure und Traubensäure, d) Rechtsdrehendem Carvol aus Kümmelöl, linksdrehendem Carvol aus Dillöl, Menthol. — 2) Die polymeren Gruppen: $C_{10}H_{16}$ Terpene und Citrene, $C_{15}H_{24}$ Cedrene, $C_{20}H_{32}$ Colophen zeigen fast gleiche Werthe für die specifische Refraction. Es wird noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Refractionsäquivalente (Spec. Refract. $\times$ Mol. Gew.) dieser drei Klassen sehr nahe in dem Verhältniss 2, 3, 4 zu einander stehen. (Dies ist übrigens ganz selbstverständlich, da die Moleculargewichte genau dieses Verhältniss zeigen.) — 3) Die bekannte Erfahrung, dass metamere Substanzen nahe Uebereinstimmung in ihrer specifischen Refraction und Dispersion zeigen können, wird an folgenden neuen Beispielen bestätigt: C_3H_7J Propyl- und Isopropyljodid. — C_7H_8O Cresol aus Thymol, Metacresol, Benzylalkohol. — $C_7H_5(NO_2)O_2$ α- und β-Nitrobenzoesäure. — $C_{11}H_{14}O_2$ Buttersaures und isobuttersaures Benzyl. — C_7H_7Cl Monochlortoluol und Benzylchlorid. — Dagegen finden erhebliche Differenzen in Folge verschiedener chemischer Constitution statt bei: C_6H_6O Aceton und Allylalkohol, und $C_6H_{12}O_2$ Buttersaures Aethyl. — $C_{10}H_{14}O$ Carvol und Thymol. — $C_6H_6(NO_2)N$ α- und β-Nitranilin. — $C_9H_{10}O_2$ Cresylacetat und Benzylacetat. — $C_{10}H_{12}O_2$ Phenyläthylacetat und Hydrocinnamenacetat.

Landolt.

Ueber das specifische Volum des Chlorals von Laura Passavant (*Chem. soc.* 1881, I, 53). Das aus Chloralhydrat mittels Schwefelsäure gewonnene und wiederholt über Kalk destillirte Chloral zeigte bei 0° das specifische Gewicht 1.54179 und das relative Volum bei seiner Siedetemperatur (97.73° corr.) = 1.12602. Der Quotient

dieser beiden Zahlen, 1.3692, giebt das specifische Gewicht des Chlorals bei seiner Siedetemperatur an; der Quotient aus dem Molekulargewicht 147.01 und der Zahl 1.3692 das specifische Volum zu 107.37. Das Sauerstoffatom hat somit im Chloral denselben Werth wie im Aldehyd. Schotten.

Anorganische Chemie.

Einige neue Uransalze von F. W. Clarke und Mary E. Owens (*Amer. chem. Journ.* 1880, 331), siehe *diese Berichte* XIV, 35.

Ueber die Ersetzung des Natrons im Chlornatrium durch Kupferoxydhydrat von D. Tommasi (*Compt. rend.* 92, 453). Feuchtes Kupferhydrat zu Kochsalzlösung gesetzt, macht eine kleine Menge Natriumhydrat frei (ca. 0.1 pCt. vom NaHO), eine etwas grössere Menge (ca. 0.17—0.27 pCt.), wenn man vor dem Kupferhydratzusatz die Kochsalzlösung mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure schwach angesäuert hat. Pinner.

Ueber die Löslichkeit von Chlorsilber in Wasser von J. P. Cooke (*Amer. Journ. of science* 21, 220—226). Die bekannte Löslichkeit des frisch gefällten Chlorsilbers in heissem Wasser, welches frei ist von Silbersalzen und geringen Mengen Salzsäure wurde einem quantitativen Studium unterworfen. Es fand sich, dass beim Waschen eines 1.4561 g wiegenden Niederschlages von Chlorsilber mit 66 L kochenden Wassers 0.2241 g in Lösung gingen, welche sich zum Theil beim Erkalten in deutlichen Würfeln wieder ausschieden. Doch auch im kalten destillirten Wasser blieb ein Theil des Chlorsilbers gelöst, welches erst nach Zusatz von Silbernitrat oder Salzsäure wieder ausfiel. Die Löslichkeit eines Silberchloridniederschlages ist dadurch beschränkt, dass allgemach durch Einwirkung des heissen Wassers das Chlorsilber aus dem flockigen in den pulvrigen Zustand übergeht (krystallinisch wird), in welchem es nicht mehr von Wasser gelöst wird. Die Löslichkeit in kochendem Wasser beträgt ungefähr 0.002 g auf 1 L, von denen die Hälfte etwa auf Zusatz von Salzsäure wieder ausfällt, während die ganze Menge durch Silbernitrat niedergeschlagen wird. Ist nun dieser Grad der Löslichkeit auch bedeutungslos für die gewöhnlich ausgeführten Chlorbestimmungen, so muss er doch bei sehr genauen Bestimmungen in Betracht gezogen werden. Man kann die Auflösung von Chlorsilber vermeiden, wenn man den Niederschlag nicht mit reinem heissem Wasser auswäscht, sondern mit einer Silbernitratlösung von 0.05 g auf 1000 ccm und erst zuletzt destillirtes Wasser anwendet. Mylius.

Ueber die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure bei Gegenwart von Wasser oder wenig löslicher Chlormetalle von

Fr. Ruysson und Eug. Varenne (*Compt. rend.* **92**, 524). Verfasser haben gefunden, dass die Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter Salzsäure nahezu dieselbe bleibt auch bei Anwendung wachsender Mengen von Silberlösung, dass bei Zusatz von Wasser zur Salzsäure im Verhältniss von 45 zu 62, die Löslichkeit des Chlorsilbers abnimmt im Verhältniss 824 : 352. Metallsalze scheinen im Allgemeinen die Löslichkeit des Chlorsilbers ein wenig zu fördern.

Pinner.

Beitrag zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen von S. M. Jörgensen, (*Journ. prakt. Chem.* (2) **28**, 227—263). III. Ueber Nitratopurpureokobaltsalze. Nachdem der Verfasser in zwei früheren Abhandlungen seine Untersuchungen über Chloropurpureokobaltsalze (*diese Berichte* XI, 2140) und über Bromopurpureokobaltsalze (*diese Berichte* XII, 1010) dargelegt hatte, giebt er nun seine Beobachtungen über die Nitratopurpureoverbindungen, welche 2 Aequivalente des elektronegativen Radicales NO_3 fester gebunden halten. Die Untersuchung geht aus von dem Nitratopurpureokobaltnitrat $(NO_3)_2 . (Co_2 . 10NH_3) . 4NO_3$. Dieses von Gibbs und Genth (*Jahresber.* 1857, 227) als wasserfreies Roseokobaltnitrat näher beschriebene, später von Gibbs (*diese Berichte* IV, 790) als Purpureoverbindung erkannte Salz wird am vortheilhaftesten nach folgendem Verfahren gewonnen, welches nach dem von Blomstrand (*Journ. f. prakt. Chemie* [2] 3, 206) zur Darstellung von Luteo- und Roseokobaltjodiddisulfat gegebenem passend abgeändert ist: 20 g Kobaltcarbonat werden mit der eben nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die warme Flüssigkeit (etwa 100 ccm) mit 200 ccm starkem Ammoniak versetzt, in einer Flasche bis zum schwachen Sieden erhitzt und in kleinen Antheilen 1 Atom Jod für 1 Atom Kobalt zugegeben, bis alles Jod verschwunden und ein bräunlichgelber, krystallinischer Niederschlag aufgetreten ist. Nach völligem Erkalten wird filtrirt. Der gelbe Niederschlag von Luteosalz wird mit verdünntem Ammoniak einige Male gewaschen, das Waschwasser durch Schütteln mit Ammoniumnitrat von gelöstem Luteosalz befreit, mit dem rothen Filtrate vereinigt und mit roher Salpetersäure versetzt, bis Roseonitrat sich auszuscheiden beginnt, dann noch 0.5 L Salpetersäure zugegeben und 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierdurch scheidet sich alles Kobalt als Nitratopurpureonitrat ab, während das Jod als Jodsäure in Lösung geht. Der Niederschlag wird erst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Der Vorgang verläuft entsprechend der von Blomstrand gegebenen Formel:

$$4\,Co . N_2O_6 + 22\,NH_3 + 2\,J_2 = (Co_2 . 10\,NH_3)\,{}^{J_2}_{4NO_3} + (Co_2 . 12\,NH_3)\,{}^{J_2}_{4NO_3}.$$

Aus 20 g Kobaltcarbonat hat der Verfasser in mehreren Darstellungen 22.5—26.1 g Nitratonitrat und 23.2—24.3 g Luteonitrat erhalten. Das Nitratopurpureokobaltnitrat ist ein krystallisches, intensiv rothes, vorherrschend in Oktaëdern krystallisirtes Salz mit violettem Stich. Kochen mit Wasser zersetzt es vollständig unter Abscheidung von schwarzem Kobaltoxydhydrat; in heissem verdünnten Ammoniak ist es ohne tiefere Zersetzung zu einer rothvioletten Flüssigkeit löslich, welche mit Salpetersäure Roseonitrat abscheidet. In reinem kalten Wasser schwer, doch ohne Zersetzung löslich, 1 Theil Salz in 273 Theilen Wasser bei 16° C., während 1 Theil Roseonitrat bei 15° C. nur 20 Theile Wasser zur Lösung erheischt. Die Nitratosalze geben bei Behandlung mit heissem Wasser noch leichter als die entsprechenden Chloro- und Bromopurpureosalze in die Roseosalze über; es können daher nur solche Umsetzungen als Reaktionen auf Nitratosalz gelten, welche mit kalt und frisch bereiteter Lösung angestellt worden sind. Das Nitratonitrat wird durch verdünnte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure sogleich als Nitratochlorid oder Bromid gefällt; verdünnte Schwefelsäure, Fluorsiliciumwasserstoff und Kaliumgoldchlorid erzeugen keine, Wasserstoffplatinchlorid nach kurzem Stehen eine zinnoberrothe Fällung; $NaHgCl_3$ fällt nicht, Na_2HgCl_4 erst beim Stehen und Schütteln einen rothen, krystallischen Niederschlag; unterschwefelsaures Natron fällt vollständig; Kaliumchromat scheidet ein ockergelbes, Dichromat ein orangefarbenes Salz aus; pikrinsaures Natron erzeugt reichlichen, prachtvoll glänzenden, rothgelben Niederschlag, oxalsaures Ammon fällt das Nitrat nicht, wohl aber das Chlorid. Durch Gegenüberstellung der entsprechenden Reaktionen des Roseonitrates, sowie durch den Unterschied der Löslichkeit beweist der Verfasser, dass beide Salze völlig verschiedenen Reihen angehören. Nitratopurpureokobaltchlorid, $(NO_3)_2(Co_2 . 10NH_3) . Cl_4$, durch Uebergiessen des feingepulverten Nitratonitrates auf dem Filter mit Wasser von 30° und öfterem Zusatze eines Tropfens Schwefelsäure und Einfliessenlassen der Lösung in eiskalte, überschüssige, verdünnte Salzsäure dargestellt, ist ein feinkrystallischer, oktaëdrischer, rother Niederschlag mit Stich ins Violette, unlöslich in Salzsäure und Weingeist, in kaltem Wasser jedoch leichter löslich als das Nitratonitrat. Jod in Jodkalium fällt aus der Lösung beim Stehen prachtvolle, millimeterdicke, metallglänzende, polarisirtes Licht absorbirende, dunkle Nadeln eines Superjodides. Mit Silberoxyd geschüttelt giebt die Lösung des Chlorides nicht das Nitratohydrat, sondern das Roseohydrat, mit Silbercarbonat dagegen das mit tief rother Farbe lösliche Nitratocarbonat. — Nitratopurpureokobaltbromid ist nach Darstellung, Zusammensetzung und Verhalten dem vorigen durchaus analog, nur mehr violett von Farbe. — Nitratopurpureokobaltquecksilberchlorid, $(NO_3)_2 . (Co_2 . 10NH_3) . (HgCl_4)_2$, wird aus

der Lösung des Chlorides durch Zusatz einer $\frac{1}{4}$ normalen Lösung von Na_2HgCl_4 nebst überschüssigem Kochsalz oder Salmiak als scharlachrothes Salz in millimeterlangen, schief abgeschnittenen Prismen erhalten; durch $\frac{1}{4}$ normales $NaHgCl_3$ wird ein blassrothes Salz gefällt, welches unter der Mutterlauge rasch in das scharlachrothe übergeht. — **Nitratopurpureokobaltplatinchlorid**, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . PtCl_6$, durch Wasserstoffplatinchlorid aus den kalt bereiteten Lösungen des Nitratonitrates oder Nitratochlorides als zinnoberrothes Salz gefällt. Beim Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure geht alles Platinchlorid in Lösung, während Nitratochlorid ungelöst bleibt. — **Nitratopurpureokobaltdithionat**, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2S_2O_6, 2H_2O$, durch Fällen des Nitratonitrates oder Nitratochlorides mit unterschwefelsaurem Natron erhalten als schön rother, seideglänzender Niederschlag, aus schief abgeschnittenen, höchst charakteristisch verwachsenen Nadeln bestehend. — **Nitratopurpureokobaltsulfat**, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2SO_4, 2H_2O$, wird durch Lösen des Nitratochlorides in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Weingeist in rothen Nadeln von der Form des Nitratonitrates gewonnen. — **Nitratopurpureokobaltchromat**, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2CrO_4$, erhalten durch Fällung der kaltgesättigten Lösung mit normalem, chromsauren Kali als ockergelber bis ziegelrother Niederschlag, ein Aggregat von Oktaëdern bildend; verpufft schwach beim Erhitzen über der Lampe und giebt beim Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure Nitratochlorid und Chromsäure. — **Nitratopurpureokobaltdichromat**, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2Cr_2O_7, 2H_2O$, bildet einen orangefarbigen Niederschlag von farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten; beim Erwärmen heftig verpuffend. — **Nitratopurpureokobalt-Diaminkobaltnitrit**, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2[(NO_2)_3 . Co_2, 4NH_3]$, entsteht als orangerother Niederschlag, wenn eine 40^0 warme gesättigte Lösung von Erdmann's Salz, $K_2 . (NO_2)_8 . (Co_2, 4NH_3)$ zur kalt bereiteten Lösung des Nitratonitrates gegeben wird. — **Nitratopurpureokobaltoxalat**, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2C_2O_4$, aus dem Nitratochloride mit oxalsaurem Ammon fällbar in Gestalt rother, mehrere Millimeter langer Nadeln. — Im Nachtrage zeigt der Verfasser die für Unterscheidung der Roseo- von den Chloropurpureo- u. s. w. Salzen wichtige Thatsache, dass die von Braun (*Untersuchungen über Kobaltammoniakverbindungen, Göttingen* 1862, 26) und später von Gibbs (*Proceed. American Akad.* 11, 6) mit Natriumpyrophosphat aus Chloropurpureokobaltchlorid wie aus Nitratonitrat dargestellte Verbindung eine Roseoverbindung sei, indem die Purpureosalze der genannten Experimentatoren in Roseosalze übergegangen waren. Je nach dem Verhältnisse zwischen Pyrophosphat und Roseosalz werden zwei verschiedene Verbindungen gefällt: 3 Molek. Pyro-

phosphat mit 2 Molek. Roseosulfat geben einen Brei rosenrother Krystalle eines natronfreien, leicht verwitternden Salzes der Formel: $(Co_2, 10NH_3)_2 . (P_2O_7)_3, 16H_2O$. — 1 Molek. Roseosalz auf 3 Molek. Pyrophosphat oder 1 Molek. Roseosalz zu 2 Molek. Pyrophosphat geben anfänglich einen Brei feiner rosenrother Nadeln, welcher nach einigem Stehen in ein hexagonales Salz der Formel $(Co_2, 10NH_3).(P_2O_7)_2 . Na_2, 25H_2O$ sich umwandeln. Dieses Salz verliert bei 100° 23 Molek. Wasser, wird violett und zerfliesst an der Luft zu einem dunkelvioletten Theer, der in Wasser sich theilweise löst, während ein röthlich gelbes krystallisches Luteosalz zurückbleibt. — Das von Carstanjen *(De connubiis ammoniacocobalticis, Berlin 1861)* erwähnte Salz, $(Co_2 . 10NH_3)Cl_6 . 6HgCl_2, 12H_2O$, konnte der Verfasser nicht erhalten, ebensowenig das von Gibbs [*Journ. prakt. Chem.* (2) 18, 225] beschriebene Chloropurpureokobaltquecksilberchlorid, $Cl_2 . (Co . 10NH_3) . Cl_4, 4HgCl_2$. Das von ersterem beschriebene Roseokobaltquecksilberchlorid, $(Co_2 . 10NH_3)Cl_6 . 6HgCl_2 . 4H_2O$, verliert bei 100° alles Wasser und ist dann in das Chloropurpureosalz verwandelt. Schertel.

Ueber das Verhalten des silberhaltigen Wismuthes beim Umkrystallisiren von Cl. Winkler [*Journ. prakt. Chem.* (2) 28, 298]. Der Verfasser bestätigt, seine frühere Ansicht modificirend, die Wahrnehmung R. Schneiders (*diese Berichte* XIV, 249), dass aus silberhaltigem Wismuth zuerst silberärmere Krystalle anschiessen und der grössere Theil des Silbers in der Mutterlauge bleibt. Ausser kleineren Versuchen im Laboratorium theilt er auch die Ergebnisse solcher mit, welche auf seine Veranlassung auf dem sächsischen Blaufarbenwerke Pfannenstiel in grösserem Massstabe angestellt worden sind. Es gelang aus bestraffinirtem Wismuth, wie auch aus halbraffinirtem mit einem Silbergehalt von je 0.101 pCt. durch dreimalige Krystallisation 21.8 pCt. des Gesammtsilbers in die Krystalle, 78.2 pCt. in die Mutterlauge zu bringen, so dass die Möglichkeit eröffnet ist, Wismuth durch Pattinsoniren entsilbern zu können. Schertel.

Ueber die Gaseinschlüsse im Rauchquarz von Branchville von Arth. M. Wright (*Amer. journ. of science* 21, 209). Das genannte Mineral enthält die bekannten, aus einer oder zwei Flüssigkeiten und einer Gasblase bestehenden Einschlüsse in aussergewöhnlicher Menge und von aussergewöhnlicher Grösse, so dass Stücke desselben beim Erhitzen in Folge der Steigerung des Gasdruckes decrepitiren. Dasselbe gab daher Gelegenheit die Natur der Einschlüsse, von welchen man bisher mit gutem Recht annimmt, dass sie aus flüssiger und gasförmiger Kohlensäure und zuweilen Wasser bestehen, näher zu untersuchen. Der Quarz lieferte beim Erhitzen Wasser und das 0.97 bis 1.65fache seines Volums an Gas. Letzteres bestand aus

Kohlensäure	98.33 pCt.
Stickstoff	1.67 -
Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure, Ammoniak, Fluor, Chlor?	Spuren

Das Verhältniss von Wasser zu Gas war folgendes:

Kohlensäure	30.48	Vol. pCt.
Stickstoff	0.50	- -
Wasserdampf von 100°	69.02	- -

Mylius.

Ueber die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrat beim Ozonisiren der Luft durch nassen Phosphor von A. R. Leeds (*Chem. News* XLIII, 97). Im Widerspruch mit der Beobachtung Kingzetts (*diese Berichte* XIV, 248), dass das Wasserstoffsuperoxyd nicht mit dem Ozon fortgerissen wird, sondern in dem Gefäss bleibt, in welchem der Phosphor die Luft zersetzt, hält der Verfasser seine Ansicht aufrecht, dass die in ungefähr gleichen Mengen sich bildenden Produkte, Ozon und H_2O_2, ohne bedeutende Absorption durch eine Reihe von Waschflaschen streichen. Das dritte Einwirkungsprodukt des Phosphors auf feuchte Luft, Ammoniumnitrat, bleibt theils in dem ersten Gefäss, theils in den Waschflaschen.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die Oxydation der Lävulinsäure von B. Tollens (*Ann.* 206, 257—271) hat Verfasser bereits in *diesen Berichten* (XII, 334) Mittheilung gemacht.

Pinner.

Untersuchungen über die substituirten Benzylverbindungen: Die Synthese von Anthracen und Phenanthren aus Orthobrombenzylbromid von L. Jackson und J. Fl. White (*Amer. chem. Journ.* 2, 283), siehe *diese Berichte* XII, 1965.

Ueber die Aether der Harnsäure: Dimethyl-Harnsäure. B. Hill und C. F. Mabery (*Amer. chem. Journ.* 1880, 305), siehe *diese Berichte* XIII, 739.

Untersuchungen über die substituirten Benzylverbindungen von Loring Jackson und J. Flem. White (*Amer. chem. Journ.* 1880, 315), siehe *diese Berichte* XIII, 1218.

Die Constitution des weinsauren Antimonoxyds von F. W. Clarke und Helena Stallo (*Amer. chem. Journ.* 1880, 319), siehe *diese Berichte* XIII, 1787.

Ueber die Bildung von Nitroderivaten aus einigen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe durch directe Einwirkung der Salpetersäure von D. Konowaloff (*Bull. Acad. imp. St. Petersbourg* **27**, 38—45), siehe *diese Berichte* XIII, 2396.

Ueber schnelle alkoholische Gährung von J. Boussingault (*Ann. chim. phys.* **22**, 98—120). Enthält Details über die bereits in *Compt. rend.* mitgetheilte Untersuchung (*diese Berichte* XIII, 1982).

Ueber ein aus dem gewöhnlichen Epheu zu erhaltendes Glycosid von L. Vernet (*Bull. soc. chim.* **35**, 231), siehe *diese Berichte* XIV, 685.

Beobachtungen über die Uebersalpetersäure von Berthelot (*Bull. soc. chim.* **35**, 227), siehe *diese Berichte* XIV, 358.

Die natürlich vorkommenden mydriatisch wirkenden Alkaloïde von Alb. Ladenburg (*Ann. Chem.* **206**, 274—307). Die vom Verfasser in *diesen Berichten* bereits mitgetheilten Untersuchungen über Atropin, Daturin, Hyoscyamin, Duboisin und Hyoscin sind in ausführlicherer Abhandlung zusammengefasst. Pfaner.

Ueber Allylmethylpropylcarbinol und die aus demselben sich bildende β-Methylpropyläthylenmilchsäure von Al. Semljanitzin. **Ueber den Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols und über die aus dem ersten sich bildende β-Methoxylglutarsäure** von K. Rjabinin. **Ueber die Bildung von Methoxylglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol** von B. Sorokin (*Journ. pr. Chem.* N. F. **23**, 263—283), siehe *diese Berichte* XII, 2374.

Neue Beobachtungen über den Dampf des Chloralhydrats von L. Troost (*Ann. chim. phys.* **22**, 152—170). Nachdem der Verfasser constatirt hatte, dass in einem für den Versuch zweckmässig veränderten Hofmann'schen Dampfdichteapparat im Chloroformdampf Kaliumoxalat innerhalb 24 Stunden die seiner Dissociationstension bei 60° entsprechende Menge Wasserdampf abgiebt, liess er zu dem dissociirten Kaliumoxalat Chloralhydrat aufsteigen. Er erhielt dadurch eine Volumvermehrung, welche genau der Vermehrung durch den entstandenen Chloralhydratdampf entsprach. Das Kaliumoxalat hatte daher Wasser nicht wieder aufgenommen, wie es hätte thun müssen, wenn die Menge des vorhandenen Wasserdampfes durch Dissociation des Chloralhydrats vermehrt worden wäre. Auch während weiterer 20 Stunden blieb das Volum constant. Als dagegen bei ebenfalls 60° Kaliumoxalat in Gegenwart von Luft dissociirt und nach Eintritt von Volumconstanz eine gewogene Menge Wasser eingeführt wurde, trat anfänglich zwar ebenfalls eine der Summe der Luft, des Wassers und der Dissociationstension des Kaliumoxalats entsprechende Volumvermehrung ein; allein das Volum verringerte sich fortwährend, indem das Kaliumoxalat Wasser wieder aufnahm. Der Verfasser benutzt dies als weiteres Beweismaterial für seine Ansicht, dass Chloral-

hydrat auch im Dampfzustande bestehen kann und bespricht und kritisirt in der Folge die der seinigen entgegenstehenden Ansichten. (Vergl. auch *diese Berichte* X, 899). Mylius.

Ueber actives Propylglycol von J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 92, 532). Das Propylglycol besitzt ein asymmetrisches, d. h. mit 4 ungleichen Atomgruppen verbundenes Kohlenstoffatom $CH_3\cdots\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}\cdots CH_2OH$, es könnte demnach nach van't Hoff's Hypothese Rotationsvermögen besitzen. In der That ist es Hrn. Le Bel gelungen, das Propylglycol optisch activ zu erhalten und zwar durch partielle Gährung des gewöhnlichen, nach der Methode von Belohoubeck aus Glycerinsäure dargestellten Propylglycols. Nach den Beobachtungen des Verfassers eignet sich nur reines, von empyreumatischen Stoffen völlig befreites Glycol zu diesem Zweck. Eine dreiprocentige mit Nährstoffen versetzte Lösung des Glycols entwickelt bei jeglicher Aussaat *Bacterium termo* als dicke Haut, die man durch Stoss zerreissen und im schwimmenden Zustande erhalten muss. Nach mehreren Monaten wird filtrirt und das unveränderte Glycol durch Rektification getrennt. Dasselbe dreht nach links (für 0.22 m — 4°,35′ bis — 1°,15′) und Verfasser ist daher geneigt anzunehmen, dass wie nach Pasteur's Beobachtungen bei der Weinsäure auch hier die Pflanzen das eine der beiden Isomeren bevorzugen, so dass das Rotationsvermögen des unangegriffenen Theils zum Vorschein kommen kann. Als Gährungsprodukte wurden Propionsäure und Milchsäure aufgefunden. Auch das aus dem activen Propylglycol dargestellte Propylenoxyd, welches bei 35° siedet, ist activ (für 0.22 m + 1°,10′). Es ist die flüchtigste aller bis jetzt bekannten optisch activen Verbindungen. Pinner.

Ueber ein optisch actives Amylamin von R. T. Plimpton (*Compt. rend.* 92, 531). Nach der Methode von Le Bel (durch partielles Aetherificiren des Amylalkohols mit Salzsäuregas und Verwenden des unangegriffenen Theils) gewonnener activer Amylalkohol wurde sowohl mittelst des Cyanats als mittelst des Bromids ($[\alpha] = 3^0$) in Amylamin übergeführt. Es ist linksdrehend (die aus dem Bromid dargestellte Base etwas stärker, 3°, 30′ und 3°,5′), hat das spec. Gew. 0.7725 bei 0°, bildet ein sehr zerfliessliches rechtsdrehendes Chlorhydrat und ein sehr stark glänzendes, in Blättchen krystallisirendes Chloroplatinat, welches etwas leichter in Wasser löslich ist als das entsprechende Salz der inactiven Base (100 Th. Wasser lösen bei 14° 2.4 Th. des activen, 1.7 Th. des inactiven Salzes). Pinner.

Ueber den Verlauf der Spaltung mehrwerthiger Acetosäureester durch Alkalien von Johannes Wislicenus (*Ann. Chem.* 206,

308). Wie früher bei der Spaltung einbasischer Acetessigester durch Kalilauge hat Verfasser jetzt durch quantitative Versuche nachgewiesen, dass auch bei den zweibasischen Acetessigestern die Quantität der entstandenen Kohlensäure und der Ketonsäure bei Anwendung verdünnterer Laugen grösser wird (Gleichung a), während durch concentrirtere Lauge in beträchtlicherer Menge Essigsäure und eine zweibasische Säure entstehen (Gleichung b) z. B.

a) $CH_3 . CO . CH\langle^{CH_2 . CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} + 2H_2O$

$= CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H + CO_2 + 2C_2H_6O$

b) $CH_3 . CO . CH\langle^{CH_2 . CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} + 3H_2O$

$= CH_3 . COOH + CH_2\langle^{CH_2 . CO_2H}_{CO_2H} + 2C_2H_6O.$

Die relativen Beträge beider Spaltungen sind bei isomeren Estern nicht gleich. Die den Dialkylacetessigestern entsprechenden α-Alkylacetester zweibasischer Säuren werden auch bei Anwendung von verdünnterer Lauge zum grösseren Theil in Essigsäure und eine zweibasische Säure gespalten. Pinner.

Ueber zwei Homologe der Acetopropionsäure von Carl Bischoff (*Ann. Chem.* 206, 313). Um die wenig erforschte Klasse der Ketonsäuren zu studiren, hat Verfasser mittelst der Acetoessigestersynthese zwei solcher Säuren dargestellt. Zunächst wurde der β-Methylacetsuccinsäureester aus α-Brompropionsäureester gewonnen. Propionsäure wurde mit Brom 2 Stunden auf 150° erhitzt, die Röhren zur Aetherificirung der gebromten Säure unter Alkohol geöffnet, der Ester im luftverdünnten Raum fraktionirt und der unter einem Druck von 100 mm bei 129—132° siedende Antheil verwendet. Andererseits wurden 12 g Natrium in 140 g Alkohol gelöst, nach dem Erkalten mit 72 g Acetessigester versetzt und darauf 100 g Brompropionsäureester hinzugefügt. Nach kurzem Erhitzen wurde der Alkohol abdestillirt, Wasser zum Rückstand hinzugefügt und das sich abscheidende Oel im Vacuum fraktionirt. Der unter gewöhnlichem Druck bei 258° siedende Ester wurde durch Kochen mit wässriger Salzsäure, welche günstigere Ausbeute liefert als Barytwasser, verseift und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Zwischen 200—250° geht ein Gemenge von Acetylisobuttersäure $CH_3 . CO . CH_2 . CH(CH_3) . CO_2H$ und deren Ester über, welche beide durch Wasser, in dem die Säure leicht, der Ester gar nicht löslich ist, getrennt werden können. Der Ester siedet bei 206—208° und wird durch Kalilauge leicht verseift. Die Acetisobuttersäure, der wässrigen Lösung durch Aether entzogen, ist eine schwer bewegliche, bei 247—248° siedende Flüssigkeit, die begierig Wasser anzieht und deren Salze schwierig krystallisiren. Das Kalium-, Natrium-, Calcium- und Ba-

ryumsalz sind in Wasser und Weingeist leicht lösliche Syrupe, das amorphe Zinksalz zersetzt sich bei 100°, das Silbersalz schon beim Eindampfen seiner Lösung. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert die Acetisobuttersäure neben Oxalsäure Brenzweinsäure. Nach der oben erwähnten Methode wurde aus Natriumacetsuccinsäureester und Jodmethyl der α-Methylacetsuccinsäureester $CH_3 . CO . CH(CH_3)<^{CH_2 . CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}$ dargestellt, durch Kochen mit Salzsäure verseift und so bei der Destillation ein Gemenge von β-Acetoisobuttersäure $CH_3 . CO . CH(CH_3) . CH_2 . CO_2H$ und deren Ester gewonnen und wie oben angegeben getrennt. Die Säure siedet bei 242°, erstarrt in einer Mischung von Schnee und Kochsalz, schmilzt aber schon unter 0°, ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich nach einiger Zeit auch in geschlossenen Gefässen unter Gelbfärbung. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind Syrupe, ihr Zinksalz krystallisirt in weissen Warzen, die sich bei 100° etwas bräunlich färben, ihr Silbersalz zersetzt sich beim Eindampfen, ihr Aethylester siedet bei 204—206°. Bei der Oxydation liefert sie, wie die β-Säure, neben Oxalsäure Brenzweinsäure. Pinner.

Ueber die Umwandlung der aus dem Allyldimethylcarbinol erhaltenen Oxyvaleriansäure in Isopropylessigsäure von Al. Schirokoff (*Journ. pr. Chem.* N. F. **28**, 283). W. v. Miller (*diese Berichte* XII, 1542) hat die Isobutylameisensäure in dieselbe Oxyvaleriansäure übergeführt, welche durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols entsteht. Verfasser hat umgekehrt die letztere Säure in Isopropylessigsäure oder Isobutylameisensäure (Isovaleriansäure) verwandelt. Zu dem Ende wurde durch Einleiten von Jodwasserstoff in die concentrirte Lösung der Oxyvaleriansäure die bei 79—80° schmelzende Jodvaleriansäure hergestellt, welche bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Isovaleriansäure überging. Schotten.

Neue Studien über die Calcium- und Baryumsalze der Diäthyl- und Methylpropylessigsäure von Al. Saytzeff (*Journ. pr. Chem.* N. F. **28**, 288). Die erneute Untersuchung dieser Salze führt den Verfasser zu der Annahme, dass seine aus dem Cyanür des Diäthylcarbinols erhaltene Diäthylessigsäure (*Ann. Chem.* **193**, 349) identisch ist sowohl mit der Säure, welche Howe und Fittig (*diese Berichte* XIII, 431) durch Reduktion von Brombydroäthylcrotonsäure erhielten, als auch mit der, welche Conrad (*Ann. Chem.* 204, 142) durch Zersetzung der Diäthylmalonsäure bekam. Schotten.

Ueber Cetylacetessigester, Cetyl- und Dicetylmalonsäure und ihre Zersetzungsprodukte: Cetyl- und Dicetylessigsäure von Max Guthzeit (*Ann. Chem.* **206**, 351). Nach bekannter Methode wurde Cetyljodid (dargestellt durch Einleiten von Jodwasser-

stoffgas in geschmolzenen Cetylalkohol, Auswaschen des Produkts mit Wasser, Schütteln mit verdünnter Kalilauge und Ausziehen mit Aether) mit Natriumacetessigäther und Alkohol drei Tage lang gekocht, das noch alkalisch reagirende Produkt vom Alkohol befreit, mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde, da es nicht gereinigt werden konnte, direct mit 2 Th. breiartigem, alkoholischem Kaliumhydrat im Kochsalzbade 24 Stunden lang erhitzt, das Produkt in Wasser aufgenommen, angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand des ätherischen Auszugs sehr oft fraktionirt aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene Cetylessigsäure, $C_{18}H_{16}O_2$, bildet kleine weisse, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether lösliche Warzen, schmilzt bei 63.5—64° und erstarrt bei 58°. Leichter erfolgt die Reaktion zwischen Cetyljodid und Natriummalonsäureäther. Schon nach einstündigem Kochen ist die Flüssigkeit neutral, die dann vom Alkohol befreit, mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wird. Der so gewonnene rohe Cetylmalonsäureäther wurde mit concentrirter Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit Salzsäure fast neutralisirt, mit Chlorcalcium gefällt, das niedergeschlagene Kalksalz zur Entfernung von beigemengtem Cetyljodid mit Alkohol ausgekocht und durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt. So wurde Cetylmalonsäure, $C_{19}H_{36}O_4$, erhalten, die aus Weingeist, worin sie in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in feinen Körnern krystallisirt und bei 117° schmilzt. Das Silbersalz, $C_{19}H_{34}O_4Ag_2$, ist ein weisser, nicht lichtempfindlicher Niederschlag. Beim Erhitzen auf 150° spaltet die Cetylmalonsäure Kohlensäure ab und geht in Cetylessigsäure über, deren Silbersalz, $C_{18}H_{35}O_2Ag$, ein weisser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag ist. — Der Dicetylmalonsäureäther wurde durch 5—6stündiges Kochen von Dinatriummalonsäureäther mit Cetyljodid dargestellt (2.87 g Na in 50 g Alkohol gelöst, dazu 10 g Malonsäureäther und 44 g Cetyljodid) und der wie oben abgeschiedene rohe Aether mit concentrirter weingeistiger Kalilauge verseift. Aus dem Kaliumsalz wurde wieder das unlösliche Kalksalz dargestellt, dieses mit kochender Salzsäure zersetzt und die gewonnene Dicetylmalonsäure, $C_{35}H_{68}O_4$, durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol gereinigt. Sie bildet bei 86—87° schmelzende, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Aggregate. Das Silbersalz, $C_{35}H_{66}O_4Ag_2$, ist ein weisser, flockiger, lichtbeständiger Niederschlag. Auf 150—170° erhitzt geht die Dicetylmalonsäure unter Kohlensäureabspaltung in Dicetylessigsäure, $C_{34}H_{68}O_2$, über, welche schwer in Alkohol sich löst, nur beim langsamen Erkalten der Lösung krystallinisch sich abscheidet, bei 69—70° schmilzt und bei 63° erstarrt. Das Silbersalz, $C_{34}H_{67}O_2Ag$, ist amorph und lichtbeständig. Pinner.

Ueber die zwischen dem Naphtalin und dem Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle. I. Methylnaphtalin und das angebliche Diphenyl von Friedrich Reingruber (*Ann. Chem.* 206, 367). Durch anhaltendes Fraktioniren, starkes Abkühlen und Weiterfraktioniren der bei — 12° ausgepressten flüssigen Antheile ist es Verfasser gelungen, aus den zwischen 220° und 270° siedenden Steinkohlentheerölen, eine bei 238—245° siedende Fraktion zu isoliren, welche durch Entwässern mit Phosphorsäureanhydrid, durch Erhitzen mit Chromsäuregemisch und schliessliches Erhitzen mit Natrium auf 240° gereinigt, bei 242—243° siedete und sich als Methylnaphtalin erwies. Dasselbe erstarrt bei — 18 bis — 20°, schmilzt etwas oberhalb — 18°, ist in allen Verhältnissen mischbar mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w., verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen und giebt mit weingeistiger Pikrinsäurelösung keine Fällung. Durch seinen um 10° höheren Siedepunkt, sein Erstarrungsvermögen bei — 18° und sein spec. Gew. (1.0042 bei 22°) unterscheidet es sich von dem von Fittig (*Ann.* 155, 112) synthetisch erhaltenen α-Methylnaphtalin. Mit rauchender Schwefelsäure (3 Th.) geschüttelt liefert es eine Sulfosäure, deren Baryumsalz, $(C_{11}H_9SO_3)_2Ba$, kaum krystallinisch ist. Die freie Säure ist ein brauner Syrup, das Bleisalz eine röthlich-braune Masse. Durch concentrirtere Oxydationsgemische wird es vollständig verbrannt, mit Brom liefert es theerige Substitutionsprodukte. Verfasser bezeichnet es als β-Methylnaphtalin. Der weit überwiegende Theil der untersuchten Oele bestand aus festen Kohlenwasserstoffen, namentlich aus Naphtalin, welches in allen Fraktionen bis 253° gefunden wurde und aus Acenaphten. Die bei 254° siedenden Antheile, in denen Büchner (*diese Berichte* VIII, 23) Diphenyl aufgefunden zu haben glaubt, wurden nach dessen Methode auf Diphenyl verarbeitet, enthielten aber als festen Kohlenwasserstoff lediglich Naphtalin.

Pinner.

Synthese von zwei neuen Isomeren der Vanillinsäure von G. Körner und G. Bertoni (*Ann. di chim. medicin.* 1881, 65—73). Von den zehn möglichen Säuren der Formel $C_6H_2.OCH_3.OH.CO_2H$ sind bisher nur zwei, die Vanillinsäure und Isovanillinsäure bekannt. (Siehe Tiemann, *diese Berichte* VIII, 509; Matsmoto, XI, 125.) Zwei weitere haben die Verfasser folgendermassen dargestellt:

α-Methylresorcinameisensäure bildet sich durch Einwirkung von trockner Kohlensäure auf Monomethylresorcinnatrium bei 215°. Sie schmilzt bei 151,5° und erstarrt wieder bei 142°, zerfällt beim raschen Erhitzen leicht in Kohlensäure und Methylresorcin, löst sich in 40 Theilen Wasser von 100° und in 135 Theilen von 20° und krystallisirt aus Benzol in haarförmigen Nadeln. Ihre Constitution

ist wahrscheinlich $C_6H_3.\overset{1}{O}CH_3.\overset{3}{O}H.\overset{4}{C}O_2H$. Folgende ihrer Salze wurden dargestellt und analysirt: $C_8H_7NaO_4 + H_2O$, $C_8H_7KO_4$, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$, $(C_8H_7O_4)_2Pb + H_2O$, alle mit Ausnahme des Bleisalzes leicht in Wasser löslich.

α-Methylhydrochinonameisensäure wurde durch Ueberleiten trockner Kohlensäure über Methylhydrochinonnatrium bei 220—225° gewonnen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, in 587 Theilen Wasser von 10° und in 11 Theilen von 100°, krystallisirt in Nadeln von 141° Schmelzpunkt und 129° Erstarrungspunkt, zerfällt ebenfalls leicht und hat wohl eine Constitution, welche folgender Formel entspricht: $C_6H_3.\overset{1}{O}CH_3.\overset{3}{C}O_2H.\overset{4}{O}H$. Ausser den wasserfreien Salzen des Natriums und Kaliums wurden nachstehende Salze dargestellt: $(C_8H_7O_4)_2Ba + 6H_2O$ (leicht löslich in Wasser) und das Blei- und Silbersalz (schwer löslich). Mylius.

Untersuchungen über die oxydirende Wirkung der Chlorchromsäure von Etard (*Ann. chim. phys.* 22, 218—287). Der Verfasser beschreibt genau die Darstellung der Chlorchromsäure, von welcher er 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhielt, die durch Chlorchromsäure zu bewirkende Oxydation des Toluols in Schwefelkohlenstofflösung und Chloroformlösung (siehe *diese Berichte* X, 236) und die Oxydation von Benzylchlorid zu Bittermandelöl, der Bromtoluole (*diese Berichte* XII, 373). Ein Gemenge von *o*- und *m*-Xylol lieferte *m*-Methylbenzaldehyd von 198° Siedepunkt, Aethylbenzol den bei 192—193° siedenden Phenylessigsäurealdehyd. Derselbe oxydirte sich jedoch an der Luft sehr schwer und gab mit Chromsäure Benzoësäure. Dennoch hält der Verfasser das Produkt für den genannten Aldehyd, nicht für Acetophenon, indem er sich auf den niedrigen Schmelzpunkt (— 10°) und Siedepunkt beruft. — Propylbenzol von 167° Siedepunkt lieferte Phenylpropionaldehyd (208° Siedepunkt); Diäthylbenzol, aus Benzol, Aethylen und Chloraluminium erhalten, einen gegen 220° unter Zersetzung siedenden Aethylphenylacetaldehyd. Cymol vom Siedepunkt 174—176°, aus Terpentinöl durch Brom gewonnen, wurde zu Isocuminaldehyd (Schmelzpunkt 80°, Siedepunkt 220°) oxydirt, welcher sich an der Luft in Isocuminsäure vom Schmelzpunkt 51° und vom Siedepunkt 116—117° verwandelt. Ausser diesem wurde aus einem durch Schwefelsäurebehandlung aus französischem Terpentinöl gewonnenen Cymol ein Aldehyd erhalten, der Terecuminaldehyd genannt wird. Derselbe siedet bei 219—220°. Dieser Aldehyd oxydirt sich sehr schwer an der Luft, indem sich ein wenig einer Säure von 128—129° Schmelzpunkt bildet. Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert er nur Paratoluylsäure von 176° Schmelzpunkt. (Vergl. hierzu Paternò und

Scichilone, *diese Berichte* XIV, 525.) Die Art der Einwirkung des Chromsäurechlorids auf die Homologen des Benzols lässt sich somit (vergl. auch *diese Berichte* XIII, 930) in folgende Sätze zusammenfassen: Die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe verbinden sich mit 2 Molekülen Chromsäurechlorid, welche sich, falls mehrere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit dem Benzolkern verbunden sind, nur an einen derselben anlagern. Diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt, indem sich ein Aldehyd, Chromchlorid und Chromsäure bildet.

Ueber die Einwirkung des Chromylchlorids auf Benzol, Dibrombenzol, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Phenol, Anethol, Hexan, Amylchlorid und Essigsäure ist bereits berichtet worden. (Siehe *diese Berichte* X, 236, 496, 736, 941, 1172.) Mylius.

Synthese der Glycerinsäure durch Vermittelung der Monochlormilchsäuren von Eugen Frank (*Ann. Chem.* 206, 338). Vom Monochloraldehyd ausgehend hat Verfasser mit Erfolg die Glycerinsäure darzustellen versucht. Als Ausgangsmaterial diente das durch Umsetzung von Dichloräther mit Natriumalkoholat leicht darstellbare Monochloracetal, welches durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure: 4—5 Theilen Wasser) am Rückflusskühler zersetzt wurde. Die überdestillirte Flüssigkeit wurde, da bei der Rektification reiner Chloraldehyd nicht gewonnen werden konnte, ohne Weiteres mit Blausäure versetzt, nach zweitägigem Stehen die Masse bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs eingedampft und das entstandene Cyanid mit verdünnter Salzsäure durch Stehenlassen über Nacht verseift. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf dem Wasserbad möglichst weit eingedampft und die Monochlormilchsäure dem Rückstand durch Aether entzogen. Die Säure krystallisirt in farblosen, glänzenden, rosettenförmig geordneten Prismen, schmilzt bei 71°, ist äusserst leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, aber nicht zerfliesslich. Ihre Salze krystallisiren meist gut, bis auf das Baryum- und Bleisalz, welche gummiartig sind, das sehr zersetzliche Silbersalz und das äusserst hygroskopische Kaliumsalz. Das Calciumsalz, $(C_3H_4ClO_3)_2Ca + 3H_2O$ bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen, ebenso das Zinksalz, $(C_3H_4ClO_3)_2Zn + 3H_2O$ und das rosenrothe Mangansalz $(C_3H_4ClO_3)_2Mn + 3H_2O$. Das Kupfersalz krystallisirt wasserfrei in grünen, seidenglänzenden Blättchen. Der Methyläther ist eine gelbliche, bei 185—187° siedende Flüssigkeit, der Aethyläther, $C_3H_4ClO_3 . C_2H_5$, schmilzt bei 37° und siedet bei 205°. Die Umwandlung der Chlormilchsäure in Glycerinsäure gelingt am besten durch Umschütteln der Lösung des Kalksalzes mit der äquivalenten Menge Silberoxyd. Die vom Chlorsilber filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen glycerinsauren Kalk, aus welchem noch das Bleisalz dargestellt wurde. Aus der aus dem Blei-

salz in Freiheit gesetzten Säure wurde schliesslich noch die β-Jodpropionsäure bereitet, um die Identität dieser synthetischen Glycerinsäure mit der gewöhnlichen ausser allen Zweifel zu setzen. Pinner.

Ueber die Umwandlung der Glucose in Dextrin von F. Musculus und A. Meyer (*Compt. rend.* 92, 528). Im Jahre 1872 hat Hr. Musculus durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Glucose einen als Dextrin angesprochenen Körper dargestellt. Später hat Gautier mittelst Salzsäuregas aus Glucose eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}$ gewonnen und Verfasser haben deshalb die erst erwähnte Reaktion wiederholt. Reine Glucose (30 g) wurde im Chlorcalciumbade geschmolzen und nach dem Erkalten in 4—5 Antheilen die gleiche Menge concentrirte Schwefelsäure so hinzugefügt, dass das mit einem Thermometer durchgerührte Gemenge auf 60° sich erhitzte. Darauf wurde die Masse mit absolutem Alkohol (800 g) behandelt und das Filtrat 8 Tage stehen gelassen. Der reichlich entstandene Niederschlag wurde erst mit kaltem, dann mit kochendem absolutem Weingeist gewaschen. Das erhaltene Produkt (10 g) ist ein weisses, amorphes, hygroskopisches, aber nicht zerfliessliches Pulver, welches Alkohol enthält und die Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_{14}.C_2H_6O$ besitzt. Bei 110° verliert es den Alkohol und es bleibt ein sehr hygroskopisches und zerfliessliches Pulver zurück. Beim Kochen mit Wasser wird die Alkoholverbindung zersetzt und man erhält einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 = C_{18}H_{28}O_{14}.H_2O$, eine gelbliche, amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser, von fadem und süsslichem Geschmack, die durch Jod nicht gefärbt, durch Alkohol aus wässriger Lösung niedergeschlagen wird, Fehling'sche Lösung nur sehr schwach reducirt, das Drehungsvermögen 131—134° besitzt, durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt und nicht durch Diastase, wohl aber bei mehrstündigem Kochen mit 4 pCt. Schwefelsäure in Zucker verwandelt wird. Es gleicht demnach in jeder Beziehung namentlich dem γ-Dextrin von Musculus, dessen Diffusionsvermögen bei der Dialyse es auch ungefähr besitzt (nach 24 Stunden diffundirten von Dextrin aus Glucose 0.54, von γ-Dextrin 0.32 pCt.) Pinner.

Untersuchung des Buschthees von H. Greenish (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 134—140). In dem von einer Cyclopia stammenden Capthee oder Buschthee wurde kein Coffein gefunden. Durch Bleioxydhydrat konnte aus dem wässrigen Auszug eine in Alkohol lösliche, durch Aether daraus fällbare Substanz, Cyclopin, $C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O$, gewonnen werden. Ebenfalls durch Bleioxydhydrat fällbar, aber in Alkohol unlöslich war Oxycyclopin, $C_{25}H_{30}O_{16}$. Das Cyclopin lässt sich durch Säuren in Zucker und Cyclopiaroth, das Oxycyclopin in Zucker und Oxycyclopiaroth spalten, ersteres $C_{19}H_{22}O_{10}$, letzteres $C_{19}H_{22}O_{12}$ zusammengesetzt. Das Cyclopin

hat einige Aehnlichkeit mit der Chinovagerbsäure, deren rothes Spaltungsprodukt sich aber abweichend von Cyclopiaroth in Aether löst. Beim Eindampfen des Aetheralkohol von der Fällung des Cyclopins schieden sich gelbe Krystallblätter aus, deren alkalische Lösung schön grün fluorescirt. Der Körper wird Cyclopiafluorescin genannt. Die Formeln der erwähnten Körper können keinen grossen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, da den analysirten Substanzen die Kriterien der Reinheit abgingen. Mylius.

Notizen über Capthee von A. H. Church (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 693). Der Verfasser weist darauf hin, dass die von Greenish (s. d. vorherg. Referat) als Cyclopiafluorescin beschriebene Substanz von ihm selbst aufgefunden und Cyclopiasäure genannt worden ist. (*Chem. News* 1870, 22, 2.) Daselbst wurde ihr die Formel $C_7H_8O_4$ gegeben und durch Titration mit Ammoniak wahrscheinlich gemacht, dass die Substanz eine zweibasische Säure ist. Mylius.

Ueber citronensaures Coffeïn von J. U. Lloyd (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 760). Bezüglich der meist verneinten Frage, ob citronensaures Coffeïn besteht, hat der Verfasser nochmals Untersuchungen angestellt, welche ihn zu dem Resultat führen, dass es in der That als fast krystallinisches körniges Pulver erhalten werden kann, wenn alkoholische Citronensäurelösung und Chloroformcoffeïnlösung miteinander abgedampft werden. Dieser Abdampfrückstand enthält jedoch auch noch freie Citronensäure und Coffeïn. Jedes Lösungsmittel, in welchem Citronensäure leichter löslich ist als Coffeïn, zersetzt das Salz. Mylius.

Bemerkungen über die Saccharosen von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 22, 287). Herr Berthelot weist auf die Aehnlichkeit des von Peligot entdeckten Saccharins (*diese Berichte* XIII, 196) mit der Trehalose hin, zumal in der Krystallform und der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturerhöhungen und Schwefelsäure.. Mylius.

Physiologische Chemie.

Ueber das Chlorophyll der Pflanzen (dritte Mittheilung[1]) von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 75—78). Durch einstündiges Kochen des Chlorophyllans mit alkoholischer Kalilauge gelingt es die phosphorhaltigen Antheile desselben abzutrennen; das Chlorophyllan selbst wird dabei in eine stickstoffhaltige Säure umgewandelt, die aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure in grünen

[1]) Diese Berichte XII, 1555; XIII, 1244.

Flocken gefällt wird. Die Lösungen der Alkalisalze dieser Säure, die Verfasser Chlorophyllansäure nennt, zeigen im Spectrum den Chlorophyllabsorptionsstreifen zwischen *B* und *C* und einen weniger dunkeln zwischen *E* und *F*. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich die Chlorophyllansäure zuweilen in mikroskopischen blauschwarzen, metallisch glänzenden Krystallen aus. Das Kaliumsalz ist in Alkohol sehr schwer löslich, das Barytsalz ist in Wasser unlöslich. Neben der Chlorophyllansäure entsteht beim Kochen des Chlorophyllans mit alkoholischem Kali Glycerinphosphorsäure und Cholin, dessen Platinverbindung dargestellt und analysirt wurde. — Da das Chlorophyllan auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen mit Alkohol von dem phosphorsäurehaltigen Atomcomplexe nicht getrennt werden kann, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das Chlorophyllan nicht mit Lecithin verunreinigt, sondern eine Verbindung mit Lecithin, oder selbst ein Lecithin ist.

Baumann.

Ueber die Zersetzungsprodukte der Eiweisskörper von A. Bleunard (*Compt. rend.* XCII, 458—460). Das Brom wirkt, wie Verfasser früher mitgetheilt hat (*diese Berichte* XIII, 1032), in Gegenwart von Wasser oxydirend auf das Glycoproteïn, $C_6H_{12}N_2O_4$; dabei entsteht neben Glycocoll ein Körper von der Zusammensetzung $C_4H_7NO_3$. Die Reindarstellung des letzteren gelingt nach folgendem Verfahren: das Glycoproteïn wird bei einer Temperatur unter 40° mit Brom gesättigt und zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit kohlensaurem Silber in der Kälte behandelt; das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit, zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol ausgekocht; die alkoholische Lösung wird zur Trockne gebracht und der Rückstand nunmehr mit kaltem Alkohol aufgenommen, welcher die Säure $C_4H_7NO_3$ löst, während das Glycocoll ungelöst zurückbleibt. Die nach Verdunsten des Alkohols gewonnene Säure bildet eine gelbliche, amorphe Masse, die bei 100° syrupartig, bei gewöhnlicher Temperatur spröde und hart ist; sie ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und reagirt stark sauer; die Analysen führen zu der Formel $C_4H_7NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — Eine Substanz von denselben Eigenschaften erhält man durch Oxydation des von Schützenberger aus dem Fischleim dargestellten Leucеïns, dessen Zusammensetzung $C_4H_7NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ ist. Mit Kupferoxyd bildet die Säure zwei amorphe Verbindungen: 1) $(C_4H_7NO_3)_2 + CuO$ löslich in Alkohol, 2) $C_4H_7NO_3 + CuO$ in Alkohol unlöslich. Auch mit den Oxyden von Blei, Zink, Quecksilber und Silber wurden ähnliche Verbindungen erhalten. — Verfasser betrachtet die Glycoproteïne als Verbindungen eines Leucins und eines Leucеïns unter Austritt von Wasser; die Formeln $C_4H_7NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ und $C_4H_7NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ sind wahrscheinlich zu verdoppeln.

Baumann.

Ueber die Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure von **E. Ludwig** (*Chem. Centralbl.* 1881, 90; 110; 121). Nach den von Scolosuboff im Jahre 1876 gemachten Untersuchungen ist man zu der Ansicht berechtigt gewesen, dass das Arsen sich vorzugsweise im Gehirn und Rückenmark anhäuft. Der Verfasser kann dagegen die früher geläufige Annahme, dass eine Anhäufung gerade in der Leber stattfindet, in Folge von Versuchen an Thieren und der Analyse durch Arsenikaufnahme zu Grunde gegangener Menschen bestätigen. Die Knochen nehmen das Arsen, wiewohl in geringem Masse, bei acuter und chronischer Arsenikvergiftung auf, halten es aber, wenn das Thier fortlebt, nur eine Zeitlang zurück. So fanden sich die Knochen eines Hundes am 27. Tage nach der letzten Gabe noch arsenhaltig, bei einem anderen, 40 Tage nach der letzten Gabe, arsenfrei. Im Gehirne fanden sich nach acuter sowohl wie nach chronischer Vergiftung nur sehr geringe Mengen, grössere in den Muskeln, nächst der Leber am meisten in den Nieren. Bei chronischen Vergiftungen, welche nicht zum Tode führen, bleibt das Arsen am längsten in der Leber zurück. So konnte es in der Leber eines Hundes 40 Tage nach der letzten Dosis noch aufgefunden werden, während Gehirn, Knochen und Muskeln bereits frei davon waren. Mylius.

Ueber die Vertheilung des Arsens im menschlichen Körper in einem Fall von Arsenikvergiftung von **S. W. Johnson** und **R. H. Chittenden** (*Amer. chem. Journ.* 2, 332—338). Wie Ludwig, so finden auch die Verfasser, dass entgegengesetzt den Angaben von Scolosuboff nicht das Gehin, sondern die Leber bei Arsenvergiftungen die grösste Menge des Giftes enthält. Sie beobachteten bei einer durch arsenige Säure vergifteten Frau nachstehende Gehalte der einzelnen Theile:

Magen und Milz enthielten	0.0104 pCt. met. Arsen
Nieren	0.00825 - - -
Leber	0.00811 - - -
Eine Lunge und Herz	0.00329 - - -
Uterus und Darm	0.00260 - - -
Eine Lunge und Flüssigkeit aus dem Thorax	0.00140 - - -
Blase	merkbare Spuren
Gehirn	unwägbare Spuren.

In Knochen und Muskeln wurde die Menge des Arsens ebenfalls ermittelt. Sie schwankte von 0.00016 pCt. bis 0.00086 pCt. in den einzelnen Theilen von Arm und Bein. — Aehnliche Resultate gab der Körper eines mit Arsenik während 8 Tagen gefütterten Hundes 24 Stunden nach der letzten (nicht lethalen) Dosis:

Der Darm enthielt	0.002	pCt.	metall. Arsen
Die Leber	0.001	-	- -
Die Nieren	0.0005	-	- -
Die Muskeln	0.0002	-	- -
Der Urin (der Blase entnommen)	0.0002	-	- -
Das ganze Gehirn	kaum Spuren		
Das Blut	bemerkbare Spuren.		

Mylius.

Analytische Chemie.

Die Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Kohle und Koke von Th. M. Drown (*Amer. chem. Journ.* 1880, 401), siehe *diese Berichte* XIV, 694.

Ueber das Vorhandensein von Alkohol im Boden, in den Wässern und in der Atmosphäre von A. Muntz (*Compt. rend.* 92, 499). Mittelst der Jodoformreaktion gelingt es Verfasser auf folgendem Wege Alkohol noch nachzuweisen, wenn derselbe in weniger als zu 1 Millionstel im Wasser enthalten ist. In einem 20 L fassenden verzinnten eisernen Kessel, welcher mit einer aufsteigenden Schlange aus weitem Bleirohr von 10 m Länge und dann mit einem Kühler verbunden ist, destillirt man langsam 15 L des zu untersuchenden Wassers, bis 150 ccm übergegangen sind. Diese 150 ccm werden in einem zweiten ähnlichen kleineren Apparat abermals fraktionirt und nur die ersten 5 ccm aufgefangen, welche dann mit Jod und Soda bei mässiger Temperatur behandelt werden. Nach 24 Stunden hebt man den grössten Theil des Wassers ab und beobachtet den Bodensatz unter dem Mikroskop. Bei Gegenwart von Jodoform sieht man die den Schneekrystallen ähnlichen Sternhaufen dieser Verbindung. — Mit Hilfe dieser Methode ist es Verfasser gelungen, Alkohol nachzuweisen in Flusswasser, Quellwasser, Meerwasser, Regenwasser und im Schnee. Nur sehr reine Quellwässer erwiesen sich frei von Alkohol. Die Menge des Alkohols beträgt, wie vergleichende Versuche ergeben haben, ungefähr ein Millionstel im Regenwasser und im Seinewasser, ebenso im Meerwasser, etwas mehr im Schnee. Das Vorhandensein des Alkohols wird erklärt durch die vielen gährungsartigen Zersetzungen, denen die organischen Materien auf der Erdoberfläche ausgesetzt sind. Der Alkohol verflüchtigt sich, verbreitet sich in der Atmosphäre und wird mit dem Regen niedergeschlagen. Im Erdboden müssen daher beträchtlichere Alkoholmengen enthalten sein, und in der That gelingt es schon, selbst aus an organischer Materie

armem Boden in 100—200 g Alkohol als Jodoform nachzuweisen, und fetter Boden enthält so viel Alkohol, dass man letzteren daraus in Substanz darstellen und als solchen identificiren kann. Pinner.

Die alkalischen Erden im Weine von R. Kayser (*Repert. anal. Chem.* 1881, 81). Häufige Aschenanalysen von Weinen führten zu der Erfahrung, dass der Kalkgehalt der Weine sehr wenig constant ist. Er ist am stärksten in jungen Weinen und vermindert sich durch Ablagern von weinsaurem Kalk mit zunehmendem Alter auf 0.016 bis 0.003 pCt. bei französischen, auf 0.012 bis 0.006 pCt. bei deutschen Weinen. Dagegen bleibt der Gehalt an Magnesia ziemlich constant. Er steht zum Phosphorsäuregehalt in Beziehung und ist um so grösser je mehr Phosphorsäure der Wein enthält. Eine grosse Zahl von Bestimmungen beider Bestandtheile hat das Gewichtsverhältniss von Phosphorsäure zu Magnesia 10 : 6 ergeben, etwa dem Salze $MgHPO_4$ entsprechend. Die geringste beobachtete Menge Magnesia war 0.01 (Pfälzer Landweine 78), die grösste im Malaga (0.036 — 0.040 g in 100 ccm. Moselweine enthielten 0.018 bis 0.022 g in 100 ccm).

Mylius.

Beiträge zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung von Etard (*Ann. chim. phys.* 22, 265 — 268). Wenn schwer verbrennbare Substanzen im Sauerstoffstrom verbrannt werden, so entzieht sich etwas Kohle der Oxydation zuweilen dadurch, dass die geschmolzene Substanz sich über das Schiffchen hinaus zwischen dessen Boden und die Glaswand zieht. Um dies zu vermeiden wird gerathen das Schiffchen auf einen Rost zu setzen, der dadurch gebildet ist, dass man einen Streifen Platinblech rinnenförmig biegt und mit einem Pfriem viermal nach innen und viermal nach aussen durchbohrt. Auf diesem Rost stehend wird das Schiffchen vom Sauerstoff vollkommen umspült. Statt des gekörnten Kupferoxyds empfiehlt der Verfasser die Anwendung von gekörntem Bimsstein, der nach dem Tränken mit concentrirter Kupfernitratlösung ausgeglüht worden ist. Dasselbe Material giebt nach der Reduktion durch Wasserstoff ein vorzügliches Mittel zur Reduktion der Stickstoffoxyde bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen ab.

Mylius.

Ueber Werthbestimmung des Bleihyperoxydes von H. Fleck (*Repert. anal. Chem.* 1881, 82). Die einzige Methode, welche dem Verfasser übereinstimmende Resultate lieferte, war die Zersetzung durch Salzsäure mit Auffangen des gebildeten Chlors in Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jodes. Eine zweite anwendbare Methode beruht auf Zersetzung von etwa 0.5 g Bleisuperoxyd durch Salzsäure und titrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, welche man durch Permanganatlösung zurücktitrirt. Letztere Methode muss stets auf gleiche Weise ausgeführt werden,

wenn sie übereinstimmende Resultate geben soll. (Vielleicht sind die Differenzen durch Anwendung von Eisensulfat statt des Ammoniakdoppelsalzes zu vermeiden, da das Chlor auf das vorhandene Ammoniak doch vielleicht trotz der Anwesenheit des Eisenoxydulsalzes einwirkt? Vergl. Biltz, *Arch. Pharm.* 196, 97 u. 199, 97.) Mylius.

161. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Rheinische Stahlwerke in Ruhrort und Hörder Bergwerks- und Hüttenverein in Hörde. Verfahren zur Entphosphorung des Eisens beim Bessemerprocess. (D. P. 12700 v. 10. April 1879.) Ehe das Metall in die Birne einfliesst, wird eine gewisse Menge Kalk oder Dolomit oder einer Mischung von 8 Th. Kalk und 1 Th. Eisenoxyd eingeworfen. Das Gewicht dieses Zuschlags ist nahezu gleich dem doppelten Betrag von dem in der Charge enthaltenen Silicium und Phosphor. Nachdem einige Minuten geblasen ist, wird die Birne gekippt, und wiederum eine geringere Menge basischen Zuschlags (2 bis 3 Th. Kalk auf 1 Th. Rotheisenstein) eingeworfen. Die Birne wird dann rasch aufgerichtet und das Blasen wird fortgesetzt, bis die Kohlenstofflinien des Spectrums verschwinden und bis aus dem Halse der Birne brauner Rauch mit einem Saum von weissem Rauch in reichlicher Menge austritt.

Th. Fleitmann in Iserlohn. Verfahren zum Schweissen von Eisen, Stahl, Kupfer und Legirungen des letztern mit Nickel, Kobalt und Legirungen derselben. (D. P. 13304 vom 8. Juni 1880.) Es ist ein vollkommener Abschluss der Luft von den zusammenzuschweissenden Metallflächen nothwendig. Zu dem Zweck werden die Metalle in dünnes Eisenblech geschlossen, das nachher abgebeizt wird, oder sie werden in luftdicht geschlossenen Gefässen geglüht, oder die Luft wird aus den Oefen durch Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydgas vertrieben.

J. Garnier in Paris. Fabrikation von Nickellegirungen. (Engl. P. 3009 v. 21. Juli 1880.) Reines Nickel enthält nach dem Schmelzen mehr oder weniger occludirten Sauerstoff und ist infolgedessen spröde. Diese schädliche Wirkung des Sauerstoffs wird beseitigt, wenn ein Stoff eingeführt wird, der sowohl für Sauerstoff, als auch für Nickel eine starke Verwandtschaft hat. Ein solcher Stoff ist Phosphor. Derselbe kann als solcher oder als Phosphor-Nickel oder in Verbindung mit einem andern Metall zugesetzt werden.

P. de Villiers in St. Leonardt. Unoxydirbare Legirungen. (Engl. P. 3394 v. 20. August 1880.) Die Legirung, die besonders

zum Ueberziehen anderer Metalle dienen soll, besteht aus 80 Zinn, 18 Blei, 2 Silber.

Charles Morfing in London. Verfahren, Sandsteine oder andere kieselige Steine zu härten und zu färben. (D. P. 12605 v. 17. Juli 1880.) Die Steine werden mit einer Lösung von 1 Th. Kochsalz, 1 Th. Alaun und 1 bis 2 pCt. Borax getränkt, getrocknet und gebrannt. Um zu färben werden beliebige Mineralfarben zugesetzt.

B. Bollinger in Mailand. Feuerfeste Materialien für Ofen- und Converterauskleidungen, Tiegel u. s. w. (Engl. P. 3393 v. 20. August 1880.) Asbest oder Serpentin oder ein Gemisch beider Stoffe wird mit Wasserglaslösung zu einem plastischen Brei angemacht. Durch Abänderung des Verhältnisses von Asbest zu Serpentin können verschiedene Grade der Feuerfestigkeit erzielt werden.

K. und Th. Möller in Kupferhammer bei Brackwede. Apparate und Verfahrungsweisen zur Reinigung von Wasser, welches zur Speisung von Dampfkesseln u. s. w. dienen soll. (D. P. 12496 v. 12. Febr. 1880. 1. Zus. zu D. P. 7343 v. 4. Januar 1878.) Es muss auf das Original verwiesen werden, in dem eine Anlage zu dem genannten Zweck ausführlich beschrieben und durch genaue Zeichnungen erläutert ist.

W. Haworth in Burnley. Mittel zum Waschen, Bleichen und Desinficiren. (Engl. P. 3221 v. 6. August 1880.) Ist weiter nichts als Natronlauge, durch Vermischen von Soda, Aetzkalk und Wasser hergestellt (!).

C. Otto in Dahlhausen a. d. Ruhr. Einrichtung an Coksöfen, bestehend in der Vorwärmung der Coksofengase, nachdem denselben der Gehalt an Theer und Ammoniak entzogen, vor ihrer Verbrennung. (D. P. 13156 v. 14. September 1880.) Die entweichenden Gase passiren zunächst abgekühlte Condensationsröhren und werden von da in den Coksofen zurückgeleitet, wo sie mit erhitzter Luft verbrennen.

Alex. Pongowski in Sorgues sur l'Ouzève. Apparat und Verfahren zur Extraction der Petroleumessenz, welche nach Gewinnung des Oeles durch Auslaugen in verschiedenen Substanzen zurückbleibt. (D. P. 12347 v. 29. Februar 1880.) In die ausgelaugte Masse wird Luft, welche in Schlangenröhren mit Warmwasserumgebung erwärmt ist, eingeblasen. Die aus dem Apparat entweichende mit Kohlenwasserstoffen beladene Luft passirt Condensations- und Absorptionsapparate.

G. W. Davey in Barking. Destillation von Kohlentheer. (Engl. P. 2666 v. 29. Juni 1880.) Der Destillationsapparat wird von

directer Feuerung erhitzt. Während der Destillation wird heisse Luft injicirt, deren Druck in dem Maasse zunimmt, als die Destillation vorschreitet. Die Luft gelangt durch eine Röhre bis nahezu auf den Boden des Apparats, wo dieselbe sich strahlenförmig in eine Anzahl durchlochter Rohre ausbreitet.

J. Ireland in Plymouth. Anreicherung von Leuchtgas (Engl. P. 3288 v. 12. August 1880.) Das Leuchtgas wird carburirt indem es Holzkohle, die mit Gasolin, Naphta u. s. w. getränkt ist, passirt. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe sollen durch die Mischung mit der absorbirenden Kohle unexplosiv gemacht werden.

T. B. Gibbs in London. Absorbirendes und desodorisirendes Pulver. (Engl. P. 3342 v. 7. Aug. 1880.) 300 Th. gebrannter Gyps, 99 Th. Rust oder Holzkohlepulver, 1 Th. Carbolsäure.

J. Ph. Streng in Fürth. Herstellung von geruchlosem Brauerpech. (D. P. 12811 v. 30. Mai 1880.) Während das gewöhnliche Brauerpech aus 90 pCt. Colophonium und 10 pCt. Harzöl besteht, welches durch Destillation von Colophonium gewonnen ist und dem Pech einen unangenehmen Geruch ertheilt, ersetzt der Erfinder das Harzöl durch Palm- oder Mohnöl oder ein anderes fettes, geruchloses Oel.

E. N. Horsford in Cambridge, Mass. Ver. St. Pulverförmige Präparate von Phosphorsäure zur Fabrikation von Backpulver. (Engl. P. 2875 v. 12. Juli 1880.) Eine concentrirte Lösung von Phosphorsäure wird mit Stärke vermischt, getrocknet und pulverisirt. Zur Herstellung eines Backpulvers wird dieses Pulver mit einem trocknen Alkalicarbonat vermischt.

F. C. Nutter in London. Ersatz für Fischbein. (Engl. P. 2429 v. 16. Juni 1880.) Rohrstreifen werden mit einer Lösung von Eisennitrat, Blauholz und Vitriol getränkt. Sie werden dann mit Leinöl oder Firniss oder einer Lösung von Albumin behandelt und schliesslich polirt.

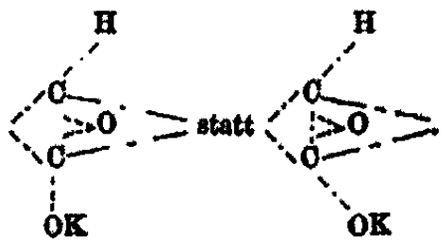
F. R. Mallet in Calcutta. Papierfilter. (Engl. P. 2961 vom 17. Juli 1880.) Anstatt Filter aus Papierbogen durch Zusammenfalten anzufertigen, werden sie in einem conischen Stück hergestellt, indem hohle Kegel aus wasserdurchlässiger Masse in den Papierbrei eingeführt werden. Durch Anwendung von Saugkraft wird eine hinreichende Menge Papierstoff auf den Conus gebracht und nach Entfernung des grössten Theiles des Wassers als Filter abgenommen.

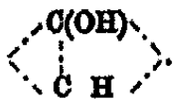
Berichtigungen:

Jahrgang XIV, No. 4, S. 392, Z. 10 v. u. lies: „Roth willkürlich darstellen“ statt „Roth darstellen“.

- - - - - 392, Z. 6 v. u. lies: „ausgeprägtem basischen“ statt „ausgeprägtem, basischen“.

- - - - - 440, Z. 12 v. o. lies: „Hyposulfitschwefel“ statt „Thiosulfatschwefel“.

- - - - - 454, Z. 26 ff. v. o. lies:  statt

- - - - - 454, Z. 8 ff. v. u. lies:  statt 

- - - - - 458, Z. 5 v. o. lies: „Gefunden“ statt „Berechnet“ und umgekehrt.

Nächste Sitzung: Montag, 11. April 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 11. April 1881.

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

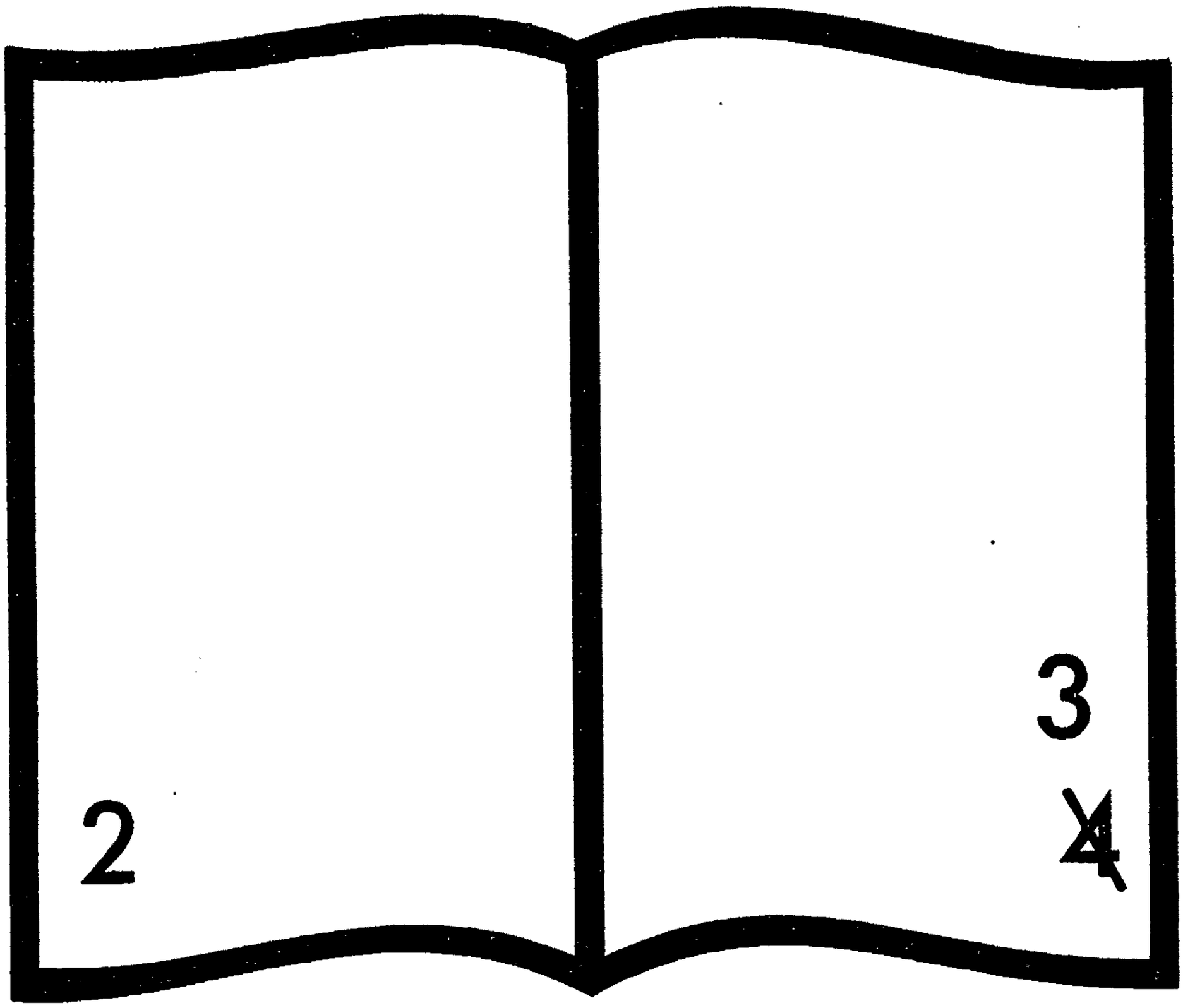
Der Vorsitzende beklagt der Gesellschaft den Tod eines jungen Fachgenossen des Hrn. Dr. B. Aronheim mittheilen zu müssen. Der Verstorbene habe während seiner Studienzeit mehrere Jahre in hiesigen Laboratorien gearbeitet und er stehe daher auch bei manchen der Anwesenden noch in freundlicher Erinnerung. Auch in den Berichten der Gesellschaft habe derselbe mehrfach Mittheilungen niedergelegt.

Die Versammlung erhebt sich um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Fritz Rettig, Mülhausen i./E.;
Dr. Klippel, Mainz;
Dr. Jean Krutwig, Liège;
Baron d'Otreppe de Bouvette, Liège;
Camille Winsinger, Bruxelles;
Dr. L. Schäfer, Kiel;
E. Mennel,
Behrend,
O. Prinz,
Klinkhardt,
T. Reibstein,
T. Curtius,
} Leipzig;
C. H. Slaytor,
W. G. Brown,
} Heidelberg;
Moses Merkin, Tübingen;
F. W. Morse, Berkeley;
Dr. G. W. Bremer, Rotterdam;
H. Wolff, Winterthur;
Hans Paucksch, Berlin;


2
3
4

Ilinski, Berlin;
Dr. Schüler,
Dr. Pawolleck,
Dr. A. Goldschmidt, } Elberfeld.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Christian Böhringer, Milano (durch W. Körner und C. Forst);

Johann Kuzel, Fünfhaus bei Wien (durch J. Oser und W. Kalmann);

José da Costa Azevedo, Lyon (durch Otto N. Witt und E. Nölting);

Otto Hermanns, New-York (durch C. Hell und Fr. Gantler);

A. Loe, Göttingen (durch B. Tollens und H. Wichelhaus);

Dr. Georg Friese, Berlin (durch Rich. Meyer und C. Liebermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

89. Fresenius, R. C. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. Band II, Lieferung 4. Braunschweig 1881. (Verf.)

872. Schmidt, Carl. Chemische Untersuchung der Schwarzerden der Gouvernements Ufa und Ssamara. Dorpat 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)

1146. Sonne, Wilhelm. Ueber Gamma-Oxybuttersäure. Inaug.-Diss. Würzburg 1881. (Verf.)

Der Vorsitzende erinnert die Versammlung daran, dass seit ihrer letzten Sitzung eine Geburtstagsfeier stattgefunden habe, welcher alle Fachgenossen, alle Freunde der chemischen und physikalischen Forschung die lebhafteste Theilnahme entgegen gebracht hätten. Am 31. März habe Professor Bunsen das siebenzigste Jahr seines Lebens zurückgelegt. Es hiesse Eulen nach Athen tragen, wollte heute Einer, in diesem Kreise dessen, was Bunsen im Laufe dieses der Forschung geweihten Lebens in der Wissenschaft Herrliches vollbracht habe, auch nur in flüchtigen Umrissen gedenken. Der Vorstand habe natürlich dem gefeierten Ehrenmitgliede der deutschen chemischen Gesellschaft an seinem Geburtstage herzliche Glückwünsche zugehen lassen und Hr. Bunsen habe ihn, den Vorsitzenden, mit dem Auftrage betraut, dem Verein seinen besten Dank für diese Wünsche auszusprechen.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, sei es ihm eine wahre Freude, der Gesellschaft günstige Nachrichten über das Befinden des Hrn. Dr. Bannow mittheilen zu können. Er habe Hrn. Dr. Bannow bereits mehrfach besucht und er zweifle nicht daran, dass die Folgen des schweren Unfalls, welcher seine Angehörigen mit so grosser Sorge erfüllt habe, schon heute im Wesentlichen beseitigt seien. Er lebe der zuversichtlichen Hoffnung, dass Dr. Bannow schon nach kurzer Frist der Wissenschaft und seinen Freunden in alter Frische zurückgegeben sein werde.

Endlich begrüsst der Vorsitzende die auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, HH. Richard Meyer aus Chur, E. Nölting aus Mühlhausen i. E. und O. Wallach aus Bonn, welche der Sitzung beiwohnen.

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

162. K. Seubert: Ueber das Atomgewicht des Platins.

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

Die Unregelmässigkeiten, welche sich nach Aufstellung des periodischen Systems der Elemente in der das Osmium, Iridium und Platin umfassenden Gruppe der achten Familie zeigten, liessen eine Revision dieser Atomgewichte sehr wünschenswerth erscheinen. Nachdem ich vor einigen Jahren auf Veranlassung des Hrn. Prof. Lothar Meyer eine Neubestimmung des Iridiumatoms[1]) ausgeführt habe, unternahm ich im Anschlusse hieran die Neubestimmung des Atomgewichts des Platins.

Indem ich bezüglich der Einzelheiten der Ausführung und Berechnung auf die ausführliche Abhandlung[2]) verweise, gebe ich nachstehend eine gedrängte Uebersicht des Verfahrens, sowie die erhaltenen Zahlenwerthe. Eine eingehende Besprechung und Kritik der Versuche findet sich am Schlusse der Originalarbeit.

Das Atomgewicht des Platins wurde seither etwa zu 197 angenommen; die Angaben schwanken zwischen 196 und 198. Die von Berzelius[3]) ausgeführte Analyse des Kaliumplatinchlorids ergab, je nach der Art der Berechnung Pt = 196.705—197.234, während An-

[1]) Ueber das Atomgewicht des Iridiums. Inaug.-Dissert. Tübingen 1878; diese Berichte XI, 1767 (Auszug).
[2]) Habilitationsschrift. Ann. Chem. 207, 1.
[3]) Pogg. Ann. 18, 469; Berz. Lehrb. 5. Aufl. 3, 1218.

drews[1]) durch die Beziehung des gesammten Chlors im Kaliumplatinchlorid zu dem Metallgehalt dieses Salzes im Mittel Pt = 197.88 fand. Ausserdem existirt noch ein fast vergessener Versuch von Berzelius[2]), das Atomgewicht durch Reduktion des Platinchlorürs zu bestimmen, aus welchem sich Pt = 194,177 berechnet. Nach dem Gesetze der periodischen Atomistik lässt sich aber statt der seither anzunehmenden Reihenfolge Jr<Au<Pt<Os die Anordnung Os<Jr<Pt<Au als wahrscheinlicher voraussetzen. Da das Atomgewicht des Goldes, Au = 196.2, wohl ziemlich genau bestimmt ist, so war anzunehmen und durch das Experiment zu bestätigen, dass das Atomgewicht des Platins kleiner als 196 sei.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wählte ich, wie früher bei der Bestimmung des Iridiumatoms, die Doppelsalze des Tetrachlorids mit Chlorammonium und Chlorkalium. Die zuerst beabsichtigte Analyse des Platinchlorürs musste als unzuverlässige Resultate liefernd aufgegeben werden.

Die Reinigung des Platins, welches aus alten Tiegeln, Abfällen und Platinrückständen bestand, geschah nach dem vortrefflichen, von Woldemar v. Schneider[3]) angegebenen Verfahren durch Kochen der Chloridlösung mit Natronlauge und nachheriges Ausfällen mit Chlorammonium. Das aus diesem Platinsalmiak dargestellte Metall wog 127 g; es bildete einen lockern, hellgrauen Schwamm, der sich in verdünntem Königswasser leicht und vollständig mit sehr hell gelbrother Färbung löste.

Das zur Fällung dieser Platinlösung benutzte Chlorkalium war aus Kaliumbicarbonat dargestellt und mehrfach umkrystallisirt; das Chlorammonium war nach der Vorschrift von Stas[4]) durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt und ebenfalls umkrystallisirt.

Die Fällung geschah aus verdünnter Lösung, das Auswaschen durch Decantiren nach der Bunsen'schen Formel[5]) bis auf ein Milliontel Verdünnung und noch weiter. Beide Salze waren lebhaft gelb gefärbt und sehr feinpulverig. Da die aus dem Ammoniumsalze erhaltenen Zahlen gegen die aus dem Kaliumsalze sich ergebenden im Anfange nicht unerhebliche Abweichungen zeigten, so wurden von jedem Salze mehrere Darstellungen nöthig. Dies machte die Arbeit zu einer sehr zeitraubenden und mühsamen, so dass mich dieselbe nahezu anderthalb Jahre beschäftigte.

---

[1]) Chem. Gaz. 1852, 379; Ann. Chem. 85, 255.
[2]) Pogg. Ann. 8, 179.
[3]) Ann. Chem. Suppl. 5, 261.
[4]) Unters. üb. d. Gesetze d. chem. Proport. u. s. w. Uebers. v. Aronstein, S. 49.
[5]) Ann. Chem. 148, 269.

Die Analyse des Ammoniumplatinchlorids geschah in der Weise, dass das Salz in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome reducirt und das zurückbleibende Metall, nach dem Verdrängen des Wasserstoffs durch trockene Kohlensäure gewogen wurde. In drei Versuchen wurde auch der Gesammtchlorgehalt des Salzes ermittelt, indem die entstandene Salzsäure in einem passenden Absorptionsapparate aufgefangen und durch Silbernitrat gefällt wurde.

Die Reduktion des Kaliumplatinchlorids geschah ebenfalls im Schiffchen. Der Reduktionsrückstand wurde mit heissem Wasser behandelt, das Metall auf einem Filter gesammelt und gewogen, die Chlorkaliumlösung aber eingedampft und das Chlorkalium im Platintiegel gewogen. Die in drei Versuchen durchgeführte Bestimmung des als Salzsäure entweichenden, an Platin gebundenen Chlors, Cl_4, ermöglichte die vollständige Analyse des Salzes. Da die hierbei erhaltenen Werthe, auf Procente berechnet und addirt, sehr nahe 100 ergaben und überdies das Verhältniss des an Platin gebundenen Chlors zu dem gefundenen Chlorkalium (1 : 1.05046) sich der von Stas für dieses Verhältniss ermittelten Zahl (1 : 1.05184) bis auf 0.14 pCt. ihres Werthes näherte, so war sowohl die grosse Reinheit des Salzes als auch die genügende Genauigkeit des analytischen Verfahrens erwiesen.

Die seither meist übliche Berechnungsweise der Atomgewichte aus den Analysen ging von den gefundenen Procenten der quantitativ bestimmten Bestandtheile aus. Indem für jeden Versuch das Atomgewicht berechnet wurde, gab die Summe dieser Werthe getheilt durch die Zahl der Versuche das gewünschte Mittel. Auf einfacherem Wege gelangt man zu richtigeren Durchschnittszahlen, wenn die Summe der in stöchiometrischem Verhältnisse stehenden Substanzmengen direct in Rechnung gestellt wird, da auf diese Weise jeder Versuch in dem Verhältniss der dazu verwendeten Substanzmenge bei der Berechnung zur Geltung gelangt. Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Analysen genügt es, mit den beiden am weitesten differirenden Analysen die Berechnung ebenfalls durchzuführen und so ein „Minimum“ und ein „Maximum“ für den gesuchten Werth zu erhalten. Eine in Klammer hinter die Summe der Gewichte gesetzte Zahl nennt die Anzahl der in die Berechnung hinein gezogenen Versuche.

Die gefundenen Werthe wurden auf den Sauerstoff sowohl, als auch auf den Wasserstoff als Einheit bezogen.

Zur Berechnung des Atomgewichts aus dem Ammoniumsalze diente die Beziehung zwischen dem Platingehalte des Salzes und dem Gewichtsverluste, den dasselbe bei der Reduktion erleidet, sowie das

Verhältniss des dem Gesammtchlor entsprechenden Chlorsilbers zu dem Platingehalte des Salzes. Aus dem Kaliumplatinchlorid wurde das Atomgewicht ermittelt: 1) durch das Verhältniss des Platingehalts des Salzes zu dem Reste, K_2Cl_6, des Salzes; 2) durch die Beziehung zwischen dem Platingehalte und dem Chlorkalium, und 3) durch die Beziehung zwischen dem Platingehalte des Salzes und dem an Platin gebundenen Chlor (Cl_4), bez. dem entsprechenden Chlorsilber.

Das Verhältniss der in diesen stöchiometrischen Gleichungen vorkommenden Atomgruppen, welche zur Beziehung des Platinatoms auf die Einheit dienen können, zu Sauerstoff und Wasserstoff ist nach Stas:

	O = 1	H = 1
Für $(NH_4)_2Cl_6$	15.55224	248.213
- $AgCl$	8.96146	143.025
- K_2Cl_6	18.18634	290.254
- KCl	4.66145	74.397

Mittelst dieser Werthe sind die stöchiometrischen Verhältnisse auf das Atomgewicht umgerechnet worden.

Nachstehend gebe ich die gefundenen Zahlenwerthe, sowie das sich aus denselben berechnende Atomgewicht in Kürze wieder.

I. Ammoniumplatinchlorid.

Darstellung I.

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	2.1266	0.9348	43.957	
2	1.7880	0.7858	43.948	
3	1.8057	0.7938	43.960	
4	2.6876	1.1811	43.946	Minim.
5	4.7674	2.0959	43.963	Maxim.
6	2.0325	0.8935	43.961	
[6]	15.2078	6.6849	43.957	Mittel

Hieraus berechnet sich

$Pt : O = 12.19828 : 1$ [6]; Min. 12.19293 Max. 12.20137

$Pt : H = 194.68495 : 1$; Min. 194.59930 Max. 194.73388

Darstellung II.

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	3.0460	1.3368	43.871	Minim.
2	2.6584	1.1663	43.876	
3	2.3334	1.0238	43.872	
4	1.9031	0.8351	43.881	Maxim.
5	3.1476	1.3810	43.875	
6	2.7054	1.1871	43.879	
[6]	15.7989	6.9296	43.875	Mittel
	Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser			
7	1.4358	0.6311	43.955	

Pt : O = 12.15786 : 1 [6]; Min. 12.15557 Max. 12.16067

Pt : H = 194.03928 : 1; Min. 194.00258 Max. 194.08470

Aus Versuch 7 dagegen berechnet sich:

Pt : O = 12.19703 : 1

Pt : H = 194.66507 : 1.

Darstellung IV.

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	2.5274	1.1118	43.990	
2	3.2758	1.4409	43.986	Minim.
3	1.9279	0.8483	44.001	
4	2.0182	0.8884	44.020	
5	1.8878	0.8303	43.994	
6	2.2270	0.9798	43.996	
7	2.4852	1.0936	44.004	
8	2.5362	1.1166	44.026	Maxim.
9	3.0822	1.3561	43.998	
[9]	21.9672	9.6658	44.001	Mittel

Pt : O = 12.22017 : 1 [9]; Min. 12.21267 Max. 12.23275

Pt : H = 195.03374 : 1; Min. 194.91497 Max. 195.23451.

Bestimmung des Gesammtchlors.

Darstellung	No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Chlorsilber g	Chlor g	Chlor pCt.
II. No. 6	1	2.7054	1.1871	5.2226	1.2914	47.733
III. No. 2	2	2.2748	0.9958	4.3758	1.0820	47.564
IV. No. 9	3	3.0822	1.3561	5.9496	1.4711	47.730
	[3]	8.0624	3.5390	15.5480	3.8445	47.684

Pt : O = 12.23873 : 1 [3]; Min. 19.22166 Max. 12.25556

Pt : H = 195.33013 : 1; Min. 195.05760 Max. 195.59882.

II. Kaliumplatinchlorid.

Die Analysen der aus den Darstellungen II und IV erhaltenen Salze ergaben nahezu die gleichen Zahlen, so dass sie gemeinschaftlich zur Berechnung gelangen konnten.

Darstellung	No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
II	1	5.0283	2.0173	40.119	1.5440	30.706
"	2	7.0922	2.8454	40.120	2.1793	30.728
IV	1	3.5475	1.4217	40.076	1.0890	30.698
"	2	3.2296	1.2941	40.070	0.9904	30.666
	3	3.5834	1.4372	40.107	1.1001	30.700
"	4	4.4232	1.7746	40.120	1.3547	30.627
"	5	4.0993	1.6444	40.114	1.2589	30.710
"	6	4.4139	1.7713	40.130	1.3516	30.621
	[8]	35.4174	14.2060	40.110	10.8680	30.685 Mittel

Aus dem Platingehalt des Salzes berechnet sich:

Pt : O = 12.17991 : 1 [8]; Min. 12.15961 Max. 12.19010

Pt : H = 194.39190 : 1; Min. 194.06723 Max. 194.55360.

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin dagegen folgt:

Pt : O = 12.18630 : 1 [8]; Min. 12.17110 Max. 12.21788

Pt : H = 194.49368 : 1; Min. 194.25180 Max. 194.99722.

Die Bestimmung des bei der Reduktion im Wasserstoff entweichenden Chlors (Cl_4) ergab:

Darstellung	No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Chlorsilber g	Chlor g	Chlor pCt.
IV	(1 2)	6.7771	2.7158	7.9725	1.9718	29.088
-	8	3.5834	1.4372	4.2270	1.0452	29.168
-	6	4.4139	1.7713	5.2144	1.2893	29.211
	[3]	14.7744	5.9248	17.4139	4.3058	29.144

Aus dem Verhältniss des Platins zum Chlorsilber berechnet sich:

$$Pt : O = 12.19490 : 1\ [3];\quad \begin{matrix}\text{Min.}\ 12.17752\\ \text{Max.}\ 12.21078\end{matrix}$$

$$Pt : H = 194.63088 : 1;\quad \begin{matrix}\text{Min.}\ 194.35362\\ \text{Max.}\ 194.86344.\end{matrix}$$

Die Ergebnisse der angeführten Analysen sind somit, in Mittelwerthen ausgedrückt, folgende:

Darstellung	Analysirte Verbindung	Methode	Zahl der Versuche	Atomgewicht des Platins O = 1	Atomgewicht des Platins H = 1
I	$(NH_4)_2PtCl_6$	Bestimmung des Platingehalts	6	12.19828	194.68495
II	»		6	12.15786	194.03928
II, 7	»		1	12.19703	194.66507
IV	»		9	12.22017	195.03874
II, III, IV	»	Chlorbestimmung	8	12.23873	195.33013
II, IV	K_2PtCl_6	Bestimmung des Platins	8	12.17991	194.39190
II, IV	»	Platin zu Chlorkalium	8	12.18630	194.49368
IV	»	Platin zu Cl_4	3	12.19490	194.63088
		Mittel	[44]	12.19423	194.62003

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Mittel aus der durch die Metallbestimmung im Platinsalmiak erhaltenen Zahl und den durch vollständige Analyse des Kaliumplatinchlorids erhaltenen drei Mittelwerthen der Wahrheit am nächsten liegend.

Nach der vorstehend gegebenen Zusammenstellung berechnet sich aus:

	O = 1	H = 1
$Pt : (NH_4)_2 Cl_6$ . . .	Pt = 12.19334	194.60576
$Pt : K_2 Cl_6$	Pt = 12.17991	194.39190
$Pt : 2 K Cl$	Pt = 12.18630	194.49368
$Pt : Cl_4$ [1])	Pt = 12.17752	194.35362
Mittel [39]	12.18427	194.46124

demnach:

$$Pt : O = 12.18427 : 1 \; [39]$$
$$Pt : H = 194.46124 : 1.$$

Die Reduktion auf den leeren Raum ändert das Resultat nur unerheblich. Setzt man $d(K_2 Pt Cl_6) = 3.640$, $d(NH_4)_2 PtCl_6 = 3.013$, $d(Pt) = 21.28$, $d(K Cl) = 1.995$ und $d(Ag Cl) = 5.514$, so wird

$$(i. V.)\; Pt : O = 12.17670 : 1 \; [39]$$
$$Pt : H = 194.34050 : 1.$$

Mit dem Atomgewicht $Pt = 194.46$ berechnet sich die Zusammensetzung der beiden Salze wie folgt:

Ammoniumplatinchlorid.

		pCt. ber.	pCt. gef.
Pt	= 194.46	43.929	43.944
$2 (NH_4)$	= 36.02	8.137	—
Cl_6	= 212.19	47.934	47.733
	442.67	100.000	

Kaliumplatinchlorid.

		pCt. ber.	pCt. gef.
Pt	= 194.46	40.119	40.110
$2 KCl$	= 148.79	30.697	30.685
Cl_4	= 141.46	29.184	29.211
	484.71	100.000	100.006

Die Untersuchung hat somit in der That ergeben, dass das Atomgewicht des Platins kleiner als das des Goldes ($Au = 196.2$) ist.

Das Platin nimmt in der Reihe $Jr < Pt < Au$ nunmehr die Stelle ein, die ihm nach seinen Eigenschaften, soweit diese als Funktion des Atomgewichts heute angesehen werden, zukommt. Es war mir vergönnt, mit dieser Arbeit die zweite scheinbare Ausnahme vom Gesetze der periodischen Atomistik in der Gruppe der Platinmetalle zu Fall zu bringen. Noch besteht eine solche in der Einreihung des

[1]) Hier wurde statt der Mittelzahl das Minimum der drei Versuche als richtiger eingeführt; die Chlorbestimmungen im Platinsalmiak sind als etwas unsicher nicht zugezogen.

Osmiums mit dem Atomgewichte 198.5 hinter dem Golde, während es mit höchster Wahrscheinlichkeit mit etwa 192 vor das Iridium zu stellen ist. Es wäre sehr zu wünschen, dass erneute Untersuchungen hierüber Sicherheit brächten; ein schöner Erfolg dürfte für die mit dieser Arbeit verknüpften Kosten und Gefahren belohnen.

163. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

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

Die in Heft 4 erschienene Abhandlung Rügheimer's [1]) über Phenylbernsteinsäure veranlasst mich zu einer vorläufigen Mittheilung über dieselbe Säure.

Eines der in meiner ersten Mittheilung über die Vulpinsäure [2]) erwähnten Reduktionsprodukte der letzteren besitzt die Formel $C_{17}H_{16}O_3$ und zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Toluol und Phenylbernsteinsäure $C_{17}H_{16}O_3 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_7H_8$.

Um letztere zu identificiren habe ich sie auf synthetischem Wege dargestellt und zwar unter Anwendung der Conrad'schen Malonsäurereaktion. Durch Einwirkung von Phenylchloressigsäureäthyläther auf Natriummalonsäureäther und Verseifen des erhaltenen Produktes erhielt ich Phenylcarboxylbernsteinsäure, die in Wasser leicht löslich ist, bei 191° unter Abgabe von Kohlensäure schmilzt und dabei in Phenylbernsteinsäure resp. deren Anhydrid verwandelt wird.

Die synthetisch dargestellte Phenylbernsteinsäure stimmte in ihren Eigenschaften mit der aus Vulpinsäure erhaltenen überein. Beide krystallisiren im reinen Zustande aus Wasser in rosettenförmig vereinigten, kurzen, spitzen, farblosen Nädelchen. Der Schmelzpunkt der synthetischen Säure liegt bei 166°, der der aus Vulpinsäure erhaltenen bei 166—167°. Die Analysen gaben stimmende Zahlen.

Beim Erhitzen für sich oder besser beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefern beide dasselbe Anhydrid, das im ungereinigten Zustande bei 45—50° schmilzt.

Rügheimer giebt für seine Phenylbernsteinsäure den Schmelzpunkt 159.5—162° an und möchte ich darauf hinweisen, dass es wiederholter Reinigungen bedarf, um einen scharfen Schmelzpunkt zu

[1]) Diese Berichte XIV, 428.
[2]) Diese Berichte XIII, 1629.

erhalten. Jedenfalls wäre vollkommene Uebereinstimmung unsrer Angaben über die Eigenschaften der nun schon auf vier verschiedene Arten erhaltenen Phenylbernsteinsäure wünschenswerth.

Die im Obigen mitgetheilten Resultate hatte ich schon zu Anfang dieses Jahres erhalten, muss jedoch ihre ausführliche Mittheilung bis zum Abschluss der durch die Ferien unterbrochenen Untersuchung des Reduktionsproduktes der Vulpinsäure verschieben.

München, 19. März 1881.

164. Theodor Wilm: Ueber das Verhalten von Palladium, Rhodium und Platin zu Leuchtgas.

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten IX, 1713 hat Wöhler das merkwürdige Verhalten des Palladiums gegen Aethylen beschrieben.

Versuche, welche ich in Folge einer bei Metallbestimmungen in gewissen Palladiumverbindungen durch einfaches Glühen im Tiegel stets auftretenden Abscheidung von Kohlenstoff unternahm, wobei ich mich statt des reinen Aethylens des gewöhnlichen Leuchtgases bediente, ergaben dasselbe Resultat, wie es von Wöhler beobachtet ist; es wurde nämlich erst beim Glühen des in einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase befindlichen Palladiumschwammes Kohlenstoff abgeschieden. — Die Art der Abscheidung aber, so wie auch die Abänderung des Versuchs im Tiegel, welcher jene merkwürdige Erscheinung noch deutlicher erkennen lässt, bestimmten mich, das Verhalten zu Kohlenstoff- resp. Leuchtgas nicht allein am Palladium, sondern auch in derselben Weise am Rhodium und Platin zu studiren, die einzigen Metalle der Platingruppe, welche ich bis jetzt im Verlaufe meiner Arbeiten in reinem Zustande erhalten habe.

Zu den Versuchen mit Palladium diente das schön gelbe, krystallinische Palladosammoniumchlorid, dessen Reinheit durch wiederholte Analysen festgestellt war. — Es enthielt statt 50.31 pCt. Palladium und 33.60 pCt. Chlor — 50.20 pCt. Palladium und 33.2 pCt. Chlor.

Zersetzt man eine gewogene Menge dieser Verbindung in einem Porzellantiegelchen vorsichtig über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Gasbrenner und glüht nach Entweichung allen Salmiaks das rückständige, graue, schwammig poröse Metall stärker, so färbt sich letzteres stellenweise grünblau, kupferroth bis violett und schwarz, während sich um dasselbe schwarze Ringe und Flecken bilden, welche die inneren Wände des Tiegels, gleichsam an ihnen heraufkriechend, immer höher bedecken, und glüht man darauf den Tiegel, bei lose

aufgelegtem Deckel weiter, so wächst nach und nach zwischen diesem und dem oberen Rande des Tiegels eine ganze Vegetation von schwarzen, blumenkohlähnlichen Gebilden von Kohlenstoff heraus.

Diese Menge von abgeschiedenem Kohlenstoff verbrennt selbst bei weiterem Glühen im offenen Tiegel nicht, zumal, wenn er vollständig von der Flamme umspült wird, sondern vermehrt sich unter Umständen noch. — Nur längere Einwirkung der äussersten oxydirenden Spitze der Flamme oder eine stärkere Temperatur verbrennt den Ueberzug. — Der Versuch gelingt auch, wenngleich nicht in so prägnanter Weise bei Anwendung eines grösseren Tiegels. — Auch hier setzt sich der Kohlenstoff an dem äusseren oberen Rand des Tiegels und am Deckel an, wenn beide tiefer in die Flamme hineingesetzt sind. — In jedem Falle verbleibt aber nach vollkommenem Verbrennen des Kohlenstoffs keine Spur eines Palladiumskeletts. Auch war eine Ablagerung von Kohlenstoff während des Versuchs auf dem Palladium sowie eine Volumenveränderung desselben niemals zu merken.

Dass diese Erscheinung in der That nichts mit einer Bildung eines Kohlenstoffpalladiums zu thun hat, sondern lediglich in einer Zersetzung des Leuchtgases durch das Metall und Abscheidung des Kohlenstoffs besteht, welcher sich aber merkwürdigerweise zum allergeringsten Theile auf dem Palladium selbst, sondern gerade wie beim Versuch im Tiegel in der nächsten Umgebung absetzt, zeigt folgender, dem von Wöhler angestellten analogen Versuch.

Eine gewogene Menge von zuvor in Wasserstoff ausgeglühtem Palladium wurde in einer Kugelröhre in einem durch Bleilösung gewaschenen Strome von Leuchtgas geglüht[1]). In kurzer Zeit hatte sich das Metall ohne Aenderung seines Volumens besonders an den Rändern schwarz gefärbt und waren die Wände der Kugel mit einer fleckenartigen Schicht von Kohlenstoff überzogen, welcher hier und da Flocken und dichtere Partieen bildete. — Diese sich leicht ablätternde Abscheidung zog sich auch weiter in das kurze Röhrenstück, an dessen Ende das Leuchtgas angezündet wurde und bildete gerade hier ähnliche blumenkohlförmige, lockere Auswüchse, wie an den Tiegelrändern des vorigen Versuches. — Leitet man dann, nachdem von Zeit zu Zeit die stets wachsende beträchtliche Gewichtsvermehrung durch Wägen constatirt war, einen Strom von Luft durch dieselbe Kugelröhre und erhitzt, so verbrennt ohne Hinterlassung einer Spur von Palladiumskelett aller Kohlenstoff und das rückstän-

---

[1]) Durch einen parallel angestellten Versuch überzeugte ich mich, dass Leuchtgas, allein durch eine Kugelröhre geleitet, bei derselben Glühtemperatur keine Spur einer Zersetzung erleidet.

dige noch einige Secunden in Wasserstoff geglühte Metall besitzt genau das ursprüngliche Gewicht, ohne sein Volum verändert zu haben.

Ganz anders verhält sich das Rhodium, wenn man es unter denselben eben beschriebenen Umständen in einer Kugelröhre in Leuchtgas glüht. — Zum ersten Versuch bediente ich mich des aus dem schön krystallisirten Doppelsalze der ersten Reihe $Rb_3Cl_6\,6\,NH_4Cl + 3\,H_2O$ analytisch erhaltenen Metalls, in schön hellgrau metallisch glänzenden Pseudomorphosen der ursprünglichen säulenförmigen Krystalle, deren merkwürdig stark ausgeprägte Absorptionsfähigkeit ich vor Kurzem in diesen Berichten mitgetheilt habe. Glüht man dieses Rhodium in Leuchtgas, so merkt man nicht die mindeste Spur einer Ablagerung von Kohlenstoff in der nächsten Umgebung des Metalls, wie beim Palladium, es scheint sich vielmehr eine, wenn auch lockere Verbindung von Kohlenstoff mit Rhodium zu bilden. — Die metallisch glänzenden Rhodiumkrystalle werden nach einiger Zeit schwarz, blättern hie und da auf, vergrössern ihr Volumen beträchtlich, und gleicht schliesslich die ganze Masse höchst feinen aufgerollten Theeblättchen, etwa ähnlich wie das beim Glühen von chromsaurem Ammoniumsalz resultirende Chromoxyd, von höchst poröser, äusserst lockerer Beschaffenheit. Das Innere der Kugelröhre bleibt vollkommen rein, nur wo vorher kaum sichtbare Stäubchen von Metall festhafteten, bilden sich schwarze Flecke oder Blättchen von Kohlenstoffrhodium. Hält man dann die Kugelröhre offen an der Luft, so erglimmt der Inhalt, ohne aber besonders an Volumen abzunehmen; eine weitere Verbrennung von Kohlenstoff konnte bei späterem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff nicht mehr wahrgenommen werden. — Erst als nach dem Erkalten in Sauerstoff Wasserstoff durchgeleitet wurde, erglimmte das Metall nochmals, aber selbst bei fortgesetztem Glühen in demselben trat keine weitere sichtbare Volumenverminderung ein; es blieb ein im Vergleich mit dem ursprünglichen drei bis viermal grösseres Metallvolum in äusserst feinen, grauschwarzen, dünnen, halbaufgerollten Blättchen und Fädchen zurück. Nach Massgabe des folgenden quantitativ angestellten Versuches muss auch hier reines Rhodiummetall ohne allen Kohlenstoff nachgeblieben sein; denn in der That zeigte dasselbe genau dieselbe Absorptionsfähigkeit gegen Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wie vorher; Letztere war, dank der bedeutenden Auflockerung und grösseren Porösität des Metalls, eher noch bedeutender geworden, wie denn auch das mit Wasserstoff beladene und darin erkaltete Metall beim geringsten Luftzutritt unter fast augenblicklicher bedeutender Wasserbildung durch die ganze Masse erglühte, welche Eigenschaft es vorher nicht besessen hatte.

Um jenes interessante Verhalten des Rhodiums zu Kohlenstoff quantitativ zu verfolgen, habe ich den Rest des ebenfalls in der vorigen Mittheilung (diese Berichte) erwähnten Salzes der zweiten Reihe

$Rh_2Cl_6\,4\,NH_4Cl + 2\,H_2O$, welches durch wiederholtes Abdampfen und Umkrystallisiren des ersten Salzes entsteht, in gewogener Menge in einer Kugelröhre zu Metall reducirt und letzteres auf dieselbe Weise in Leuchtgas geglüht.

0.3734 g Rhodiumsalz gaben 0.1114 g Rhodium = 29.83 pCt.; wie ich in der vorigen Mittheilung angegeben, hat die Differenz gegen die theoretische Menge 31.08 pCt. ihren Grund in einer geringen Beimengung des Salzes der ersten Reihe mit 26.22 pCt. Metallgehalt, dessen Existenz deutlich unter dem Mikroskop nachweisbar war. — Ich habe mich dabei wiederholt davon überzeugt, dass dieses Metall, verglichen mit dem aus dem Salze der ersten Reihe $Rh_2Cl_6 + 6\,NH_4Cl + 3\,H_2O$, was die Absorptionsfähigkeit zu Wasserstoff anbelangt, weit hinter ihm steht, indem es anfangs so gut wie gar keine Temperaturerhöhung weder beim Ueberleiten von Wasserstoff noch auch nachher beim Zutritt von Luft zeigte. — In demselben Maasse scheint es sich auch schwieriger mit Kohlenstoff während des Glühens im Leuchtgase zu verbinden; die Veränderung geht hier weit langsamer vor sich, desgleichen ist die Volumvergrösserung eine geringere. — Im Uebrigen bleiben aber alle Erscheinungen dieselben, wie beim Metall aus dem anderen Salze. — Nach einer Stunde Glühen war das Metall dunkelgrau bis schwarz geworden, und glich ebenfalls fein aufgerollten Theeblättern, welche sehr locker aufeinander liegen; die Gewichtszunahme betrug 10.23 pCt. (auf 0.1114 g Metall 0.0114 g Kohlenstoff). — An der Luft erglühte es nicht, wie das Metall im ersten Versuche. — Nach noch einer halben Stunde Glühen betrug die Zunahme weitere 0.0036 g also 3.23 pCt., zusammen also in 1½ Stunden = 13.46 pCt.

Merkwürdig war das Verhalten dieses mit Kohlenstoff beladenen Metalls beim darauffolgenden Erhitzen in einem Strome ungetrockneter Luft. Unter theilweisem Erglimmen verbrannte ein Theil des Kohlenstoffs, ohne dass aber ein solches Erglühen durch die ganze Masse zu beobachten war; auch änderte sich das Volum und die Farbe fast garnicht. Ob eine nicht unbeträchtliche Wasserbildung dabei auf Rechnung einer Absorption von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen als solche zu setzen sei, müssen weitere Versuche lehren. — Eine fernere Veränderung oder Verbrennung von Kohlenstoff konnte selbst nicht bei darauffolgendem Glühen in Sauerstoff constatirt werden. — Die Wägung zeigte in der That, dass der geringste Theil des Kohlenstoffs verbrannt war, es blieb noch immer eine Gewichtszunahme gegen die ursprüngliche Menge von 0.0125 g, welche, auf das angewandte Rhodium berechnet, 11.22 pCt. beträgt. Die Formel RhC verlangt 10.34 pCt. C. — Als darauf bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff übergeleitet wurde, so zeigte sich erst jetzt ein Erglimmen durch die ganze Masse, und war eine wirkliche Verbrennung durch dieselbe

beim Erwärmen genau sichtbar; doch blieb auch hier das rückständige Volumen des Metalls bedeutend grösser als das ursprüngliche, die Farbe dunkelgrau ohne metallischen Glanz und das Gewicht nach dem Erkalten fast genau dasjenige vor dem Versuche, nämlich 0.1108; den geringen Verlust von 0.0006 g kann ich nur durch einen in Folge einer merkwürdigen Bewegung entstandenen Verlust durch Herausschleudern erklären; als nämlich nach dem zweiten Glühen in Leuchtgas das erkaltete Kugelröhrchen vor dem Wägen in der Hand vorsichtig mit einem Tuche rund um die Kugel abgewischt wurde, entstand durch diese Erschütterung des Glases eine eigenthümliche heftige zum Theil wirbelnde, zum Theil die Theilchen unter einander abstossende Bewegung, in Folge deren die leichte, lockere Masse wie auseinandergestäubt erschien und Theilchen desselben weit in die beiden Röhrenenden geschleudert wurden. — Aehnliches beobachtete ich, wenn auch in geringerem Maasse, beim vorigen Versuche.

Das rückständige, höchst poröse Metall zeigte aber auch jetzt noch keine grössere Absorptionsfähigkeit zum Wasserstoff, als vor dem Versuch, sondern verhielt sich genau so, wie oben beschrieben.

Platinschwamm, aus chemisch reinem Platinsalmiak dargestellt, zeigt beim Glühen in Leuchtgas weder das Verhalten des Palladiums noch das des Rhodiums. — Erst nach langer Zeit merkt man eine Schwärzung des hellgrauen Schwammes an den äussersten Rändern, während die Mitte grau bleibt und auch keine Volumvermehrung eintritt. — 0.5875 g Pt nahmen nach circa 1 Stunde Glühen um 0.0133 g, entsprechend 2.26 pCt. zu; nach einer weiteren halben Stunde um fernere 0.0060 g, zusammen also um 3.28 pCt. — Die Formel PtC verlangt 5.7 pCt. C. An der Luft blieb es ohne Veränderung. Leitet man aber darauf unter Erhitzung einen Strom von Luft über das mit Kohlenstoff beladene Metall, so erfolgt eine vollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs, welche man deutlich an dem Erglühen der Masse sieht; wenn der letzte glimmende Theil erlöscht ist, zeigt das Metall die unveränderte ursprüngliche Farbe und Form, und ebenso constantes Gewicht = 0.5875 g.

Es scheint demnach, dass das Platin den Kohlenstoff ebenso wie das Palladium durch blosse Contaktwirkung aus dem Leuchtgase frei macht, denselben aber, ohne sich mit ihm, wie das Rhodium enger zu verbinden, einfach in seinen Poren ablagert oder verdichtet, ohne dabei sein Volum im geringsten zu ändern [1]).

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich, dass das Verhalten von reinem Platinschwamm gegen Wasserstoff ein dem Palladium ganz ähnliches ist; lässt man es nach erfolgtem Erglühen in Wasserstoff erkalten, und bringt es dann mit der offenen Kugelröhre an die Luft, so erhitzt es sich genau so wie Palladium und Rhodium, indem sich unter Verbrennung des absorbirten Wasserstoffs eine reichliche Menge Wasser im oberen Theil der Kugel condensirt.

Ich glaube, dass das vorläufig an den drei genannten Metallen der Platingruppe im Obigen beschriebene Verhalten gegen Leuchtgas resp. Kohlenstoff nicht unwichtige Winke für die Technik des Platins in sich schliesst. Denn es erscheint darnach mehr als wahrscheinlich, dass eine Beimengung von Palladium und Rhodium in Geräthschaften aus Platin diese für die meisten Verwendungen ungeeignet macht; und in der That sind mir in meiner Praxis wiederholt Platintiegel und Schaalen vorgekommen, welche sich nach kurzem Gebrauche im Feuer blasig, rissig oder durchlöchert zeigten und deren Analyse beträchtliche Mengen 3—6 pCt. der übrigen metallischen Begleiter aufwiesen. — Geräthschaften aber, namentlich Tiegel aus reinem, von mir selbst geschiedenen Platin hielten und halten sich noch selbst beim häufigsten Gebrauch ausgezeichnet gut, ein Resultat, welches mit den oben mitgetheilten Beobachtungen übereinstimmt.

Genaueres über das Verhalten der genannten Platinmetalle, sowie ferner des Iridiums gegen Leuchtgas und Kohlenstoff überhaupt behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

St. Petersburg, im März 1881.

---

165. O. R. Jackson: Ueber das Methylketol.

[Mittheilung aus dem Laboratorium d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer habe ich die Untersuchung des Methylketols, dessen Synthese wir gemeinschaftlich veröffentlicht haben[1]), weiter fortgesetzt. Es hat sich dabei als wesentliches Resultat herausgestellt, dass das Methylketol eine secundäre Base und aller Wahrscheinlichkeit nach ein Homologes des Indols ist.

Methylketol.

Das Methylketol wurde im Wesentlichen nach der früher angegebenen Vorschrift dargestellt. Das Benzylmethylketon wird in die vierfache Menge mit Eis abgekühlter sehr stark rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen eingetragen, so dass keine Spur rother Dämpfe zu bemerken ist. Die Flüssigkeit wird darauf in Eiswasser gegossen, mit krystallisirter Soda neutralisirt, und das Oel mit Aether aufgenommen. Das nach dem Entfernen des Aethers gewonnene Gemisch von Nitroprodukten wird dann direkt mit Ammoniak und Zinkstaub behandelt. Hierbei tritt eine lebhafte Wärmeentwicklung ein, so dass man ohne äusseres Erwärmen vorsichtig umschütteln

[1]) Diese Berichte XIII, 187.

muss; schliesslich erhitzt man eine halbe Stunde am Rückflusskühler, um das Ammoniak möglichst wegzutreiben und destillirt das gebildete Methylketol im Dampfstrom über. In dem Rückstand ist eine nichtflüchtige Substanz enthalten, welche sich durch Aether extrahiren lässt und nach dem Verjagen desselben ein sich an der Luft oxydirendes und mit Säuren verharzendes Oel bildet. Die Ausbeute an Methylketol beträgt 15 pCt. von dem angewendeten Keton.

Das Methylketol ist, wie früher angegeben, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils in Nadeln aus.

In Aether und Alkohol ist es sehr leicht löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in Blättchen. Schmelzpunkt 59°. Es färbt einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenholzspan roth und riecht ähnlich wie Indol, aber nicht so intensiv. Es giebt ferner ebenso wie Indol eine Pikrinsäureverbindung, die schon früher beschrieben worden ist, und wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Rothfärbung theilweise zersetzt. Dagegen unterscheidet es sich vom Indol wesentlich durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure, indem die Lösung desselben sich gelb färbt und nach einiger Zeit einen amorphen, gelben, pulverigen Bodensatz absetzt.

Gegen Platinchlorid ist es aber viel beständiger, und es gelingt leicht ein Doppelsalz zu erhalten.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure scheiden sich gelbe Nadeln des Doppelsalzes aus. Zur Analyse wurden die Krystalle mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für $(C_9H_9N.HCl)_2PtCl_4.3H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
Pt	27.06	27,00	27.30

Das Doppelsalz wird schon durch kaltes Wasser in die Bestandtheile zerlegt. Beim Kochen damit färbt sich die Lösung tief roth unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Die Dampfdichte des Methylketols, im Diphenylamindampf genommen, — worin es lebhaft siedet — stimmt nach einer Bestimmung, welche ich der Güte des Herrn Prof. V. Meyer verdanke, mit der einfachen Formel C_9H_9N überein.

Acetylmethylketol.

Methylketol wird von Essigsäureanhydrid nur schwierig angegriffen und färbt sich beim Kochen damit roth. Letzterer Uebelstand tritt bei der Anwendung von essigsaurem Natron in geringerem Masse auf, und es wurde daher zur Darstellung der Acetylverbindung das Methylketol mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und etwas essigsaurem Natron sechs Stunden lang gekocht. Nach

Zusatz von Alkohol und Verjagen des Essigsäureanhydrids scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine amorphe, braune Masse ab, aus der eine geringe Menge Alkohol eine dunkelgefärbte, leichter lösliche Substanz aufnimmt unter Hinterlassung der Acetylverbindung in beinahe reinem Zustande. Zu weiterer Reinigung wird dieselbe aus heissem Benzol umkrystallisirt, worin sie leicht löslich ist und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen, farblosen, bei 195° bis 196° schmelzenden Nadeln ab. Die Ausbeute an nicht umkrystallisirter Substanz betrug etwas mehr als die Hälfte des Methylketols.

Die Analyse gab:

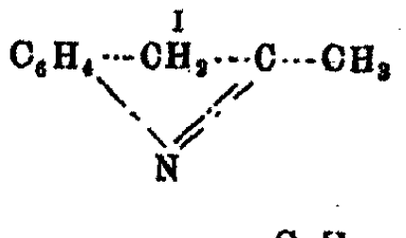
Berechnet für $C_9H_8N.C_2H_3O$		Gefunden
C	76.30	76.69 pCt.
H	6.36	6.74 »

Die in Alkohol leichter lösliche Substanz wurde als eine halbfeste, röthliche Masse erhalten, konnte aber der geringen Menge wegen nicht untersucht werden.

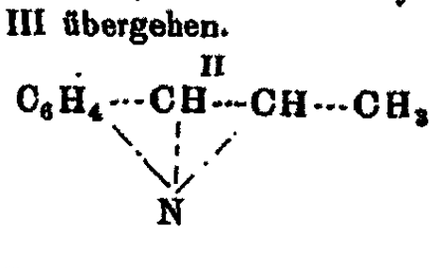
Das Acetylmethylketol ist in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht löslich. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, indem es sich in concentrirter Salzsäure zwar löst, aber durch Wasser wieder abgeschieden wird. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein Doppelsalz, welches ebenfalls von Wasser zerlegt wird.

Die Schwierigkeit, mit welcher das Methylketol sich acetyliren lässt, erscheint bei der wenn auch nur schwachen Basicität desselben auffallend, und man könnte auf den Gedanken kommen, dass die Substanz den Stickstoff tertiär gebunden enthält und nur durch eine Umlagerung die Bildung einer Acetylverbindung gestattet. Es müsste dann bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids das Methylketol aus der Form I oder II in die Form III übergehen.

I



II



III

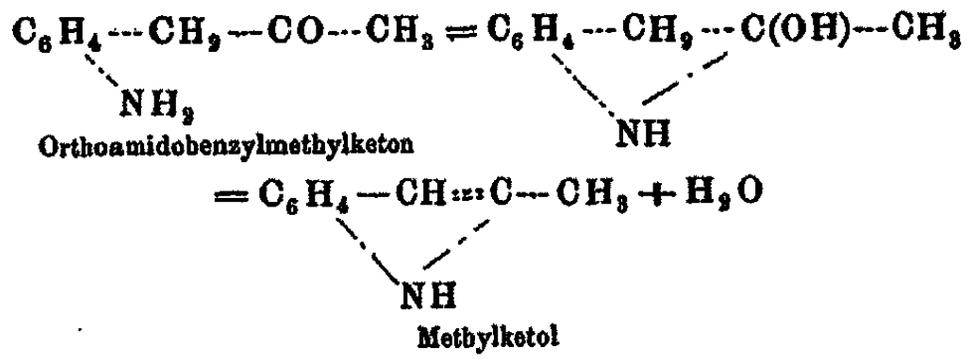


Durch kochende Natronlauge wird das Acetylmethylketol nicht verändert, kocht man es dagegen mit concentrirter Salzsäure einige Minuten, so zeigt sich nach dem Neutralisiren die Gegenwart von regenerirtem Methylketol durch den Geruch und die Fichtenholzreaktion. Da das Acetylmethylketol unter diesen Umständen wieder Methylketol bildet, so müsste bei der Zerlegung desselben die oben erwähnte Umlagerung im umgekehrten Sinne stattfinden, eine An-

nahme, die vorläufig etwas Gezwungenes hat und es rathsam erscheinen lässt, bis auf Weiteres das Methylketol als Imidosubstanz zu betrachten, dessen schwierige Acetylirung von der eigenthümlichen Natur des Ringes abhängt. Das Verhalten des Methylketols stimmt in dieser Beziehung übrigens vollständig mit den Beobachtungen überein, welche Baeyer bei der Acetylirung des Indols[1]) gemacht hat.

Auch das Indol acetylirt sich äusserst schwierig und liefert dabei zwei verschiedene Substanzen, ein Verhalten, durch welches Baeyer zu ähnlichen Zweifeln über die Constitution des Indols angeregt worden ist, wie die hier ausgesprochenen.

Betrachtet man nun das Methylketol, gestützt auf die obige Auseinandersetzung, als eine Imidosubstanz, so ist die Bildung desselben aus dem Orthonitrobenzylmethylketon folgendermassen zu erklären. Die aus der Nitrogruppe entstehende Amidogruppe greift nur mit einer Affinität in die Karboxylgruppe ein, und erzeugt so eine Hydroxylverbindung, welche unbeständiger Natur ist und von selbst unter Wasserabspaltung zwischen den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen in das Methylketol übergeht.



Diese Formel des Methylketols, welche die Existenz eines doppeltgebundenen Kohlenstoffpaars erfordert, lässt die Möglichkeit einer Addition von Brom oder Wasserstoff voraussehen. In der That nimmt auch eine Lösung des Methylketols in Chloroform Brom unter Entfärbung auf, die Lösung bleibt aber nur einen Augenblick klar und wird in Kurzem unter Bromwasserstoffentwicklung fuchsinroth. Glatter verhält sich, wie voraus zu sehen war, die Acetylverbindung. Brom giebt mit einer ätherischen Lösung derselben einen ziegelrothen Niederschlag, welcher unbeständig ist und, gleich abfiltrirt und kurze Zeit in Vacuum getrocknet, bei der Analyse einen Bromgehalt zeigte, der um etwa 8 pCt. zu niedrig für den eines Dibromids war. Reduktionsmittel verändern die Acetylverbindung nicht, während das Methylketol leicht in eine um zwei Wasserstoffatome reichere Basis übergeht.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1814.

Hydromethylketol.

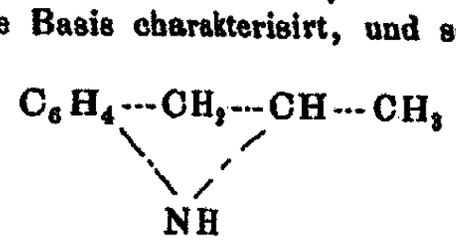
Durch Natriumamalgam wird das Methylketol nicht verändert, in saurer Lösung dagegen, am leichtesten mit Zinn und Salzsäure, wird es leicht reducirt. Zu diesem Zwecke erwärmt man das Methylketol in concentrirter salzsaurer Lösung mit überschüssigem Zinn auf dem Wasserbad kurze Zeit, bis eine Probe, mit Natronlauge übersättigt, nicht mehr die Fichtenholzreaktion zeigt, übersättigt dann mit Natronlauge, und destillirt mit Dampf, womit die neue Base äusserst leicht übergeht. Zur Analyse wurde das Oel mit Aether aufgenommen, und der Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers in das Platindoppelsalz übergeführt, welches in kleinen, gelben Nadeln ausfällt. Das Rohprodukt war rein — (Pt Berechnet 29.06. Gefunden 29.09). Es lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren wegen Zersetzung, wohl aber aus Salzsäure ($\frac{1}{2}$ conc. Säure), woraus es in compakten, orangegelben Nadeln krystallisirt.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab:

	Berechnet für $(C_9H_{11}.NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
C	31.86	32.06	32.40 pCt.
H	3.54	3.72	3.66 -
Pt	29.06	28.50	28.74 -

Das Hydromethylketol ist ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, mit stechendem, sehr charakteristischen Geruch, wodurch es an das ähnlich constituirte Piperidin erinnert. Es ist eine starke Basis, löst sich schon in verdünnter Essigsäure, mit Salzsäure giebt es ein krystallinisches Salz, welches man am leichtesten erhält durch Fällen einer ätherischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure, wobei es sich als eine gummiartige, beim Reiben festwerdende Masse ausscheidet.

Durch die unten beschriebenen Acetyl- und Nitrosoverbindungen ist es als secundäre Basis charakterisirt, und seine Constitution ist daher



Acetylhydromethylketol.

Essigsäureanhydrid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Hydromethylketol ein. Die Reaktion wurde durch kurzes Kochen mit überschüssigem Anhydrid zu Ende geführt, dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen, und nach dem Neutralisiren des grössten Theiles der freien Essigsäure mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdampfen der getrockneten ätherischen Lösung blieb ein in einer Kältemischung

leicht und vollständig erstarrender Syrup zurück. Die festgewordene Masse lässt sich aus Ligroïn umkrystallisiren, in welcher Weise man nach der Entfernung der zuerst ausgeschiedenen, noch etwas bräunlich gefärbten Antheile, schneeweisse, concentrisch gruppirte Nadeln erhält.

Die Analyse gab:

	Berechnet für $C_9H_{10}N.C_9H_8O$	Gefunden
C	75.43	75.41 pCt.
H	7.43	7.68 -

In den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist es leicht löslich. In Ligroïn ist es nicht sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 55—56°. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich selbst in nicht concentrirter Salzsäure, nicht in verdünnter Essigsäure. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Nitrosohydromethylketol.

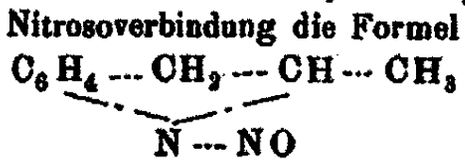
Zu einer salzsauren Lösung der Basis wurde etwas weniger als die berechnete Menge salpetrigsaures Natron zugesetzt, das ausgeschiedene Oel mit Aether abgeschieden, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb ein beim Abkühlen leicht erstarrender Syrup zurück. Die festgewordene, schon beinahe reine Substanz wurde ein paar Mal aus Ligroïn umkrystallisirt, wobei es zweckmässig ist, einen Krystall hinzuzufügen, weil die Substanz sonst grösstentheils als ein allmählig erstarrendes Oel ausfällt.

Die Analyse gab:

	Berechnet für $C_9H_{10}N.NO$	Gefunden
N	17.28	17.72.

Die Substanz ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in kochendem Ligroïn leicht löslich, beim Erkalten scheidet sie sich fast vollständig in compakten, gelben Krystallen aus, die bei 54—55° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe und mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Liebermann'sche Reaktion. In concentrirter Salzsäure löst sie sich mit rother Farbe, bei der Reduktion der salzsauren Lösung mit Zinn erhält man das ursprüngliche Hydromethylketol, durch den Geruch erkennbar, und Ammoniak, welches durch die in Oktaëdern krystallisirte Platinchloridverbindung nachgewiesen wurde.

Dieses Verhalten charakterisirt das Hydromethylketol als secundäre Basis, wonach der Nitrosoverbindung die Formel



zukommt.

Die auffallende Verschiedenheit, welche das Methylketol diesem Reagens gegenüber zeigt, dürfte wohl, wenn die oben adoptirte Formel des Methylketols richtig ist, der viel stärker ausgesprochenen Basicität des Hydromethylketols zuzuschreiben sein.

Oxydation des Methylketols durch Kaliumpermanganat.

Das Methylketol wird von alkalischer Permanganatlösung sehr leicht oxydirt und dabei in Acetylorthoamidobenzoësäure verwandelt. Zur Darstellung derselben versetzt man eine bei 40° gesättigte, wässerige Lösung der Basis mit etwas Natronlauge und fügt dann eine Permanganatlösung dazu, bis die Flüssigkeit einige Minuten dunkelgrün bleibt. Nach der Zerstörung des Kaliummanganats durch Erwärmen mit etwas Alkohol wird die Lösung filtrirt, genau neutralisirt und durch Eindampfen möglichst concentrirt. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich die Acetylorthoamidobenzoësäure als Krystallbrei aus, der zur weiteren Reinigung in Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht wird. Auf Zusatz einer Säure fällt die Säure beinahe farblos aus. Die Reaktion ist eine ziemlich glatte, da die erhaltene Säure fast eben so viel an Gewicht beträgt wie das angewendete Methylketol.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz gab:

	Berechnet für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
C	60.33	59.99
H	5.03	5.38.

Die Analyse des Silbersalzes gab:

	Berechnet für $C_9H_8NO_3Ag$	Gefunden I	Gefunden II
Ag	37.76	37.43	37.84.

In heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht, in kaltem Wasser nur wenig löslich. In Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt sie meistens in Blättchen, auch in Nadeln, oft auch in runden Krystallaggregaten. Der Schmelzpunkt liegt bei 179—180°. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften und giebt mit Platinchlorid kein Doppelsalz. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie leicht und glatt in Anthranilsäure und Essigsäure gespalten. Die Bildung von beiden wurde durch die Analysen der Silbersalze constatirt, die Anthranilsäure auch durch den Schmelzpunkt (143—144°) und durch die Eigenschaften der verschiedenen Metallsalze und des salzsauren Salzes.

Da die oben beschriebenen Eigenschaften der Säure vollständig mit den Beobachtungen übereinstimmen, welche Bedson und King [1])

[1]) Journal of Chem. Soc. 1880, 752.

an der durch Oxydation des Orthoacettoluids erhaltenen Acetylorthoamidobenzoësäure gemacht haben, so stellte ich zum Vergleich diese Säure dar, und zwar der Einfachheit wegen durch Acetylirung der Anthranilsäure.

Gleiche Moleküle Anthranilsäure und Essigsäureanhydrid wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Die Einwirkung wurde durch etwa einstündiges Erhitzen im Oelbad bei 130° zu Ende geführt, dann, um irgend unveränderte Anthranilsäure zu entfernen, die Masse mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, in Ammoniak gelöst und wieder mit Säure ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, wobei ein wenig ungelöst blieb, vielleicht die Diacetylverbindung von Bedson und King, war die Säure rein. Sie war in Nadeln krystallisirt, wurde aber auch in Blättchen erhalten und zeigte die Löslichkeit, sowie den Schmelzpunkt der aus Methylketol gewonnenen Säure. Sie gab ferner mit Bromwasser dieselbe gebromte Säure (siehe unten). Eine neutrale ammoniakalische Lösung der nach beiden Methoden gewonnenen Säuren gab mit Metallsalzen dieselben Reaktionen, mit salpetersaurem Silber einen weissen, krystallinischen Niederschlag, aus verdünnten Lösungen zu Rosetten vereinigte Nadeln, mit Chlorbaryum keine Fällung, beim Verdunsten runde Krystallaggregate, mit Bleiacetat einen weissen, in heissem Wasser etwas löslichen Niederschlag, mit Kupferlösung in concentrirter Lösung anfangs einen amorphen, hellgrünen Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird, unter dem Mikroskope Nadeln, in verdünnterer Lösung anfangs keine Fällung oder Trübung, beim Reiben einen krystallinischen Niederschlag. Bedson und King geben nur eine Trübung an. Die Lösung der aus Methylketol gewonnenen Säure gab ferner mit Zn-, Cd-, Ferro-, Mn-, Ni-Salzen keine Fällung.

Aus dem Vergleiche der durch Oxydation des Methylketols und durch Acetylirung der Anthranilsäure gewonnenen Säuren geht daher unzweifelhaft hervor, dass dieselben mit der von Bedson und King durch Oxydation des Orthoacettoluids erhaltenen Acetylorthoamidobenzoësäure identisch sind. Die im Folgenden beschriebenen Versuche mit der aus Methylketol erhaltenen Säure wurden angestellt, ehe die Constitution derselben erkannt wurde; ich führe sie der Vollständigkeit wegen an, beabsichtige aber das Studium der Acetylorthoamidobenzoësäure nicht weiter fortzusetzen.

Monobromacetylorthoamidobenzoësäure.

Acetylorthoamidobenzoësäure, mit Bromwasser kurze Zeit stehen gelassen, oder Bromdämpfen ausgesetzt, giebt glatt ein Monobromsubstitutionsprodukt. Das Rohprodukt ist schwach röthlich gefärbt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Entfärbung der Lösung mit Thierkohle erhält man es in feinen

weissen Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind als die ursprüngliche Säure. Die Säure schmilzt bei 214°—215°, wenn man schnell erhitzt, erhitzt man langsam, so wird der Schmelzpunkt wegen partieller Zersetzung niedriger gefunden. Da kein Spaltungsversuch gemacht worden ist, ist die Stellung des Bromatoms nicht anzugeben.

Die Analyse gab:

Berechnet für $C_9H_8BrNO_3$		Gefunden
Br	31.01	30.77

Wie oben angegeben, wurde dieselbe Säure (Schmp. 214°—215°) aus der synthetischen Acetylamidobenzoësäure erhalten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetylorthoamidobenzoësäure.

Ein Theil Säure wurde mit dem dreifachen Gewicht (etwa 2 Mol.) Phosphorpentachlorid gut gemischt, etwas Phosphoroxychlorid zugesetzt und mit aufsteigendem Rohr kurze Zeit erhitzt, bis die Masse vollkommen flüssig war. Nach der Zersetzung der Phosphorverbindungen mit Wasser blieb eine braune, feste Substanz zurück, woraus nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser — wobei bedeutender Verlust stattfand, ohne dass aber Salzsäure in Lösung ging — eine Säure in schönen, gelblichen Nadeln erhalten wurde.

Die Analyse gab:

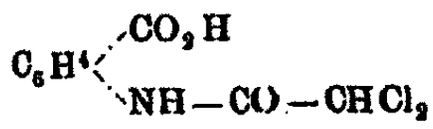
Ber. für $C_9H_7Cl_2NO_3$		Gefunden I	Gefunden II
C	43.55	43.40	43.50
H	2.82	3.38	3.39
Cl	28.63	28.42	28.71

Die Verbrennungen sind mit demselben Präparat gemacht, die Chlorbestimmungen mit zwei verschiedenen Präparaten.

Die Analyse des Silbersalzes — welches aus einer neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber anfangs als käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag ausfällt, gab durch Fällen als Chlorsilber:

Ber für $C_9H_6Cl_2NO_3Ag$		Gefunden
Ag	30.42	29.77

Die Säure ist in Wasser schwerer löslich als die ursprüngliche Säure, schmilzt nicht ganz scharf bei 173°. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften, wird durch Salzsäure erst bei 160° mit Leichtigkeit gespalten — und liefert dabei Anthranilsäure, aber keine Essigsäure, wonach man ihr die Formel



zuschreiben muss.

Wenn man bei der Darstellung der Substanz nach der Zersetzung der Phosphorverbindungen mittelst Wasser das Umkrystallisiren aus Wasser vermeidet und die Reinigung durch fraktionirtes Fällen der Chloroformlösung mit Ligroïn vornimmt, so erhält man ein schwach gelbes, in Warzen krystallisirendes Produkt, welches die Zusammensetzung $C_9H_8ClNO_3$ zeigte.

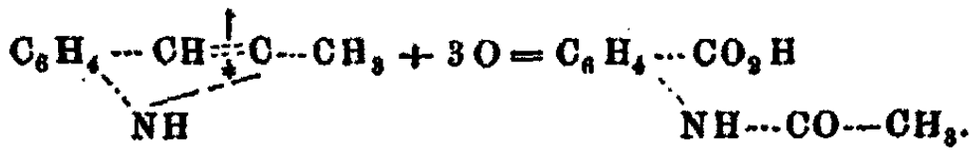
	Ber. für $C_9H_8ClNO_3$	Gefunden
C	50.59	50.97
H	3.75	4.28
Cl	16.63	16.69

Bei der Schmelzpunktbestimmung backt sich die Substanz bei etwa 135°—140° zusammen — beim weiteren Erhitzen bis 200° zersetzt sich dieselbe theilweise, ohne vollkommen flüssig zu werden.

Da durch Umkrystallisiren derselben aus Wasser die oben beschriebene zweifach gechlorte Säure erhalten wird, während in der Mutterlauge eine chlorfreie Säure mit den Eigenschaften der Acetylorthomidobenzoësäure zurück bleibt, so besteht die Substanz wahrscheinlich aus einem zusammenkrystallisirenden Gemisch der beiden Säuren.

Bemerkenswerth ist die Bildung eines Derivates der Dichloressigsäure durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Acetylverbindung; möglicherweise wird dieselbe dadurch bewirkt, dass das Chlor des Acetylorthoamidobenzoylchlorids auf die Acetylgruppe chlorirend einwirkt, wobei zu untersuchen wäre, ob die Orthostellung von Einfluss ist.

Was endlich die Bildung der Acetylorthoamidobenzoësäure durch Oxydation des Methylketols betrifft, so stellt sich dieselbe einfach bei der oben angenommenen Formel als eine Sprengung des Indolringes an dem doppeltgebundenen Kohlenstoffpaar heraus.



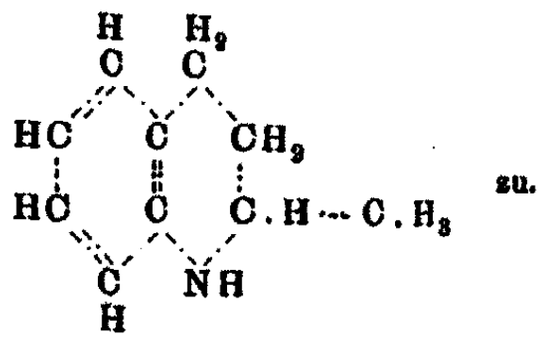
Eigenthümlich ist bei dieser Reaktion, dass nicht nur kein Kohlenstoffatom durch Oxydation abgesprengt wird, sondern auch dass eine Acetylverbindung entsteht, wofür meines Wissens kein Beispiel bekannt ist.

166. O. R. Jackson: Ueber ein Tetrahydromethylchinolin.

[Mittheilung aus d. Laboratorium d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung[1]) in Gemeinschaft mit Prof. Baeyer wurde die Bildung einer chinolinähnlichen Substanz durch Nitrirung und Amidirung des Methylphenäthylketons kurz erwähnt. Seitdem habe ich den Körper analysirt und es hat sich herausgestellt, dass er die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$ besitzt, er entspricht daher dem Hydromethylketol und es kommt ihm die Formel

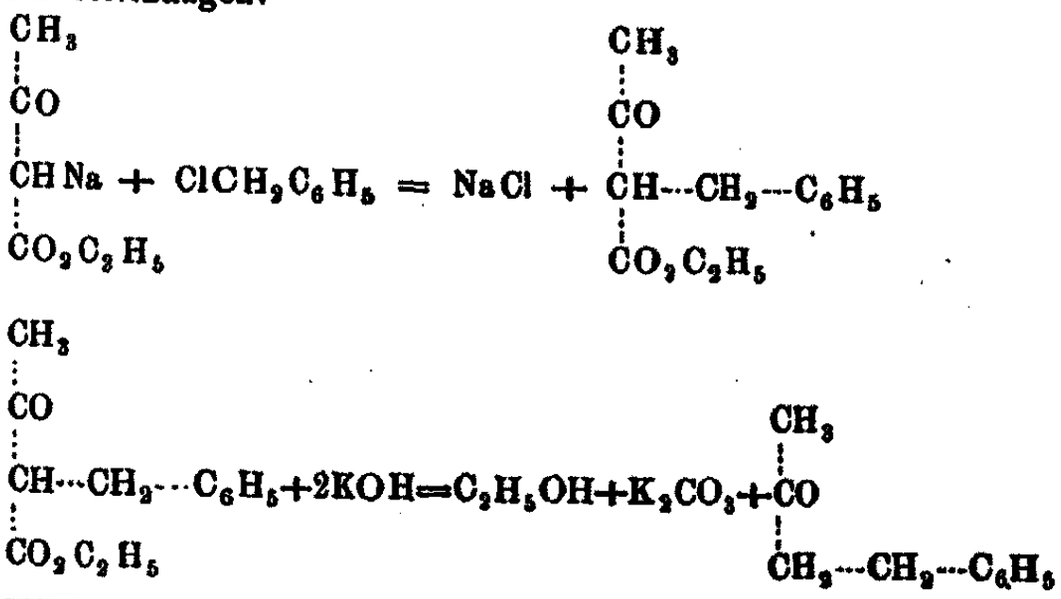


zu.

Merkwürdig ist es, dass die Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub so weit geht, da das Methylketol unter diesen Umständen nicht in Hydromethylketol übergeht.

Darstellung des Methylphenäthylketons.

Das Methylphenäthylketon ist von Ehrlich[2]) dargestellt worden, durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Natracetessigester und nachheriges Verseifen des entstehenden Benzylacetessigester nach den Gleichungen:



[1]) Diese Berichte XIII, 115.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 187, 11.

Die Reaktion scheint aber keine glatte zu sein, und da mir Zimmtsäure zu Gebote stand, zog ich vor das Keton durch Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem und essigsaurem Kalk darzustellen, nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2CH_2CO_2Ca_{\frac{1}{2}} + C_2H_3O_2Ca_{\frac{1}{2}} = CaCO_3 + C_6H_5\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CO\cdots CH_3.$$

Es wurde etwa die doppelte Menge der Theorie an essigsaurem Kalk angewendet und das Rohprodukt durch fraktionirte Destillation gereinigt. Nach mehrmaligem Fraktioniren ging fast alles bei 233° bis 234° (Barometerstand 725 mm) über, also mit dem angegebenen Siedepunkt (235° bis 236°) übereinstimmend. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel der Zimmtsäure.

Darstellung des Tetrahydromethylchinolins.

Das Keton wurde mit rauchender Salpetersäure bei — 15° nitrirt und weiter in derselben Weise wie bei der Darstellung der Methylketols behandelt.

Da die Reduktion so weit geht, wird man wohl die bequemere Reduktionsmethode mit Zinn und Salzsäure brauchen können. Die Basis geht mit den Wasserdämpfen als Oel über, welches mit Aether aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit Aetzkali getrocknet und durch Einleiten von Salzsäuregas die Basis als salzsaures Salz gefällt. Das wesentlich reine Salz betrug etwa ein Viertel des angewendeten Ketons. Zur Analyse wurde das Salz aus einer alkoholischen Lösung durch Aether gefällt und so in schneeweissen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N.HCl$	Berechnet für $C_{10}H_{13}N.HCl$	Gefunden
C	66.12	65.39	65.02
H	6.61	7.63	8.04
Cl	19.55	19.35	19.34.

Die Analyse der freien Basis gab nur für den Wasserstoff mit der Formel $C_{10}H_{13}N$ stimmende Zahlen.

Das Tetrahydromethylchinolin ist ein Oel mit nicht sehr intensivem, etwas süsslichen Geruch. Der Siedepunkt wurde bei 243° bis 246° gefunden (mit etwa 1 bis 2 g Substanz bestimmt, Thermometer ganz im Dampfbarometerstand 699 mm.). Das salzsaure Salz ist in Wasser nicht sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in hübschen Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Die Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches aus concentrirten Lösungen halbfest ausfällt, und beim Reiben körnig kry-

stallinisch wird. (Pt Berechnet für $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ 29.90 Gefunden 27.52 pCt.) Es lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren.

Eine salzsaure Lösung der Basis scheidet auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron Oeltropfen wahrscheinlich einer Nitrosoverbindung aus. Durch Permanganat in alkalischer Lösung wird die Basis leicht oxydirt. Da ich nur kleine Mengen Substanz hatte, wurden keine Versuche, um die Beziehung zur Chinolingruppe experimentell zu prüfen, angestellt, indessen wird die Untersuchung weiter fortgesetzt.

167. Carl Hell: Ueber eine neue Bromirungsmethode organischer Säuren.

(Eingegangen am 4. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem vorigen Hefte dieser Berichte (S. 637) erschienene Notiz von Hrn. G. Schacherl: „Ueber eine neue Methode zur Darstellung von Monobrom- und Dibrombernsteinsäure“ veranlasst mich, auch meinerseits ein Verfahren zur Bromirung von Säuren mitzutheilen, welches ich schon vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit meinem Freunde Dr. Gantter zunächst für die Darstellung bromirter Korksäuren ausgebildet habe, das aber auch nach unseren bisherigen Beobachtungen bei der Bromirung der Bernsteinsäure von den schönsten Erfolgen begleitet war.

Ich hätte es zwar vorgezogen, das neue Verfahren im Zusammenhange mit der Beschreibung der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens der bis jetzt noch nicht im reinen Zustande bekannten Mono- und Dibromkorksäure zu erwähnen, wenn nicht eben jene Schacherl'sche Notiz mir die Möglichkeit einer anderweitigen Inangriffnahme dieses Gegenstandes nahe gelegt und zu einer rascheren Publikation aufgefordert hätte.

Ich glaube, zu einer solchen Wahrung etwaiger Prioritätsansprüche um so mehr berechtigt zu sein, als das neue Verfahren nicht dem Zufalle, sondern mühevollen Vorarbeiten seine Entstehung verdankt. Es stützt sich nämlich dasselbe auf die Untersuchungen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Urech über Substitutionsgeschwindigkeiten des Broms veröffentlicht habe und welche dann von demselben auf meine Veranlassung noch weiter ausgedehnt worden sind. Wie diese bis jetzt anscheinend nur wenig beachteten Versuche ergeben haben, besteht zwischen der Substituirbarkeit der Säurehydrate und ihrer Anhydride oder Bromide, bezw. Chloride durch Brom ein himmelweiter Unterschied. Während z. B. das Essigsäurehydrat mit Brom tagelang im Wasserbade erhitzt werden muss, bis die Substi-

tution in einem erheblichen Grade durchgeführt ist, wird das Anhydrid und Bromid desselben von Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und bei 100° ist schon nach kurzer Zeit die Substitution eine vollständige. Ganz ähnliche Erscheinungen ergaben sich auch für die Bernsteinsäure. Im trockenen Zustande wird dieselbe bei der Wasserbadhitze so gut wie gar nicht von dem Brom angegriffen, und auch in wässeriger Lösung ist selbst nach tagelangem Erhitzen bei 100° die Substitution sehr unvollständig, dagegen wird ihr Anhydrid und Bromid schon in wenigen Stunden vollständig substituirt. Es handelte sich daher für uns darum, das Säurehydrat in passender Weise in das Anhydrid, bezw. Bromid, überzuführen, um den Bromirungsakt zu beschleunigen und zu erleichtern.

Bei dem von Gantter und mir zur Bromirung der Bernsteinsäure und ihrer Homologen angewandten Verfahren, bezüglich dessen Einzelheiten ich auf eine demnächst erscheinende gemeinsame Publication verweise, erreichen wir dies folgendermassen: Die feingepulverte und getrocknete Säure wird mit soviel amorphem Phosphor [1]) zusammengebracht, als die zur Ueberführung in das Säurebromid nöthige Menge Phosphorbromid erfordert, wobei man zur Berechnung die Gleichung: $2\,C_nH_{2n}(COOH)_2 + PBr_5 = C_nH_{2n}(COBr)_2 + PO(OH)_3 + HBr$ zu Grunde legt; dann wird das Brom natürlich auch wieder in einer dem zu bildenden Phosphorbromid entsprechend vermehrten Menge langsam hinzugetröpfelt und hierauf im verschlossenen Gefäss einige Stunden im Wasserbad erwärmt, bis die Farbe des Broms verschwunden ist. Es hat sich herausgestellt, dass auch die Hälfte des der obigen Gleichung entsprechenden Phosphors genügt, um die Substitution im Wasserbade zu vollenden; ja, es scheint als ob die Phosphormenge von wesentlichem Einfluss auf die Anzahl der in das Säuremolekül eintretenden Bromatome ist. Wie wir bei unseren Versuchen mit Bernsteinsäure wahrgenommen zu haben glauben, wird bei Anwendung von mehr Phosphor vorzugsweise die Dibrombernsteinsäure, bei weniger Phosphor dagegen vorwiegend Monobrombernsteinsäure gebildet. Es würde sich diese Erscheinung dadurch erklären, dass im ersteren Fall sich Succinylbromid bildet, das, wie schon die Versuche von Perkin und Duppe [2]) mit Succinylchlorid gezeigt haben, fast ausschliesslich Dibrombernsteinsäure liefert, im letzteren Falle dagegen Bernsteinsäureanhydrid entsteht, welches durch Brom in ein Monosubstitutionsprodukt übergeführt werden kann.

---

[1]) Statt Phosphor lässt sich auch Schwefel oder Schwefelkohlenstoff oder wahrscheinlich jeder, die Bildung von Anhydrid oder Bromid vermittelnde Körper verwenden. Auf die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs werde ich noch in einer besonderen Mittheilung zurückkommen. C. H.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 117, 180.

Es ist zwar schon von verschiedener Seite darauf hingewiesen worden, dass sich Säurechloride besser zur Darstellung von Substitutionsprodukten eignen als die Säurehydrate, aber als ein allgemein anwendbares Hülfsmittel zur Erleichterung der Bromirung von Säuren wurde meines Wissens diese Methode niemals benutzt. Es mag dazu der Umstand beigetragen haben, dass man das Chlorid, bezw. Bromid rein darstellen zu müssen vermeinte, was natürlich mit grossem Aufwand an Zeit und Material verbunden war.

Wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, welche bis jetzt der Darstellung grösserer Mengen gebromter Bernsteinsäuren und ihrer Homologen sich entgegenstellten, wenn man die Verluste an kostbarem Material berücksichtigt, die bei der bis dahin üblichen Darstellungsmethode durch das Zerspringen der Röhren kaum zu vermeiden waren (man vergleiche in dieser Beziehung einen erst neuerdings ausgestossenen Schmerzensschrei von A. Bauer und M. Gröger, Monatshefte für Chemie 1880, 509), so wird eine Methode, welche die Darstellung von Bromsubstitutionsprodukten dieser Säuren in kurzer Zeit bei Wasserbadhitze ohne Verlust ermöglicht, sehr willkommen sein, und wir dürfen uns wohl der Hoffnung hingeben, dass mit der erleichterten Darstellung dieser gebromten Säuren auch ihre Anwendung für synthetische Zwecke eine häufigere werden wird, als dies bisher der Fall war.

Stuttgart, Chem. Labor. der techn. Hochschule, März 1881.

---

168. Richard Maly und Franz Hinteregger: Studien über Caffeïn und Theobromin. II. Theil.

[Auszug einer der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien am 20. Januar 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten Abhandlung [1]) haben wir gezeigt, dass sowohl Caffeïn als auch Theobromin durch Chromsäuremischung oxydirt werden und dass dabei in reichlicher Menge aus dem ersteren Dimethylparabansäure, aus dem letzteren Monomethylparabansäure entstehen.

Die beiden Parabansäuren wurden mit Aether möglichst vollständig ausgezogen und es erübrigt jetzt die Besprechung der Körper, die sich noch in der Flüssigkeit befinden, und die Aufstellung der Oxydationsgleichungen für die beiden Basen.

Da vorwiegend und in viel grösseren Quantitäten mit Caffeïn gearbeitet wurde, so bezieht sich das Folgende zunächst auf diesen

[1]) Diese Berichte XIV.

Körper. Die grüne Chromsäure wurde mit Baryumcarbonat digerirt und dadurch Chromoxyd und Schwefelsäure entfernt, wobei sich besonders, wenn man ein wenig erwärmt, ein deutlicher Geruch nach Ammoniak und Methylamin, wovon das letztere meist in grösserer Menge aufgefunden wurde, bemerkbar machte.

Es wurden nach der Ueberführung in die Platinsalmiake gefunden: 42.67 pCt. Platin, was in der Mitte zwischen einfachem und methylirtem Platinsalmiak steht.

Auch der reine Methylplatinsalmiak wurde mehrmals dargestellt, so dass über die Entstehung des Methylamins bei der Oxydation durch Chromsäure kein Zweifel sein kann. Erhaltene Procentzahlen sind z. B.:

41.83, 41.38, 41.49, 41.16 pCt. Platin,

während Methylplatinsalmiak 41.6 pCt. Platin enthält. Nachdem diese Ammoniake nachgewiesen waren, hat sich folgender Weg der Verarbeitung des Filtrates vom Baryumcarbonatniederschlage als geeignet erwiesen.

Da die Flüssigkeit wegen des vom Kaliumbichromat herrührenden Gehaltes an Kaliumcarbonat, nach Ausfällung des Chromoxyds und der Schwefelsäure alkalisch reagirte, wurde die Digestion mit kohlensaurem Baryum in nur gelinder Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade unter sorgfältiger Correktur der Reaktion eingedampft. Der Rückstand wurde mit warmem Alkohol ausgezogen, wobei Kaliumsulfat zurückblieb. Der alkoholische Auszug gab eingedampft einen klaren Syrup, der auch nach langem Stehen nicht krystallinisch wurde.

Löst man den Syrup in Wasser, versetzt mit Baryumchlorid und reibt mit einem Glasstabe, so trübt sich sofort die Flüssigkeit und scheidet ein schweres Krystallmehl, im Verhältniss zum angewandten Caffeïn nur in geringer Menge, ab.

Dieses Baryumsalz ist dadurch charakterisirt, dass es, wie schon angedeutet, sehr leicht übersättigte Lösungen gibt; in kaltem Wasser ist es schwierig, in heissem leicht löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten klare, farblose, harte Krystalle aus, die, besonders wenn sie noch unter der Mutterlauge sich befinden, Diamantglanz zeigen.

In Alkohol ist das Salz unlöslich, auf dem Platinblech bläht es sich unter Bildung weisser, pharaoschlangenartiger Bildungen von Baryumcarbonat auf; es ist stickstoffhaltig und enthält Krystallwasser, das erst bei 130° entweicht, wobei die Krystalle porzellanartig werden.

Analysen.

In 100 Theilen gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	19.21	—	—	—	19.52	—	—	—
H	3.44	—	—	—	3.47	—	—	—
N	—	6.47	—	—	—	—	6.97	—
Ba	—	—	36.05	35.63	—	—	—	36.22
H_2O	—	9.40	9.44	9.60	—	9.72	—	9.63.

Für ein Baryumsalz von der Formel $C_3H_4baNO_3 + H_2O$ verlangt die Rechnung:

C_3	19.10 pCt.
H_6	3.18 -
N	7.42 -
ba	36.34 -
O_4	33.95 -
	100.00 pCt.
Wasser	9.55 pCt.

Ein einfacher Versuch zeigte, dass dieses Baryumsalz jenes der Methyloxaminsäure war. Kocht man eine Portion mit Lauge durch 10 Minuten, so entweicht Methylamin und die Flüssigkeit enthält reichlich Oxalsäure.

Mit der Auffindung der Methyloxaminsäure schien uns zuerst das Schema des Oxydationsvorganges des Caffeïns abgeschlossen, aber bald zeigte sich, dass die Methyloxaminsäure gar kein direktes Zersetzungsprodukt des Caffeïns ist, dass dieselbe vielmehr erst im Laufe der Verarbeitung der Chromlaugen, aus jenem Reste des Cholestrophans sich bildet, der auch mehrfachen Ausschüttelungen zum Trotze noch darin gelöst bleibt, und bei der Behandlung mit kohlensaurem Baryt unter alkalische Bedingungen gelangt.

Digerirt man nämlich Cholestrophanlösung mit kohlensaurem Baryum einige Zeit in der Wärme, so gibt das Filtrat, zum Krystallisiren gebracht, nicht mehr die glasigen Tafeln des Cholestrophans, sondern es erscheinen seideglänzende Aggregate von Nadeln, die nach Eigenschaften und Zusammensetzung (23.93 pCt. N gefunden, 24.14 pCt. berechnet) Dimethyloxamid $C_4H_8N_2O_2$ sind. In dem abfiltrirten kohlensauren Baryt ist kein Baryumoxalat enthalten, und die Bildung aus dem Cholestrophan erfolgt nach der Gleichung:

$$H_2O + CO\begin{cases} NCH_3CO \\ NCH_3CO \end{cases} = CO_2 + \begin{matrix} NHCH_3CO \\ NHCH_3CO \end{matrix},$$

welche dem gewöhnlichen Zerfalle des einfachen Harnstoffs in Ammoniak und Kohlensäure correspondirt. Während also die alkalischen

Hydroxyde [1]) das Oxalyl aus dem Cholestrophan herausholen und den Harnstoff intakt lassen, greift das kohlensaure Baryum nur das Carboxyl des Harnstoffs heraus.

Lässt man nunmehr auf das Dimethyloxamid stärker basische Körper einwirken, so wird daraus Methylamin entwickelt, aber je nach Stärke der Reagentien und Dauer der Einwirkung ist die Zersetzung verschieden, indem sich entweder nur eine oder beide Methylamingruppen ablösen:

$$\begin{matrix} CONHCH_3 \\ | \\ CONHCH_3 \\ \text{Dimethyloxamid} \end{matrix} + \begin{matrix} HOK \\ HOK \end{matrix} + \begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix} + 2NH_2CH_3 \qquad \text{I.}$$

Methylamin

$$\begin{matrix} CONHCH_3 \\ | \\ CONHCH_3 \\ \text{Dimethyloxamid} \end{matrix} + HOK = \begin{matrix} CONHCH_3 \\ | \\ COOK \\ \text{Methyloxaminsaures Kalium} \end{matrix} + NH_2CH_3 \qquad \text{II.}$$

Die Gleichung I läuft ab, wenn man mit 10 proc. Natronlauge eine Minute kocht; die Gleichung II realisirt sich, wenn man mit Barytwasser kurze Zeit kocht, ferner auch, wenn man Dimethyloxamid mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat ein paar Stunden in gelinder Wärme digerirt.

Damit sind wir zur Klarstellung der Abkunft jener Methyloxaminsäure gekommen, die sich aus den Chromlaugen darstellen liess, denn es braucht kaum mehr hervorgehoben zu werden, dass durch die Einwirkung des kohlensauren Baryums das Cholestrophan theils der Einwirkung von diesem, theils der von Kaliumcarbonat ausgesetzt war.

Wir kehren zu jener Flüssigkeit zurück, aus der durch Zusatz von Chlorbaryum der methyloxaminsaure Baryt abgeschieden worden ist. Nach Entfernung des überschüssigen Chlorbaryums mit Alkohol erhält man wieder einen Syrup, der nicht krystallisirt, aber auf Zusatz von Salpetersäure völlig erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde ein Haufwerk lockerer Nadeln von salpetersaurem Dimethylharnstoff erhalten, während in der Mutterlauge nur noch Methylamin enthalten war. Der Dimethylharnstoff stammte offenbar ebenfalls von der Ausschüttelung entgangenem Cholestrophan her.

Die Oxydationsprodukte des Caffeïns und Theobromins sind demnach folgende:

bei Caffeïn	bei Theobromin
Cholestrophan	Methylparabansäure
Ammoniak	Ammoniak
Methylamin	Methylamin
Kohlensäure	Kohlensäure.

[1]) Siehe unsere erste Abhandlung.

Um mit vollständiger Sicherheit die Oxydationsgleichungen aufstellen zu können, wurde auch die Menge der Kohlensäure bestimmt; sie sollte nach der erwarteten Gleichung 2 Moleküle auf 1 Molekül Caffeïn resp. Theobromin betragen.

Zu diesem Zwecke diente ein Apparat, der aus folgenden Theilen bestand: eine kleine tubulirte Retorte war mit einem Rückflusskühler verbunden, in dem Tubulus steckte ein Glasrohr, das mit Glashahn oder Quetschhahn verschlossen werden konnte. Auf den Kühler folgten eine Waschflasche mit Schwefelsäure, ein Chlorcalciumrohr, ein Geissler'scher Kaliapparat, ein Kalirohr, endlich ein Schutzrohr.

In die Retorte kamen das gewogene Caffeïn und die 3—4 Atomen Sauerstoff entsprechende Chromsäuremischung. Dann wurde 3 Stunden gekocht, darauf das Schutzrohr mit einem Aspirator verbunden und der Glashahn geöffnet. Nach Wägung der Apparate wurde neuerdings 3 Stunden gekocht, wieder Luft durchgesaugt und dies ein drittes Mal wiederholt.

Versuch	1	46.6 pCt.	Kohlensäure
-	2	41.8 -	-
-	3	44.1 .	-
Mittel		44.16 pCt.	- .

Die Theorie verlangt für:

1 Molekül	Kohlensäure	aus	1 Molekül	Caffeïn		22.67	pCt.
2 -	-	-	-	-		45.35	-
3 -	-	-	-	-		68.01	-

wonach bewiesen ist, dass bei der Oxydation mit Chromsäure 2 Atome Kohlenstoff als Kohlensäure austreten.

Die Oxydation des Caffeïns durch Chromsäuremischung findet daher nach folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + 3O + 2H_2O = \underset{\text{Cholestrophan}}{C_5H_6N_2O_3} + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3$$

und die des Theobromins nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Theobromin}}{C_7H_8N_4O_2} + 3O + 2H_2O = \underset{\text{Methylparabansäure}}{C_4H_4N_2O_3} + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3.$$

Die Benutzung dieser Gleichungen zur Aufstellung einer Constitutionsformel für beide Substanzen behalten wir uns, bis weitere Reaktionen studirt sein werden, vor.

Graz, März 1881.

169. W. Staedel: Ueber das Verhalten einiger Phenoläther gegen Salpetersäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaborat. in Tübingen.]

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

Im Folgenden gebe ich einen kurzen Auszug aus einer demnächst in Liebig's Annalen zu veröffentlichenden Abhandlung. Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit mehreren Praktikanten des Tübinger Laboratoriums ausgeführt und erstreckten sich auf die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Aethyl-*p*-cresyläther (in Gemeinschaft mit Ph. Hoffmann und H. Göbel), Aethyl-*o*-cresyläther (in Gemeinschaft mit M. A. Merkin), Benzylphenyl-, Benzyl-*o*-cresyl- und Benzyl-*p*-cresyläther (in Gemeinschaft mit Fr. Fikentscher), sowie auf Methyl- und Aethyl-α- und β-naphtyläther (in Gemeinschaft mit L. Schwab). Neu dargestellt wurden ausserdem noch Aethylen-*o*-cresyl- und Benzyl-β-naphtyläther, sodann wurde ein sehr erheblich vereinfachtes Verfahren zur Darstellung des Benzylphenyläthers in Anwendung gebracht.

Die Aether wurden dargestellt durch Einwirkung von Methyljodid, resp. Aethylbromid oder Benzylchlorid auf die mit Methyl- resp. Aethylalkohol befeuchteten Kaliumsalze der Phenole während einiger Stunden bei Wasserbadwärme, Abdestilliren des Alkohols und überschüssig zugesetzten Alkylhaloïds, Waschen der Masse mit Wasser und nachheriges Destilliren des Aethers für sich, wie bei Aethyl-*p*- und *o*-cresyl- und Benzyl-*o*-cresyläther, oder mit Wasserdämpfen, wie beim Methyl- und Aethyl-α- und β-naphtyläther. Nach dem Waschen des Rohproduktes wurden direkt krystallinisch erhalten der Aethylen-*o*-cresyl-Benzylphenyl-, Benzyl-*p*-cresyl- und Benzyl-β-naphtyläther. Letztere Aether wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig gereinigt.

Noch nicht beschrieben waren seither die folgenden Aether:

Aethyl-*o*-cresyläther, $CH_3 \cdots C_6H_4 \cdots O \cdots C_2H_5$. Die Verbindung ist eine farblose, angenehm riechende, bei 180—181° (uncorr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.97123 bei 5°.

Aethylen-*o*-cresyläther, $[CH_3 \cdots C_6H_4 \cdots O \cdots]_2 = C_2H_4$; bildet weisse, seideglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem; Schmelzpunkt 79°.

Benzyl-*o*-cresyläther, $CH_3 \cdots C_6H_4 \cdots O \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$; bildet ein farbloses, allmählig gelb werdendes, dickflüssiges Oel, das in der Kälte nicht erstarrt, einen lauchartigen Geruch besitzt und bei 285 bis 290° siedet.

Benzyl-*p*-cresyläther, $CH_3 \cdots C_6H_4 \cdots O \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$; scheidet sich je nach der Concentration seiner alkoholischen Lösung

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

in prächtigen, weissen, seideglänzenden Schüppchen oder Blättchen oder in wohlausgebildeten, durchsichtigen, langgestreckten, sechsseitigen Säulen aus. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, ebenso in Benzol, gar nicht in Wasser. Er schmilzt bei 41°.

Benzyl-β-naphtyläther, $C_{10}H_7 --- O --- CH_2 --- C_6H_5$; krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Blättchen; Schmelzpunkt 99°.

Zu Beginn unserer Arbeit waren auch die Methyläther der beiden Naphtole noch nicht bekannt. Seitdem sind beide von C. Marchetti [1]) und der Methyl-α-naphtyläther von A. Hantzsch [2]) dargestellt worden.

Nach unseren Beobachtungen ist der Methyl-α-naphtyläther, $C_{10}H_7 --- O --- CH_3$, eine farblose, bei 258° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1.0974 bei 15°, der Methyl-β-naphtyläther dagegen eine aus Alkohol in schönen, grossen, seideglänzenden Blättern krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 72°.

Die Einwirkung einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 auf diese Aether bei 0° oder wenige Grade darüber gab nun folgende Produkte:

Aethyl-*p*-cresyläther: Dinitro-*p*-cresol, Schmelzpunkt 84°, Aethylnitrat und Dinitrocresyläthyläther, Schmelzp. 75°.

Aethyl-*o*-cresyläther: Mononitroäthylcresyläther, Schmelzpunkt 71°, Dinitroäthylcresyläther, Schmelzp. 51° und wenig Dinitro-*o*-cresol, Schmelzp. 82°.

Benzylphenyläther: Trinitrobenzylphenyläther, Schmp. 198°, (giebt mit alkoholischem Ammoniak schon bei niederer Temperatur *p*-Nitrobenzylalkohol, Schmelzp. 91° und α-Dinitroanilin, Schmelzp. 174°, ist also ohne Zweifel entsprechend der Formel:

$$C_6H_4(\overset{4}{N}O_2) --- CH_2 --- \overset{1}{O} --- C_6H_2(\overset{2}{N}O_2)(\overset{4}{N}O_2)$$

constituirt).

Benzyl-*o*-cresyläther: Trinitrobenzylcresyläther, Schmp. 145° (giebt mit alkoholischem Ammoniak schon bei niederer Temperatur *p*-Nitrobenzylalkohol und ein neues Dinitrotoluidin, Schmp. 208°).

Benzyl-*p*-cresyläther: Dinitro-*p*-cresol, Schmelzp. 84° und eine Verbindung von der Zusammensetzung und den Eigenschaften einer von Beilstein als Dinitrobenzylalkohol beschriebenen Substanz.

Weiter unten wird gezeigt werden, dass diese Verbindung richtiger als *p*-Nitrobenzylnitrat angesprochen wird.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 9, 544.
[2]) Diese Berichte XIII, 1847.

Methyl- u. Aethyl-α- u. β-naphtyläther: Trinitroprodukte, $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdots \overset{\alpha}{O} \cdots CH_3$, Schmp. 128°; $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdots \overset{\beta}{O} \cdots CH_3$, Schmelzp. 213°; $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdots \overset{\alpha}{O} \cdots C_2H_5$, Schmelzp. 148°; $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdots \overset{\beta}{O} \cdots C_2H_5$, Schmelzp. 186°.

Dinitro-*p*-cresol.

Die Identität des oben erwähnten Dinitro-*p*-cresols, Schmelzpunkt 84°, mit dem schon bekannten Körper dieses Namens wurde festgestellt durch genaue Untersuchung seiner Salze (K, Na, NH_4, Ba, Ag-salz), sowie durch Ueberführung seiner Aether (Methyläther, Schmp. 122°; Aethyläther, Schmp. 75°; beide aus Silbersalz und Alkylbaloïd, letzterer auch beim direkten Nitriren von Aethyl-*p*-cresyläther, gewonnen) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Dinitrotoluidin, Schmp. 166°, welches bekanntlich nach Wagner durch Alkalilauge beim Kochen unter Ammoniakentwicklung in das Alkalisalz der Dinitro-*p*-cresols, Schmp. 84°, umgewandelt wird.

Um jedoch darüber keinen Zweifel zu lassen, dass das aus Dinitro-*p*-cresoläthern erhaltene Dinitrotoluidin, welches den Schmelzpunkt 166° zeigte, wirklich identisch ist mit dem von B. und K. durch Nitriren von *p*-Acettoluid u. s. w. erhaltenen Körper und somit die Identität des von uns erhaltenen Dinitro-*p*-cresols mit dem von Wagner, Armstrong und Field und wahrscheinlich auch von Andern erhaltenen Dinitro-*p*-cresol über allen Zweifel zu erheben, wurde nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg Dinitro-*p*-toluidin dargestellt und dieses, sowie das aus Dinitro-*p*-cresol erhaltene Dinitro-*p*-toluidin durch Chromsäuremischung zu Chrysanissäure oxydirt.

Die aus beiden Präparaten erhaltenen Proben von Chrysanissäure schmolzen bei 258° und zeigten nicht die geringste Verschiedenheit von einander.

Dinitro-*o*-toluidin.

Ebenso leicht wie der Aethyläther des Dinitro-*p*-cresols werden sowohl der Nitrobenzyl-, als auch der Aethyläther des Dinitro-*o*-cresols über deren Entstehung beim Nitriren von Benzyl-, resp. Aethyl-*o*-cresyläther oben berichtet ist, durch alkoholisches Ammonium in ein Dinitrotoluidin verwandelt. Dieses neue Dinitro-*o*-toluidin bildet prachtvolle gelbe Säulen oder breite, lange Tafeln von schönem blauem Flächenschimmer, löst sich fast garnicht, selbst in siedendem Alkohol und lässt sich auch aus Toluol, von dem es in der Siedehitze mehr

als 100 Theile zur Auflösung gebraucht, nur schwierig umkrystallisiren. Es schmilzt bei 208°.

Bemerkenswerth ist es, dass der oben erwähnte Mononitroäthyl-*o*-cresyläther von alkoholischem Ammoniak selbst bei 180—200° nicht angegriffen wird. Um die genetische Beziehung der Dinitroverbindung mit diesem Mononitrokörper festzustellen, wurde letzterer in kalte, concentrirte Salpetersäure eingetragen und dadurch ganz glatt in die Dinitroverbindung überführt, was durch Umwandlung des entstandenen Produktes in Dinitro-*o*-toluidin, Schmelzp. 208°, leicht constatirt werden konnte.

Trinitronaphtylamine.

Alle vier oben genannten Trinitronaphtoläther reagirten schon bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak und lieferten die beiden Trinitro-α-naphtoläther ein Trinitro-α-naphtylamin, welches, in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, aus Toluol in kleinen gelben Blättchen krystallisirte, die sich bei 240° dunkler färbten und bei 264° unter Zersetzung zu schmelzen schienen, während die beiden Trinitro-β-naphtyläther ein Trinitro-β-naphtylamin ergaben, welches, ebenfalls in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, aus Toluol in gelben Nadeln krystallisirte, die gleichfalls eine genaue Schmelzpunktbestimmung nicht gestatteten, da sie bei 250° dunkler und bei 266° vollkommen schwarz wurden.

Es mag hier bemerkt werden, dass es gelang aus beiden Trinitronaphtylaminen durch Elimination der Amidgruppe und Einführung von Wasserstoff das bei 210° schmelzende Trinitronaphtalin darzustellen. Bezüglich eines hierbei entstehenden, bei 181° schmelzenden Nebenproduktes sei auf die ausführliche Abhandlung verwiesen.

Symmetrisches Dinitrotoluol.

Wenn schon aus Beobachtungen von Friederici, worauf auch Beilstein aufmerksam machte, mit Sicherheit hervorgeht, dass das bei 166° schmelzende Dinitro-*p*-toluidin beide Nitrogruppen zum Methyl in Metabeziehung enthält, so mussten Versuche aus diesem Amidokörper das seither noch unbekannte symmetrische Dinitrotoluol herzustellen, welches dann in Cahours' Dinitrobenzoësäure zu überführen war, eine erwünschte Bestätigung der von Beilstein gezogenen Schlüsse abgeben.

Die Darstellung des symmetrischen Dinitrotoluols gelang nun sowohl aus dem Dinitro-*p*-toluidin, Schmelzp. 166°, als auch aus dem oben beschriebenen Dinitro-*o*-toluidin, Schmelzp. 208°, nach einem höchst einfachen und ergiebigen Verfahren und wurde hierdurch zugleich auch die Constitution dieses neuen Dinitro-*o*-toluidins aufgeklärt.

Zu dem Zweck leitet man Salpetrigsäuregas in concentrirte Salpetersäure, in welcher der Amidokörper suspendirt ist, so lange unter Abkühlung der Masse ein als dasselbe noch absorbirt wird und trägt dann sofort vorsichtig und in kleinen Portionen die ganze Masse in etwa die 8—10fache Menge heissen absoluten Alkohols ein. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung wird die zunächst gebildete Diazoverbindung zersetzt.

Eine Oxydation des Alkohols findet nicht statt, wenn man die ganze Masse sofort nach Beendigung der Stickstoffentwicklung abkühlt und hierauf mit Wasser verdünnt. Der amidfreie Körper fällt nun sofort krystallinisch aus. So wurden aus Dinitro-*p*-toluidin 60—65 pCt und aus Dinitro-o-toluidin 93 pCt. der theoretischen Ausbeute an symmetrischem Dinitrotoluol erhalten.

Diese Verbindung hat in mehrfacher Hinsicht interessante Eigenschaften. Aus siedendem Wasser, oder verdünntem Weingeist krystallisirt sie in Nadeln, aus Ligroïn in kleine Säulchen, welche sich in höchst charakteristischer Weise zu langen Ketten an einander legen; aus Benzol scheidet sie sich in grossen, wohlausgebildeten Säulen mit doppeltschiefen Endflächen aus. Diese Krystalle enthalten Krystallbenzol, und da sie dieses sofort an der Luft oberflächlich verlieren, verwittern sie stark. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_7H_6(NO_2)_2 + C_6H_6$. Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Substanz liegt bei 91—92° ebenso wie der durch Verwitterung der benzolhaltigen Krystalle erhaltenen Substanz. Gewöhnlich sind die Krystalle etwas gelb gefärbt, besonders die benzolhaltigen; rein weiss kann man das Dinitrotoluol aber auch erhalten, wenn man es mit einer geringen Menge von Chromsäuremischung erhitzt und so zum Theil oxydirt; das nicht oxydirt zurückbleibende Dinitrotoluol ist rein weiss und schmilzt bei 92—93°. Es mag noch bemerkt werden, dass die aus den beiden isomeren Dinitrotoluidinen dargestellten Proben von Dinitrotoluol in jeder Beziehung mit einander übereinstimmten beide wurden getrennt der Sublimation unterworfen, und bei beiden zeigten die sublimirten Krystalle den Schmelzp. 91°; Proben beider wurden getrennt mit Wasserdämpfen destillirt und zeigten dabei vollkommene Uebereinstimmung. Beide liessen sich leicht und glatt durch Chromsäuremischung zu Cahours'

Dinitrobenzoësäure

oxydiren. Alle Beobachtungen mit dieser Säure stimmten mit den über dieselbe gemachten Angaben überein, so der Schmelzpunkt 203—204°, die Löslichkeit und Krystallisation aus Wasser und Alkohol, Sublimirbarkeit der freien Säure, sowie die Beschaffenheit ihres Baryumsalzes. Nachzutragen ist nur noch, dass sich der Aethylester der symmetrischen Dinitrobenzoësäure sehr leicht und rasch dadurch herstellen lässt, dass man die freie Säure in wenig absolutem Alkohol

löst, die Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und einige Minuten im Wasserbade erwärmt, hierauf einen Theil des Alkohols abdunstet und dann den Rückstand mit Wasser versetzt. Der nunmehr krystallinisch sich ausscheidende Ester kann sofort aus Alkohol umkrystallisirt werden, aus welchem Lösungsmittel man ihn in langen, feinen Nadeln, Schmelzp. 90° erhält[1]).

Dinitrobenzylalkohol (*p*-Nitrobenzylnitrat).

Unter dem Namen Dinitrobenzylalkohol beschrieben Beilstein und Kuhlberg[2]) eine Verbindung, welche durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzylalkohol erhalten wird. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 71°.

Eine in jeder Beziehung mit dieser Verbindung identische Substanz entsteht nun neben Dinitro-*p*-cresol bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Benzyl-*p*-cresyläther. Um über die Constitution der anfänglich nach Beilstein und Kuhlberg's Vorgang für Dinitrobenzylalkohol gehaltenen Substanz Aufklärung zu erhalten, haben wir dieselbe mit Hülfe von Chromsäuremischung oxydirt. Die zuerst als Oel auf der siedenden Oxydationsflüssigkeit schwimmende Substanz verschwand allmählig und an ihre Stelle traten kleine, krystallinische Körnchen, in welchen wir eine Dinitrobenzoësäure vermutheten, die sich jedoch als aus *p*-Nitrobenzoësäure bestehend erwiesen, wie durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallisation der freien Säure, Untersuchung des Aethylesters, des Natrium- und Bariumsalzes festgestellt wurde. In der wässerigen, sauren Oxydationsflüssigkeit befand sich eine nicht unbeträchtliche Menge Salpetersäure. Mit dem gleichen Erfolge wurde auch die nach Beilstein und Kuhlberg aus *p*-Nitrobenzylalkohol dargestellte Verbindung oxydirt. Um sicher zu sein, dass die so gewonnene *p*-Nitrobenzoësäure nicht etwa der zu oxydirenden Substanz, anhaftendem *p*-Nitrobenzylalkohol ihre Entstehung verdanke (gegen welche Annahme allerdings schon die Menge der erhaltenen *p*-Nitrobenzoësäure sprach) wurde zu einem letzten Versuche eine Probe vermeintlichen Dinitrobenzylalkohols verwendet, welche vorher analysirt worden war und deren Zusammensetzung in der That auf die Formel des Dinitrobenzylalkohols stimmte.

Wie diese Resultate sich mit der Annahme nicht gut vereinbaren lassen, es sei die untersuchte Substanz ein Dinitrobenzylalkohol, so stimmt gegen diese Annahme auch die Beobachtung, dass die Verbindung beim blossen Erhitzen mit Wasser auf 100° schon unter Abspaltung von Salpetersäure zersetzt wird.

---

[1]) Siehe hierzu auch Beilstein und Kurbatow, diese Berichte XIII, 855.
[2]) Liebig's Ann. 147, 351.

Allerdings darf hier nicht unberücksichtigt bleiben, dass die Möglichkeit einer einfachen Abspaltung einer an Kohlenstoff des Benzolkerns gebundenen Nitrogruppe und Ersatz derselben durch Wasserstoff, sowohl bei der Oxydation, als auch beim Erhitzen der Substanz mit Wasser allein, nicht ausgeschlossen ist, unter welcher Voraussetzung die Verbindung doch Dinitrobenzylakohol sein und bei Oxydation nur Mononitrobenzoësäure liefern könnte. Es ist hier vornehmlich an Griess' Dinitrouramidobenzoësäuren zu erinnern, welche beim Kochen mit Wasser Mononitroamidobenzoësäuren, Kohlensäure, Ammoniak und Salpetersäure gaben [1]).

Zur definitiven Entscheidung der Frage, ob wir es in der That mit einem Dinitrobenzylalkohol oder mit *p*-Nitrobenzylnitrat zu thun haben, sollen noch weitere Versuche angestellt werden, doch möchte ich darauf hinweisen, dass durch den Zusammenhang der unten aufgestellten Gleichungen sich die Wahrscheinlichkeit bestärkt, dass der Körper *p*-Nitrobenzylnitrat ist, dessen Bildung aus *p*-Nitrobenzylalkohol und concentrirter Salpetersäure übrigens auch gar nicht überraschend wäre.

Auf Grund der im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen können folgende Zersetzungsgleichungen aufgestellt werden:

I. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OC_2H_5\end{cases} + 2HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}CH_3\\OC_2H_5\end{cases} + 2H_2O.$

II. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OC_2H_5\end{cases} + 3HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + 2H_2O + C_2H_5\cdots O\cdots NO_2.$

---

[1]) Griess formulirt diese Zersetzung in seinen ersten Abhandlungen (diese Berichte II, 484 u. V, 855) $C_8H_6N_4O_7 = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + N_2O$, bemerkt aber, dass es noch nicht festgestellt sei ob die Gase, welche bei dieser Reaktion entweichen wirklich aus Kohlensäure und Stickstoffoxydul bestehen. In seiner dritten Mittheilung (diese Berichte XI, 1729) formulirt Griess den Prozess: $C_8H_6N_4O_7 + 2H_2O = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + NH_3 + HNO_3$. V. v. Richter druckt in seiner „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" II. Aufl., S. 628, die ältere, offenbar unrichtige Gleichung (dazu noch falsch, denn es ist H_2O zu viel auf der linken Seite des Gleichheitszeichens) ab. Möglicherweise sind diese „Dinitrouramidobenzoësäuren" gar keine wahren Dinitroverbindungen, sondern salpetersaure Salze eigenthümlich constituirter Mononitroderivate der Uramidobenzoësäure, etwa entsprechend der Formel:

$$C_6H_3(NO_2)\begin{cases}NH\cdots CO\\ \vdots\\ CO\cdots NH\end{cases} + HNO_3,$$

womit sich die von Griess (Journ. pr. Chem. [2] 5, 227) beschriebenen Reaktionen derselben in Einklang bringen lassen.

III. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\O\cdots CH_2\cdots C_6H_5\end{cases} + 3HNO_3$

$= C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}CH_3\\O\cdots CH_2\cdots C_6H_4(NO_2)\end{cases} + 3H_2O.$

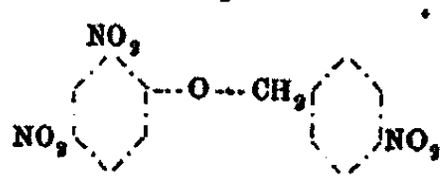
IV. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\O\cdots CH_2\cdots C_6H_5\end{cases} + 4HNO_3$

$= C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + 2H_2O + C_6H_4(NO_2)\cdots CH_2\cdots O\cdots NO_2.$

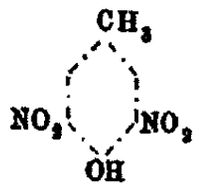
V. $C_{10}H_7\cdots O\cdots CH_3 + 3HNO_3 = C_{10}H_4(NO_2)_3\cdots O\cdots CH_3 + 3H_2O.$

Die Gleichungen I und III beziehen sich auf die Aether des *o*-Cresols, die Gleichungen II und IV auf diejenigen des *p*-Cresols, die Gleichung V auf die Naphtylmethyläther. Naphtyläthyläther verhalten sich wie die Methyläther und Benzylphenyläther wie die *o*-Cresyläther. Bemerkenswerth ist jedoch, dass auch aus Aethyl-*p*-cresyläther ein Dinitroprodukt entstehen kann, woraus zu ersehen, dass es nicht allein von der Natur des Phenols abhängt, ob neben Nitrirung des Aethers auch Spaltung des nitrirten Aethers durch die Salpetersäure unter Bildung von Salpetersäureester stattfindet. Ferner ist zu beachten, dass aus Aethyl-*o*-cresyläther unter Umständen auch ein Mononitroderivat gebildet werden kann, während sonst stets zwei, ja bei den Naphtyläthern sogar drei Nitrogruppen in den Phenolrest eintreten.

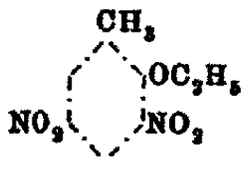
Ueber die Stellungen der Nitrogruppen in den Naphtolderivaten lässt sich kein abschliessendes Urtheil bilden, während sie in den Phenol- und Cresolderivaten vollkommen (mit Ausnahme zweier) sicher bestimmt sind. Das Nitroprodukt aus Benzylphenyläther ist:



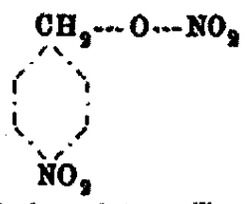
Die Produkte aus den Cresyläthern sind:



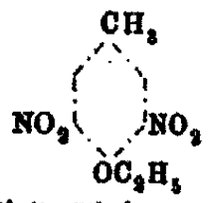
Dinitrocresol
Schmp. 84°



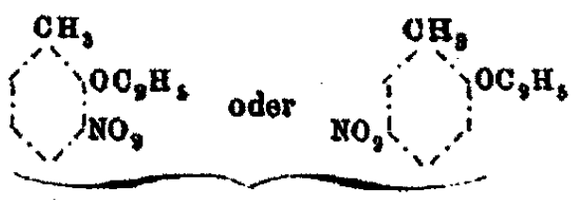
Dinitroäthyl-*o*-cresyläther
Schmp. 51°



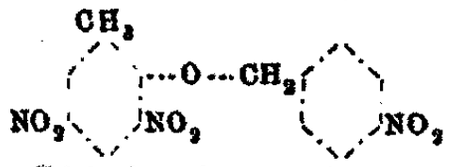
p-Nitrobenzylnitrat (?)
Schmp. 70—71°



Dinitroäthyl-*p*-cresyläther
Schmp. 75°



Mononitroäthyl-*o*-cresyläther
Schmp. 71°



Trinitrobenzyl-*o*-cresyläther
Schmp. 145°.

Ich beabsichtige die Versuche über Nitrirung der Phenoläther und daran sich anschliessende Untersuchungen im Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt fortzusetzen.

Nachdem die vorstehende Mittheilung bereits abgeschlossen war, kam mir das 5. Heft XIV. Jahrgangs dieser Berichte zu, in welchem auf S. 567 eine Abhandlung von A. W. Hofmann und W. v. Miller über Cresolderivate enthalten ist. Verfasser sind der Ansicht, dass das von Ihnen beim Nitriren von käuflichem Cresol in eisessigsaurer Lösung neben drei Mononitrocresolen erhaltene Dinitrocresol, Schmp. 83°, identisch ist mit dem von Beilstein und Kreusler, Armstrong und Field, Martius und Wichelhaus, Wagner, Pechmann und von Piccard auf verschiedenen Wegen gewonnenen Dinitrocresol. Die Frage ob an der Identität der von diesen Chemikern dargestellten Dinitrocresole nicht mehr zu zweifeln ist möchte ich hier nicht eingehend diskutiren. Wünschenswerth wäre es jedes Falles, wenn diese Präparate noch sorgfältiger mit einander verglichen würden als dies bis jetzt geschehen ist. Eine Vergleichung der freien Säuren und ihrer Salze und Aether allein könnte leicht zu irrigen Schlussfolgerungen verleiten. Ich will nur als Beispiel anführen, dass mir im Laufe der oben beschriebenen Versuche ein Dinitrocresol unter die Hände kam, welches zweifellos vom *o*-Cresol abstammt, bei 82° schmolz und in seinen Salzen eine grosse Aehnlichkeit mit Dinitro-*p*-cresol aufwies. Doch das Eine möchte ich zu der citirten Abhandlung bemerken, dass wenn das von A. W. Hofmann und W. v. Miller erhaltene Dinitrocresol mit dem von Wagner beschriebenen wirklich identisch ist, woran allerdings wohl nicht zu zweifeln, dann auch seine Constitution sicher festgestellt und entsprechend der oben aufgestellten Formel ist. Es folgt diess aus Versuchen von Friederici, an welche Beilstein [1]) vor einem

[1]) Diese Berichte XIII, 242.

Jahre erinnert hat und ergiebt sich ferner unzweifelhaft aus der Beziehung dieses Dinitrocresols zu Beilstein und Kuhlberg's Dinitrotoluidin und hierdurch zum symmetrischen, oben beschriebenen Dinitrotoluol. Danach möchte wohl die auf dieses Dinitrocresol bezügliche, am Schlusse der Abhandlung von A. W. Hofmann und W. v. Miller gemachte Bemerkung zu corrigiren sein.

Darmstadt, 3. April 1881.

170. W. Halberstadt: Verhalten der Paranitrobenzoësäure gegen Brom.

(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

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

Paranitrobenzoësäure ist der Einwirkung von Brom sehr schwer zugänglich, indem es erst zwischen 270—290° unter Druck gelingt, dasselbe zu substituiren.

Alle übrigen Versuche, Brom einwirken zu lassen, waren vergebens.

Behufs Untersuchung der Substitutionsprodukte wurden, da die Ausbeute eine nicht sehr bedeutende war, etwa 150 Röhren je mit 2.5 g Paranitrobenzoësäure und eben so viel Brom beschickt und im Explosionsofen mehrere Stunden zwischen 270 und 290° erhitzt, wobei mehr als ein Drittel explodirte.

Der Röhreninhalt wurde mit destillirtem Wasser in eine Porzellanschale gespült und das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt. Ein Theil des Inhaltes schmolz dabei unter heissem Wasser. Die ganze Menge der zurückgebliebenen, weissen, aromatisch riechenden Substanz wurde nun wiederholt mit Natriumcarbonat ausgekocht und vor dem Filtriren jedesmal erkalten gelassen, damit der zurückgebliebene Körper erstarre und die Poren des Filters nicht verstopfe.

Die Lösung der Natronsalze der gebildeten Säuren wurde mit Salzsäure zersetzt, das ausgefällte, weisse Säuregemisch gut ausgewaschen, mit der Luftpumpe abgesogen, getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Masse lag zwischen 238 und 250°. Die Substitution von Brom wurde nach dem Glühen mit Aetzkalk und nach Versetzen mit Salpetersäure durch Silbernitrat konstatirt, welches deutlichen Niederschlag von Bromsilber hervorrief. Eine qualitative Reaktion auf Stickstoff ergab die Abwesenheit desselben, demnach war die Nitrogruppe eliminirt und Nitrobrombenzoësäure nicht gebildet worden. Dass die Substanz aus mehreren Säuren

bestand, zeigte der Schmelzpunkt. Weil dieselbe sich in Wasser sehr schwer löslich zeigte, wurde versucht, durch fraktionirte Krystallisation eine Trennung zu bewirken, was jedoch nicht gelang. Auch mit einer Mischung von Alkohol und Wasser wurde das Gewünschte nicht erreicht.

Nun wurde die gesammte Ausbeute durch mehrtägiges Kochen mit Baryumcarbonat in das Barytsalz verwandelt, welches sich in Wasser leichter löslich zeigte als die Säure. Das nach dem Auskrystallisiren resultirende Produkt erwies sich als nicht einheitlich. Es wurde von Neuem in Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von einem Drittel des Volumens Alkohol in einem bedeckten Gefässe bei Seite gestellt. Das Salz schied sich in Gestalt eines Krystallbreies aus und die Säure gab den Schmelzpunkt 223—225°. Beim Wiederauflösen des Breies schieden sich nun zarte, weisse, nadelförmige Krystalle des Barytsalzes aus, deren mit Salzsäure abgeschiedene und in Aether aufgenommene Säure den Schmelzpunkt 228° ergab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt der nämliche. Das eingeengte Filtrat wurde nach Zusatz von Alkohol zur Krystallisation hingestellt, wobei sich kleine, perlmutterglänzende Krystallblättchen absetzten. Auf weiteres Eindampfen schieden sich dieselben Krystalle aus und auch die Mutterlauge lieferte dasselbe Salz. Die Säure der letzten Ausscheidung der Baryumsalze hatte stets den nämlichen Schmelzpunkt bei 251°.

Die aus dem zuerst ausgeschiedenen Barytsalze erhaltene Säure ergab sich als eine Dibrombenzoësäure. Dieselbe ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und in Aether leicht löslich; sie krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in kleinen, weissen, büschelförmig zusammenhängenden Nadeln, enthält kein Krystallwasser, und ihr Schmelzpunkt liegt bei 228° (uncorr.).

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab durch Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale folgende Zahlen:

0.2320 g Substanz lieferten 0.2520 g CO_2 = 0.06872 g C
= 29.620 pCt. C.

0.2927 g Substanz lieferten 0.3175 g CO_2 = 0.08659 g C = 29.584 pCt. C und 0.04033 g H_2O = 0.004481 g H = 1.536 pCt. H.

0.2980 g Substanz lieferten 0.3290 g CO_2 = 0.08972 g C = 30.100 pCt. C und 0.0435 g H_2O = 0.004833 g H = 1.622 pCt. H.

Die Brombestimmungen, welche ausgeführt wurden durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat, führten zu folgendem Ergebniss:

0.2155 g Substanz gaben 0.286 g AgBr = 0.1217 g Br
= 56.473 pCt. Br.
0.2370 g Substanz gaben 0.3168 g AgBr = 0.13478 g Br
= 56.873 pCt. Br.
0.1785 g Substanz gaben 0.2376 g AgBr = 0.1010 g Br
= 56.632 pCt. Br.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_7H_4Br_2O_2$, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_7	84	30.00	29.620	29.584	30.100 pCt.
H_4	4	1.43	—	1.536	1.622 -
Br_2	160	57.14	56.473	56.873	56.632 -
O_2	32	11.43	—	—	—
	280	100.00.			

Das Barytsalz dieser Dibrombenzoësäure krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in kleinen, weissen Nadeln mit $4\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser, die es beim Erhitzen auf 140° verliert. In Wasser ist es nicht leicht löslich.

Die Barytbestimmung in dem Salze gab folgende Daten:
0.3510 g des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0.1200 g $BaSO_4$ = 0.0705 g Ba = 20.09 pCt. Ba.
0.2180 g gaben 0.0740 g $BaSO_4$ = 0.0435 g Ba = 19.90 pCt. Ba.
0.332 g gaben 0.1140 g $BaSO_4$ = 0.0670 g Ba = 20.184 pCt. Ba.

	Berechnet für $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba$		Gefunden I.	II.	III.
Ba	695	19.71	20.09	19.90	20.184 pCt.

Krystallwasserbestimmung.

0.3620 g des lufttrocknen Salzes ergaben, auf 140° erhitzt, einen Gewichtsverlust von 0.0380 g H_2O = 10.49 pCt. H_2O = $4\frac{1}{2}$ Molekülen.

0.2080 g des Salzes ergaben auf 140° erhitzt, einen Gewichtsverlust von 0.0210 g H_2O = 10.09 pCt. H_2O = $4\frac{1}{2}$ Molekülen.

Berechnet für $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden	
695			
81	= 10.43	10.49	10.09 pCt.
776			

Die eben beschriebene Dibrombenzoësäure scheint mit der von Burghard [1]) aus Parabrommetamidobenzoësäure erhaltenen Parametadibrombenzoësäure identisch zu sein. Burghardt giebt den

[1]) Diese Berichte VIII, 558.

Schmelzpunkt dafür zu 229—230° an, und das Barytsalz hat nach ihm 4½ Moleküle Wasser.

Die aus dem leichter löslichen Barytsalze ausgeschiedene Säure ist Parabrombenzoësäure, sie krystallisirt aus Aether in kleinen Nadeln mit dem Schmelzpunkte 251°. Aus Wasser unter Zusatz von Alkohol krystallisirt sie in Form von Blättchen. In kaltem Wasser ist sie kaum, in heissem etwas mehr löslich, in Alkohol leicht. Sie konnte, ohne Zersetzung zu erleiden, in Blättchen sublimirt erhalten werden. Krystallwasser enthält sie nicht. Durch Nitriren mit rauchender Salpetersäure ging sie leicht in Parabrommetanitrobenzoësäure über. Einige Röhren wurden auch mit einem Gemisch von zwei Volumen rauchender Schwefelsäure und einem Volumen rauchender Salpetersäure eingeschmolzen, (auf 2 g der Parabrombenzoësäure 30 g der Nitrirungsflüssigkeit), und mehrere Stunden bei 180° erhitzt. Es traten jedoch so heftige Explosionen ein, dass das Produkt nicht untersucht werden konnte.

In allen Eigenschaften stimmt die Parabrombenzoësäure mit der Säure überein, welche Hübner, Ohly und Philipp [1]) durch Oxydation von Parabromtoluol mit Chromsäure erhalten haben, und mit derjenigen, die von Fittig und König [2]) aus Bromäthylbenzol dargestellt worden ist.

Die Elementaranalyse der im Exsiccator getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

0.2200 g Substanz lieferten durch Verbrennen mit Kupferoxyd mit vorgelegter Silberspirale 0.3390 g CO_2 = 0.0924 g = 42.00 pCt. C und 0.0490 g H_2O = 0.00544 g H = 2.42 pCt. H.

Die Brombestimmung führte zu folgenden Daten:

0.1690 g Substanz gaben 0.1570 g AgBr = 0.0664 g Br = 39.46 pCt. Br.

0.2260 g Substanz gaben 0.1570 g AgBr = 0.0893 g Br = 39.51 pCt. Br.

Diesese Zahlen bestätigen die Formel $C_7H_5BrO_2$, wie aus der Zusammensetzung ersichtlich:

	Berechnet		Gefunden		
C_7	84	41.79	42.00	—	pCt.
H_5	5	2.48	2.42	—	-
Br	80	39.81	39.46	39.51	-
O_2	32	15.92	—	—	
	201	100.00			

[1]) Ann. Chem. Pharm. 143, 247.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 144, 283.

Das Barytsalz krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen ohne Krystallwasser, aus Alkohol und Wasser auch in Blättchen, die aber viel kleiner sind; es ist in Wasser leicht löslich.

Die Barynmbestimmung ergab:

0.2640 g des im Exsiccator getrockneten Salzes lieferten 0.1130 g $BaSO_4$ = 0.06644 Ba = 25.17 pCt. Ba.

0.1510g lieferten 0.0660g $BaSO_4$ = 0.00388 g Ba = 25.69 pCt. Ba.

	Berechnet für $(C_7H_4BrO_2)_2Ba$			Gefunden	
Ba	537	137	25.50	25.17	25.69 pCt.

Der nach wiederholtem Auskochen mit Natriumcarbonat hinterbliebene, nicht unbedeutende Rückstand wurde aus Aether umkrystallisirt. Es resultirten weisse, nadelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt unter 100° lag, und die Reaktion auf Brom, jedoch nicht auf Stickstoff zeigten.

In heissem Alkohol aufgelöst, schieden sich beim Erkalten zolllange, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln aus, welche den Schmelzpunkt 130°—140° zeigten.

Nachdem diese Fraktion wieder umkrystallisirt worden war, ergaben sich kleine, weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkte 160°, der auf nochmaliges Umkrystallisiren hin konstant blieb. Die Analysen dieses Körpers stimmten auf Tetrabrombenzol.

Die Elementaranalyse hatte folgendes Ergebniss:

0.1950 g der lufttrockenen Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale 0.1330 g CO_2 = 0.0362g C = 18.562 pCt. C, und 0.0156 g H_2O = O, 00173 g H = 0.887 pCt. H.

Brombestimmung:

0.3260 g Substanz lieferten 0.6194 g AgBr = 0.2635 g Br = 80.827 pCt. Br.

0.1590 g Substanz lieferten 0.3050 g AgBr = 0.1297 g Br = 81.565 pCt. Br.

0.2130 g Substanz lieferten 0.406 g AgBr = 0.1727 g Br = 80.079 pCt. Br.

Alle Daten stimmen auf die Formel $C_6H_2Br_4$:

	Berechnet		Gefunden			
C_6	72	18.28	18.563	—	—	pCt.
H_2	2	0.50	0.887	—	—	-
Br_4	320	81.22	80.827	81.565	81.079	-
	394	100.00				

Die Mutterlauge vom Tetrabrombenzol wurde eingedampft, umkrystallisirt und die Krystallmasse wieder in warmem Alkohol gelöst, aus dem sich nun nach öfterem Umkrystallisiren bei 89° schmelzende Krystalle absetzten, deren Siedepunkt bei 220° lag, und deren sonstige Eigenschaften sie als Paradibrombenzol erscheinen liessen.

Als Resultate obiger Arbeit ergeben sich folgende:

Paranitrobenzoësäure wird von Brom nur unter Druck bei hoher Temperatur angegriffen, wobei die Nitrogruppe vollständig eliminirt, die Karboxylgruppe nur zum Theil abgespalten wird.

In grosser Menge bilden sich dabei Parabrombenzoësäure und Tetrabrombenzol, in geringerer Quantität Parametadibrombenzoësäure und Paradibrombenzol.

Aachen, 18. März 1881.

---

171. A. Michaelis und C. Schulte: Ueber Arsenobenzol.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den zahlreichen möglichen Derivaten des Phenylarsenchlorürs, $C_6H_5AsCl_2$, sind besonders diejenigen von Interesse, die durch Reduktion desselben entstehen können: das dem Azobenzol entsprechende Arsenobenzol und das primäre Phenylarsin. Bei Untersuchungen in dieser Richtung hat sich herausgestellt, dass ersteres sehr leicht zu erhalten ist, dass dagegen die Darstellung des zweiten Schwierigkeiten bietet, die wir bis jetzt noch nicht überwunden haben.

Das Arsenobenzol, $C_6H_5As = AsC_6H_5$, entsteht durch die Einwirkung der meisten Reduktionsmittel auf eine alkoholische Lösung von Phenylarsenoxyd, C_6H_5AsO, wie durch Zink oder Zinn und Salzsäure oder durch Natriumamalgam, am besten jedoch durch phosphorige Säure. Setzt man zu einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung des Phenylarsenoxyds einen Ueberschuss von krystallisirter phosphoriger Säure, so tritt zunächst in der Kälte keine Veränderung ein. Sobald man jedoch bis nahe zum Sieden des Alkohols erhitzt, scheiden sich einzelne Nadeln aus und auf einmal erfolgt eine so massenhafte Ausscheidung, dass der Kolbeninhalt breiartig erstarrt. Man hat dann nur nöthig zu filtriren, mit heissem Alkohol gut auszuwaschen und die auf dem Filter befindlichen Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen, um die Verbindung völlig rein zu erhalten. Die vollständige Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
As	49.29	49.34 pCt.
C	47.16	47.37 -
H	3.60	3,29 -
	100.05	100.00 pCt.

Das Arsenobenzol bildet schwach gelbgefärbte Nadeln und ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser und in Aether unlöslich. In Chloro-

form, Schwefelkohlenstoff, Benzol ist es löslich, die Lösung verharzt jedoch sehr leicht. Sehr schön krystallisirt erhält man es aus einer Lösung in wenig siedendem Xylol, jedoch nur das, was direkt beim Erkalten auskrystallisirt, die Mutterlauge giebt nur noch verharzte Produkte. Mit Chlor bildet das Arsenobenzol direkt und unter starker Erwärmung Phenylarsenchlorür:

$$C_6H_5As = AsC_6H_5 + 2Cl_2 = 2C_6H_5AsCl_2.$$

Beim Erhitzen schmilzt es bei 196° zu einer gelben Flüssigkeit, stärker erhitzt zersetzt es sich, indem geradeauf Triphenylarsin und metallisches Arsen entstehn:

$$3C_6H_5As = AsC_6H_5 = 2(C_6H_5)_3As + As_4.$$

Ein Jodarsenobenzol, $C_6H_5As\overset{J}{\cdots}AsC_6H_5$, entsteht durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Phenylarsenjodür, $C_6H_5AsJ_2$, durch phosphorige Säure. Das Phenylarsenjodür wird leicht durch Behandeln des Phenylarsenoxyds mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) als rothe ölige Flüssigkeit erhalten. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung desselben mit phosphoriger Säure, so scheidet sich das Jodarsenobenzol sogleich in lebhaft gelb gefärbten Nadeln aus. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
J	45.46	45.51 pCt.
C	25.82	25.80 -
H	2.22	1.79 -

Die Verbindung ist sehr unbeständig, sie zerfliesst beim Stehen an der Luft und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure. Wir glaubten desshalb zuerst, dass sie wasserhaltig sei, z. B. die Formel C_6H_5AsHJ besitze; dies ist aber nicht der Fall, denn sie wird genau durch 1 Atom Jod in Phenylarsenjodür übergeführt, während falls sie ein Atom Wasserstoff enthielte, 2 Atome Jod dazu nöthig wären. Durch Kochen mit kohlensaurem Natrium verändert sich das Jodarsenobenzol nur langsam, von Salpetersäure wird es unter lebhafter Reaction und Ausscheidung von viel Jod zu Phenylarsinsäure oxydirt.

In ganz der nämlichen Weise wie das Arsenobenzol läset sich durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Naphtylarsenoxyd, $C_{10}H_7AsO$, ein Arsenonaphtalin, $C_{10}H_7As = AsC_{10}H_7$, erhalten.

Da ein Phosphobenzol, $C_6H_5P = PC_6H_5$, schon früher von H. Köhler und dem einen von uns dargestellt worden ist, so sind nunmehr von den meisten Elementen der Stickstoffreihe die Verbindungen, welche zwei Atome dieser Elemente durch doppelte Bindung vereinigt enthalten, bekannt:

$C_6H_5N = NC_6H_5$, Azobenzol; $C_6H_5P = PC_6H_5$, Phosphobenzol; $C_6H_5As = AsC_6H_5$, Arsenobenzol.

Phosphobenzol und Arsenobenzol unterscheiden sich charakteristisch von dem Azobenzol dadurch, dass sie entsprechend dem Charakter von Phosphor und Arsen leicht Chlor unter Bildung der entsprechenden Chloride aufnehmen. Das Arsenobenzol steht dem Azobenzol insofern näher als es wie dieses durch Reduktion einer entsprechenden Sauerstoffverbindung erhalten wird.

Aachen, den 2. April 1881.

172. A. Michaelis und P. Becker: Versuche zur Darstellung von Borozytrichlorid.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

C. Councler[1]) hat bei der Darstellung von Chlorbor zuweilen ein Oxychlorid $BOCl_3$ erhalten, das da es sich von einem pentavalenten Bor ableiten würde, ein besonders theoretisches Interesse besitzt. Da die Umstände, welche die Entstehung dieser Verbindung begünstigen noch nicht mit Sicherheit bekannt sind, so haben wir versucht, diese Verbindung synthetisch zu erhalten. Obgleich alle Versuche dazu ein negatives Resultat gaben, glauben wir dennoch, dass die Mittheilung derselben nicht überflüssig ist. Zunächst haben wir Ozon auf das Chlorbor einwirken lassen, mit Rücksicht darauf, dass Phosphorchlorür so leicht von diesem in Oxychlorid übergeführt wird[2]). Das Chlorbor befand sich am Boden eines etwa 1 L fassenden Kolbens, der durch einen hohlen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen war, welcher einerseits das Einleiten von Ozon, anderseits Verbindung mit einem U-förmigen, von Kältemischung umgebenen Rohr gestattete. Alle Verbindungen waren durch Glasschliffe bewirkt. Das Ozon wurde unter Anwendung eines sehr starken Inductionsapparates vermittelst eines Kolbe'schen Ozonapparates erhalten und etwa 10 Stunden lang eingeleitet, während das Chlorbor langsam zurücktropfte. Es hatte nach dieser Zeit gar keine Veränderung des Chlorbors stattgefunden, dasselbe verdampfte vollkommen ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wir leiteten nun ein Gemisch von Sauerstoff und dampfförmigem Chlorbor durch den ringförmigen Raum des Ozonapparates und setzten es darin der dunklen Entladung eines sehr starken Inductionsstromes aus: es entstand dadurch nur ein nicht sehr erheblicher Absatz von Borsäureanhydrid, wahrscheinlich durch Zerfall des Chlorbors gebildet. Boroxychlorid entstand so auch nicht spurenweise.

[1]) J. pr. Chem. (2) 18, 399.
[2]) J. Remsen Sill. Amer. J. (3) 11, 365.

Schliesslich haben wir durch ein Gemisch von Chlorbor und Sauerstoff anhaltend elektrische Funken schlagen lassen. Es erfolgte dadurch allerdings lebhafte Einwirkung, indem freies Chlor in grosser Menge entwich, während sich viel Borsäureanhydrid absetzte, aber Boroxychlorid entstand auch hier nicht. Es wurde unter Einwirkung des elektrischen Funkens einfach Chlor durch Sauerstoff verdrängt:

$$2BCl_3 + 3O = B_2O_3 + 3Cl_2.$$

Aachen, den 2. April 1881.

---

173. W. La Coste: Ueber Bromderivate des Chinolins.

[Mittheilung aus dem org. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Bromderivaten des Chinolins war bisher ausser einem von Weidel [1]) aus Chinolsäure dargestellten bei 88° schmelzenden Hexabromchinolin nur ein Tribromchinolin näher bekannt, das Lubavin [2]) durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Chinolin, sowie neben einem nicht näher untersuchten Tetrabromchinolin durch längeres Erhitzen von Chinolinsulfosäure mit Brom auf 100° erhielt. Brom soll nach seinen Angaben auf Chinolin oder dessen Lösung in Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, aber nur unkrystallisirte Produkte liefern; ich habe die Einwirkung von Brom auf Chinolinchlorhydrat näher untersucht und ausser den von Lubavin dargestellten höher gebromten Chinolinen auch ein Mono- und Dibromchinolin erhalten.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von salzsaurem Chinolin mit Bromwasser, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag in reichlicher Menge (wahrscheinlich ein Additionsprodukt), dessen Zusammensetzung ich bis jetzt nicht mit Sicherheit feststellen konnte, weil derselbe sehr unbeständig ist und leicht Brom abgiebt.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Chinolinchlorhydrat tropfenweise Brom, so wirkt dieses sehr lebhaft unter starker Erhitzung ein und es sammelt sich unter einer kaum gefärbten wässrigen Flüssigkeit ein dunkel rothbraunes Oel, das bei Anwendung gleicher Moleküle Brom und Chinolinsalz nach dem Erkalten zuweilen ganz oder theilweise unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen im Wasserbade ist keine nennenswerthe Veränderung zu bemerken, erhitzt man dagegen die Chinolinsalzlösung mit Brom im Verhältniss gleicher Moleküle im

---

[1]) Ann. Chem. 178, 95.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 155, 316 u. 318.

zugeschmolzenen Rohr auf etwa 180°, so resultirt eine homogene, durchsichtige, hell rothbraun gefärbte Lösung, die eine grosse Menge Bromwasserstoffsäure enthält und bei längerem Stehen fast vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt; der Druck im Rohre ist nur ein geringer. Man erwärmt das Reaktionsprodukt am Besten mit Wasser und verdünnter Salzsäure, welche unverändertes Chinolin, Mono- und Dibromchinolin, sowie einen Theil des entstandenen Tribromchinolins lösen, während die grössere Menge des letzteren sammt den höher gebromten Produkten als brauner, krystallinischer Rückstand hinterbleibt. Die durch genässtes Papier filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt, wodurch fast alles Tribromchinolin sowie etwas von der Diverbindung in krystallinischen Flocken gefällt wird und das Filtrat sodann mit Aether ausgeschüttelt, der Dibromchinolin fast vollständig und nur Spuren der Monoverbindung aufnimmt. Aus der mittelst des Scheidetrichters getrennten wässrigen Lösung fällt man durch Natronlauge Chinolin und Monobromchinolin; durch fraktionirte Destillation lassen sich beide nicht trennen, wohl aber gelingt dies leicht, durch Behandeln des Gemisches der beiden Basen mit heisser Weinsäurelösung, die nur das Chinolin unter Bildung eines in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem reichlich löslichen und daraus leicht in farblosen Nadeln krystallisirenden Salzes löst, während die Monobromverbindung ohne Veränderung beim Filtriren durch ein genässtes Filter als Oel auf diesem hinterbleibt. Man löst dasselbe in warmer verdünnter Salzsäure, entfärbt die meist dunkel gefärbte Lösung mit Thierkohle und erhält beim Verdunsten über Schwefelsäure gelblich gefärbte Krystalle von:

Chlorwasserstoffsaurem Monobromchinolin $C_9H_6BrN.HCl$.

Das Salz krystallisirt in meist gut ausgebildeten, anscheinend monoklinen, luftbeständigen Säulen, die häufig einen Durchmesser von 5—8 mm und darüber besitzen. In Wasser sind dieselben leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich; eine dabei auftretende geringe milchige Trübung verschwindet auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure; beim Erhitzen auf dem Platinblech verdampfen die Krystalle unter lebhafter Rotation ohne zu schmelzen. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_6BrN.HCl$	Gefunden
C_9	44.17	44.44 pCt.
H_7	2.87	3.02 -
Br	32.72	32.70 -
N	5.72	5.71 -
Cl	14.52	14.65 -
	100.00.	

Natronlauge fällt aus der Lösung der Krystalle das Monobromchinolin als gelbliches Oel von schwachem, chinolinähnlichem Geruch, das in der Nähe von 270° ohne Zersetzung siedet.

In Jodmethyl löst sich die Base leicht auf; die Lösung trübt sich schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und scheidet allmählig krystallinische Flocken aus. Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so erstarrt die Lösung vollständig zu einer gelbbraunen blättrig krystallinischen Masse, die in heissem Wasser leichter als in heissem Alkohol löslich ist. Beim Erkalten krystallisirt das Additionsprodukt in goldgelben Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle nur wenig heller gefärbt erscheinen. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel $C_9H_6BrN.CH_3.J$.

	Berechnet	Gefunden
J	36.28	36.04 pCt.

In der salzsauren Lösung des Monobromchinolins bringt Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und daraus in feinen, orangerothen Nadeln krystallisirt. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel: $[C_9H_6BrNHCl]_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.84	23.75

Das Dibromchinolin $C_9H_5Br_2N$ bildet aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt, eine aus feinen, verfilzten Nädelchen bestehende lockere Masse; aus verdünnter Salzsäure oder besser aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt es in ziemlich grossen glänzenden Nadeln, die nicht ganz constant bei 124—126° schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind. In Aether ist das Dibromchinolin bedeutend leichter löslich als die Triverbindung. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$	Gefunden
N	4.88	5.12 pCt.
Br	55.75	56.00 -

Eine Lösung des Dibromchinolins in verdünnter Salzsäure giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; versetzt man dagegen eine alkoholische etwas Salzsäure enthaltende Lösung desselben mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen hellgelben, metallisch glänzenden, in Aether unlöslichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $[C_9H_5Br_2N.HCl]_2PtCl_4$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.03	20.05 pCt.

In Wasser ist das Platinsalz unlöslich, beim Erhitzen damit zerfällt es, indem Platinchlorid in Lösung geht, während farbloses Dibromchinolin hinterbleibt, das an seinem Schmelzpunkt und der Löslichkeit in Aether leicht zu erkennen ist.

Die weitere Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt werden.

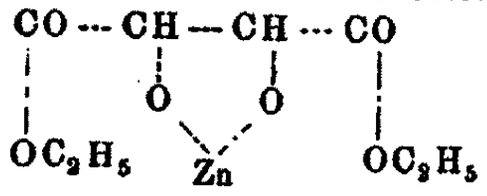
Aachen, im April 1881.

---

174. E. Mulder und H. G. L. van der Meulen: Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Weinsäureäthyl.

(Eingegangen am 5. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den vergeblichen Bestrebungen zur Darstellung von Dinatriumweinsäureäthyl, und als sogar Mononatriumweinsäureäthyl nicht rein erhalten werden konnte, wurde der Entschluss gefasst, zu versuchen, die zwei Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen von Weinsäureäthyl durch das bivalente Zink zu ersetzen. Zu diesem Zweck wurde Weinsäureäthyl aufgelöst in Aether (wasserfrei) und unter Abkühlung in einem Strom von Kohlensäure liess man langsam, stets schüttelnd, Zinkäthyl zufliessen. Das letztere wurde nach der ausgezeichneten Methode von Gladstone dargestellt, und im Anfang die Ausbeute empirisch bestimmt. Das angewandte Verhältniss war ungefähr folgendes: 8 g Weinsäureäthyl, 5 g Zinkäthyl und 30 g Aether. Die Einwirkung war sehr heftig; jeder Tropfen Zinkäthyl verursachte ein Zischen. Die Analysen des Produktes liessen zu wünschen übrig, wesshalb das Verfahren etwas abgeändert wurde, indem man erst das Zinkäthyl in Aether auflöste (natürlich im Kohlensäurestrom) und hierzu langsam Weinsäureäthyl zufliessen liess, durch einen Trichter, dessen Stiel in den Kork, der zum Verschluss des Kolbens diente, worin die Reaktion stattfand, eingepasst war. In dieser Weise geht die Einwirkung sehr allmählig unter Gasentwicklung (Aethan) vor sich. Im Anfang flüssig, wurde das ganze erst nach Zusatz von allem Weinsäureäthyl gallertähnlich. Der Kolben wurde nach der Reaktion geschlossen und einige Zeit sich selbst überlassen; nachher wurde die Masse mit Aether auf ein Filter gebracht und damit ausgewaschen. Nach dem Trocknen zeigt sich die Verbindung als eine schneeweisse, amorphe, äusserst zerstäubliche Substanz.



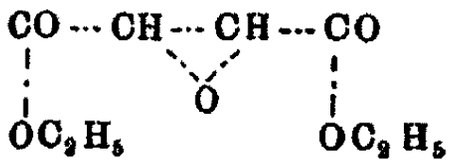
fordert:

Kohlenstoff 35.6 Wasserstoff 4.4 Zink 24.1.

Auf 100 Gewichtstheile wurde gefunden

Kohlenstoff $\left\{\begin{array}{l}35.1\\35.5\end{array}\right.$ Wasserstoff $\left\{\begin{array}{l}4.7\\4.7\end{array}\right.$ Zink $\left\{\begin{array}{l}24.0\\—\end{array}\right.$.

Von Alkohol scheint diese Verbindung gelöst zu werden, jedoch nur scheinbar, denn in Wirklichkeit wird derselbe nur gallertähnlich. Durch Aethyljodid schien das Zink nicht durch die Aethylgruppen ersetzt zu werden, indessen hat man Grund zu vermuthen, dass die Verbindung



gebildet wird.

Utrecht, 4. April 1881.

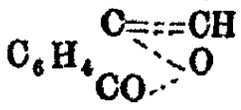
---

175. S. Gabriel: Condensationsprodukte aus Phtalsäureanhydrid.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. CCCCLIII.]

I. Zur Constitution der Phtalylessigsäure.

Phtalylessigsäure, das Condensationsprodukt zwischen Phtalsäureanhydrid und Essigsäure, besitzt nach den von A. Michael und mir ausgeführten Untersuchungen [1]) die Constitutionsformel $C_6H_4\overset{CO}{\underset{CO}{}}CH.COOH$, d. h. die Componenten haben sich unter Wasseraustritt vereinigt; die beiden Wasserstoffatome sind aus der Essigsäure, der Sauerstoff aus dem Phtalsäureanhydrid entnommen, und zwar ist nach unserer Ansicht das die beiden Seitenketten verbindende Sauerstoffatom (Anhydridsauerstoff) ausgeschieden, wonach sich die obige Formel ergiebt, welche den beschriebenen Umsetzungen der Phtalylessigsäure vollkommen Rechnung trägt. Nimmt man dagegen an, dass die Säure analog den Phtaleïnen entsteht, welche nach Baeyers Untersuchungen [2]) als Derivate des Triphenylmethans aufzufassen sind, so würde nicht der Anhydridsauerstoff, sondern eines der beiden anderen Sauerstoffatome (Carbonylsauerstoff) der Phtalsäure eliminirt worden sein, und die Phtalylessigsäure würde durch die Formel:



gegeben werden müssen. Gründe gegen diese neue Auffassung sind bereits vor einiger Zeit von A. Michael [3]) aufgeführt worden: ich will sie nicht wiederholen, sondern einen Ver-

---

[1]) Diese Berichte X, 391, 1551, 2199; XI, 1007.
[2]) Liebigs Ann. 202, 86.
[3]) Americ. Chem. Journ. I, 313.

auch anführen, welcher ebenfalls die frühere Ansicht zu stützen geeignet ist, und mit einem Derivate der Phtalylessigsäure, von uns Acetophenoncarbonsäure [1]) genannt, angestellt wurde. Die Genesis dieser Verbindung aus Phtalylessigsäure ist unter I nach alter, unter II nach der zweiten Auffassung gegeben.

	I	II
Phtalylessigsäure	$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}CH.COOH$	$C_6H_4\begin{matrix}C=CH.COOH\\CO-O\end{matrix}$
$+H_2O$ giebt:		
Benzoylessigcarbons.	$C_6H_4\begin{matrix}CO.CH_2.COOH\\COOH\end{matrix}$	$C_6H_4\begin{matrix}C(OH):CH.COOH\\COOH\end{matrix}$
$-CO_2$ giebt:		
Acetophenoncarbons.:	$C_6H_4\begin{matrix}CO.CH_3\\COOH\end{matrix}$	$C_6H_4\begin{matrix}C(OH):CH_2\\COOH\end{matrix}$

Nach der zweiten Auffassung würde die letzte Verbindung nicht mehr den alten Namen verdienen; sie wäre eine ungesättigte, hydroxylirte Säure. Ob eine ungesättigte Säure vorliege, etwa durch Anlagerung von Brom oder von Wasserstoff zu prüfen erscheint unzweckmässig: denn einerseits spaltet sich durch Einwirkung von Brom auf jene Säure, wie früher [2]) gezeigt, sofort Wasser ab, andrerseits vermag auch ein Körper von der Constitution der Acetophenoncarbonsäure zwei Wasserstoffatome zu fixiren, indem die Gruppe CO in CH.OH übergeht, und eine Verbindung der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CH.OH.CH_3\\COOH\end{matrix}$ Hydroacetophenon-*o*-carbonsäure [3]) entsteht, welche ausserdem mit dem Reduktionsprodukt einer Säure $C_6H_4\begin{matrix}C(OH):CH_2\\COOH\end{matrix}$ identisch wäre.

Somit erübrigte es nur zu prüfen, ob die fragliche Säure ein Hydroxyl ausserhalb der Carboxylgruppe enthalte: ob sie ein Acetylderivat, eine Säure der Formel $C_6H_4\begin{matrix}C(O.C_2H_3O):CH_2\\COOH\end{matrix}$, zu bilden vermöge.

Zu dem Ende wurden 2 g der Säure $C_9H_8O_3$ (Acetophenoncarbonsäure), 20 g Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wobei nur geringe Färbung des Kolbeninhalts sich bemerklich machte, darnach wurde das 5—10fache Volumen Wasser zugegeben, aufgekocht bis zur Lösung und filtrirt; beim Stehen der Flüssigkeit setzten sich Krystalle ab, welche aus einem warmen Gemisch von gleichen Volumen Wasser und Alkohol

---

[1]) Diese Berichte X, 1551.
[2]) Diese Berichte XI, 1010.
[3]) Das Silbersalz und das innere Anhydrid einer Säure, für welche der Name Hydroacetophenon-o-carbonsäure vorgeschlagen wird, ist diese Berichte X, 2205 f. beschrieben.

sich in langen, platten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 70.5—71° ausschieden. Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroleumäther, Alkohol und Aether leicht löslich. Den Analysen zufolge liegt ein einfach acetylirtes Produkt, $C_9H_7(C_2H_3O).O_3$, vor:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	64.08	64.28	64.03 pCt.
H	4.85	5.33	5.09 -

Der Acetylkörper zeigt aber ein Verhalten, welches mit der obigen Constitutionsformel nicht im Einklang steht: er besitzt keinen sauren Charakter, sondern ist vollkommen unlöslich in Ammoniak und fixen Alkalien.

Es erscheint somit angezeigt, das Ausgangsprodukt nicht als eine Hydroxysäure, sondern wie bisher als Acetophenoncarbonsäure (I), die Acetylverbindung als gemischtes Anhydrid der Acetophenoncarbon- und Essigsäure, $C_6H_4\begin{matrix}CO.CH_3\\COO.C_2H_3O\end{matrix}$, aufzufassen und weiterhin auch die beiden andern Formeln sub I, welche die Entstehung der Acetophenoncarbonsäure am einfachsten ergeben, beizubehalten.

Falls der von Erlenmeyer[1]) noch unter Reserve ausgesprochene Satz, wonach alle tertiären Alkohole, in welchen 2 Affinitäten des Radicals, $(C[OH])^{III}$ durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in Ketone sich umlagern, allgemeinere Gültigkeit erhält, könnten allerdings die Benzoylessigcarbonsäure und Acetophenoncarbonsäure die sub I dargestellte Constitution aufweisen, wenn auch Phtalylessigsäure nach Massgabe von II constituirt wäre. Denn nach den sub II gegebenen Formeln erscheinen Benzoylessigcarbon- und Acetophenoncarbonsäure als Carboxylderivate solcher tertiären Alkohole und würden im Moment ihrer Entstehung eine Umlagerung in die sub I gegebene Atomgruppirung erfahren.

II. Phtalsäureanhydrid und Phenoxacetsäure.

Wirkt Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (Natriumacetat) auf Essigsäureanhydrid ein, so entsteht Phtalylessigsäure, $C_6H_4(CO)_2:CH.COOH$[2]); lässt man dagegen ersteres unter gleichen Bedingungen auf Phenylessigsäure reagiren, so tritt nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure aus, und man erhält Benzylidenphtalyl[3]) nach der Gleichung

$$C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.CH_2.COOH = H_2O + CO_2 + C_6H_4(CO)_2 : CH.CH_3.$$

---

[1]) Diese Berichte XIII, 309; XIV, 320; vgl. auch Friedel und Balsohn ibid. 864.

[2]) Gabriel und Michael, diese Berichte X, 1551.

[3]) Diese Berichte XI, 1017.

Es war die Frage, ob Phenoxacetsäure (Phenolglycolsäure), $C_6H_5.O.CH_2.COOH$, sich in ihrem Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid der Essigsäure oder der Phenylessigsäure an die Seite stellen würde.

Der Versuch hat für das Letztere entschieden.

Lässt man ein Gemisch von 1 Th. Phtalsäureanhydrid, 1 Th. Phenoxacetsäure und 0.1 Th. entwässerten Natriumacetats am Luftkühlrohr sieden, so beginnt sehr bald Entwicklung von Kohlensäure, die Masse färbt sich braun und erstarrt nach $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden zu einem Krystallbrei. Man kocht das Reaktionsprodukt mehrmals mit Wasser aus, wobei eine braune, harzige Materie zurückbleibt, welche nach dem Erkalten fest wird; ihre Lösung, in nicht zu viel heissen Eisessige, setzt nach dem Erkalten Krystallblättchen ab, welche mehrmals aus heissem Alkohol unter Zuhülfename von Thierkohle umkrystallisirt, in breiten, zu Gruppen vereinten, schwach gelbbraunen Nadeln auftreten und bei 142—143.5° schmelzen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{10}O_3$
C	76.29	75.76	75.63 pCt.
H	4.70	4.60	4.20 -

Die Bildung eines Körpers der Formel, $C_{15}H_{10}O_3$, lässt sich in einfacher Weise durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5O.CH_2COOH = H_2O + CO_2 + C_6H_4(CO)_2 : CH.OC_6H_5,$$

woraus sich als Bezeichnung für denselben: Phenoxymethylenphtalyl ergiebt. Aus 10 g Phenoxacetsäure wurden bei einer Operation 1.8 g der rohen Verbindung erhalten.

Aus den Eisessigmutterlaugen des Körpers $C_{15}H_{10}O_3$ setzt sich auf Zusatz von Wasser bis zur eintretenden Trübung ein schwarzbraunes Harz ab, über welchem sich nach und nach Krystalle ansammeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, schwach bräunliche, seidenglänzende Nadeln bilden und bei 90—92° schmelzen. Die Menge dieser Substanz reichte zu einer genauern Untersuchung nicht aus.

Isomer mit dem Phenoxymethylenphtalyl sind die Methyläther des Oxyanthrachinons und Erythroxyanthrachinons, $C_6H_4(CO)_2 : C_6H_3O.CH_3$; während bei der obigen Verbindung der Phtalylrest in das Methyl des Complexes $C_6H_5.O.CH_3$ (Anisol) eingreift, befindet er sich bei den Aethern in direkter Verkettung mit dem Phenylkern des Anisols. Um die beiden Aether mit der vorliegenden Substanz vergleichen zu können, wurden die nach Baeyer und Caro's[1]) Methode dargestellten beiden Oxyanthrachinone mit Jodmethyl, Kali und Me-

[1]) Diese Berichte VII, 968.

thylalkohol bei 100° digerirt, wobei hellgelbe, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Produkte auftraten, welche sich von dem Phenoxymethylenphtalyl schon äusserlich unterschieden; ausserdem erhält man, wenn man diese gelben Verbindungen mit Alkalilauge kocht, tief rothgelb gefärbte Lösungen, offenbar unter Zurückbildung der Oxyanthrachinone, während Phenoxymethylenphtalyl in reinem Zustande sich ohne Färbung nach längerem Kochen auflöst. Diese Lösung zeigt folgendes Verhalten.

Versetzt man sie mit Salzsäure, so entsteht eine Emulsion, welche sich nach einiger Zeit zu Krystallen verdichtet; sie bilden zu Gruppen vereinte Nadeln, werden durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser mit Thierkohle gereinigt und schmelzen alsdann bei 110 — 110.5°. Einmal geschmolzen bildet die Verbindung eine zähflüssige, syrupöse Masse, die selbst nach längerer Zeit nicht wieder krystallinisch erstarrt. Die Analyse erwies, dass die Substanz durch Aufnahme eines Moleküls Wasser aus dem Phenoxymethylenphtalyl gebildet ist:

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$	Gefunden
C	70.31	70.35 pCt.
H	4.69	4.96 -

Sie ist löslich in Ammoniak und fixen Alkalien, giebt ein weisses, flockiges Silbersalz, dem die Formel $C_{15}H_{11}AgO_4$ zukommt. Es liegt also eine einbasische Säure vor, deren Bildung und Constitution aus folgender Gleichung erhellt:

$$C_6H_4(CO)_2 : CH . OC_6H_5 + H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} CO . CH_2 . OC_6H_5 \\ COOH \end{matrix},$$

und welche mithin als Phenoxyacetophenoncarbonsäure zu bezeichnen ist.

III. Phtalsäureanhydrid gegen *p*-Kresoxacetsäure.

Die für diese Versuche benutzte *p*-Kresoxacetsäure [1]) wurde aus einem Gemisch gleicher Theile *p*-Kresol (Schmp. 36°) und Monochloressigsäure hergestellt, welches mit Natronlauge schwach übersättigt und eingedampft, bei einer gewissen Concentration plötzlich zu einem Krystallbrei erstarrte, dann über freiem Feuer bis zu dicklicher Consistenz verdunstet, mit Wasser gelöst und Salzsäure übersättigt ward; die ölige Fällung krystallisirte sehr bald und konnte aus siedendem Wasser in langen, farblosen, glasglänzenden Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag bei 135—136°. Das Silbersalz, ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag erwies sich nach der Formel $C_7H_7 . O . CH_2 . COOAg$ zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.56	39.72 pCt.

[1]) Vergl. Heintz, Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 146.

Ein Gemisch von 5 Th. *p*-Kresoxacetsäure, 7.5 Th. Phtalsäureanhydrid und 0.75 trocknes Natriumacetat zeigt im Oelbade bis auf 220° erwärmt keine Einwirkung; über freiem Feuer zum Sieden erhitzt, entlässt es sofort Kohlensäure und erstarrt nach 10—15 Minuten zu einem Brei. Die Masse wird mit dem 10—12fachen Volumen Alkohols gekocht und sammt den ungelösten Antheilen über Nacht stehen gelassen, dann filtrirt, mit Alkohol gewaschen, das Filtrum mit Wasser ausgekocht und das Ungelöste aus siedendem Alkohol, worin es schwer löslich, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; man gewinnt schwachgelbliche, perlmutterglänzende Krystallblättchen und flache Nadeln, welche bei ca. 165° erweichen und bei 173 — 174° schmelzen. Die analytischen Daten

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$	Gefunden
C	76.19	76.32 pCt.
H	4.76	4.77 -

bestätigen, dass die Reaktion nach der Gleichung:

$$C_6H_4(CO)_2O + C_7H_7.O.CH_2COOH = H_2O + CO_2 + C_6H_4(CO)_2:CH.O.C_7H_7$$

verlaufen, d. h. Kresoxymethylenphtalyl, $C_{16}H_{12}O_3$, entstanden ist.

Die Substanz löst sich nach längerem Kochen in Alkalien und bildet wahrscheinlich unter Aufnahme von Wasser einen Körper saurer Natur, der sich voraussichtlich als Kresoxyacetophenoncarbonsäure erweisen wird.

Die Analogie zwischen Phtalsäureanhydrid und Benzaldehyd im Verhalten gegen Säuren resp. Säureanhydride ist durch vorliegende Versuche um einen weiteren Fall bereichert worden; denn nach Oglialoro [1]) wirkt Benzaldehyd auf Phenoxacetsäure bei Gegenwart von Natriumacetat ebenfalls unter Wasserabspaltung ein, allerdings ohne dass sich gleichzeitig Kohlensäure entwickelt, so dass Oxyphenylzimmtsäure entsteht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ COH \end{array} + \begin{array}{l} O.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5 \quad O.C_6H_5 \\ | \quad / \\ CH:C.COOH. \end{array}$$

Ob bei Reaktionen dieser Art Kohlensäure austritt oder nicht, scheint zuweilen nur von gewissen Verschiedenheiten im Verfahren abhängig zu sein; denn während Oglialoro [2]) aus Natriumphenylacetat, Benzaldehyd und Acetanhydrid Phenylzimmtsäure erhält:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ COH \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ | \quad / \\ CH:C.COOH \end{array},$$

---

[1]) Gazz. chim. Ital. 1880, 481.
[2]) Diese Berichte XII, 296.

bildet sich nach A. Michael [1]) aus Benzaldehyd, Natriumacetat und Phenylessigsäure: Stilben $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ d. i. Phenylzimmtsäure minus Kohlensäure.

Die Aehnlichkeit zwischen Phtalsäureanhydrid und Bittermandelöl tritt ferner noch in den folgenden Versuchen hervor, welche die Einwirkung des ersteren auf Acetessigäther und Malonsäureäther zum Gegenstand haben; allerdings verdient bemerkt zu werden, dass nach Claisens [2]) Angaben die Condensationsvorgänge zwischen Benzaldehyd und jenen Aethern offenbar sehr glatt und zwar mit Hülfe von Salzsäure stattfinden, während die Condensationsprodukte des Phtalsäureanhydrides nur spärlich erhalten wurden und wie in früheren Fällen zunächst nur Natriumacetat als Wasserentziehungsmittel in Anwendung kam.

IV. Phtalsäureanhydrid und Malonsäureäthyläther.

Erhitzt man ein Gemisch von je 1 Th. der beiden Substanzen mit 0.1 Th. trocknen Natriumacetats im Oelbade, so entsteht zunächst eine klare Lösung, bei 130° beginnt Kohlensäure zu entweichen; man erhält circa 2—3 Stunden auf ungefähr 150°, ohne dass die Gasentwicklung völlig aufhörte; im Verlauf dieser Zeit färbt sich der Kolbeninhalt immer dunkler braun und erfüllt sich mit feinen, gelben Krystallen; ehe er noch erkaltet ist, versetzt man ihn mit dem 5—10 fachen Volumen heissen Alkohols, kocht bis zur gleichmässigen Vertheilung des Ungelösten, lässt erkalten und filtrirt. Die auf dem Filter verbleibende, gelbe Materie wird mit siedendem Eisessig ausgezogen, wobei ein Theil (A) ungelöst bleibt, während der andere (B) in Lösung geht und beim Erkalten des Eisessigs in feinen gelben Nadeln ausfällt. Die gelben Nadeln A werden durch Auskochen mit Alkohol völlig von B befreit, sie sind fast ganz unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, lassen sich aber aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren, schmelzen erst sehr hoch und verflüchtigen sich in gelben Dämpfen. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet auf C_9H_4O
C	84.15	84.37 pCt.
H	3.26	3.13 -

Aus den Eigenschaften und der Analyse geht hervor, dass der zuerst als Nebenprodukt bei der Darstellung der Phtalylessigsäure beobachtete, als *o*-Tribenzoylenbenzol, $C_6^{VI}.(C_6H_4.CO)_3^{II}$ d. i. $(C_9H_4O)_3$ erkannte Körper [3]) vorliegt. Die Bildung desselben läest sich folgendermassen versinnlichen:

[1]) Amer. chem. Journ. I, 313.
[2]) Diese Berichte XIV, 845.
[3]) Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1007.

$$3C_6H_4(CO)_2O + 3CH_2.(COOC_2H_5)_2 = 6CO_2 + 6C_2H_5OH + (C_9H_4O)_3.$$

Die Verbindung B wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol gereinigt, bildet feine, gelbe Nadeln, schmilzt bei 217—219.5° zu einer gelben Flüssigkeit, welche zu einer durchsichtigen, amorphen Masse erstarrt, und gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_6O_2$
C	74.22	73.94	73.97 pCt.
H	4.68	4.41	4.11 "

Sie unterscheidet sich also von der vorhergehenden Verbindung, wenn man deren Formel in einfachster Weise C_9H_4O schreibt, durch einen Mehrgehalt der Elemente des Wassermoleküls

$$C_9H_4O + H_2O = C_9H_6O_2.$$

Die Bildung des Körpers aus den angewandten Substanzen lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\Big\}O + CH_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + 2CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\Big\}CH_2.$$

Die Verbindung wäre demnach als Methylenphtalyl aufzufassen, eine Annahme, deren Berechtigung durch spätere Versuche geprüft werden soll.

Der als Nebenprodukt bei Bildung der Körper A und B nach obigen Gleichungen angenommene Alkohol und Aether wurde nicht nachgewiesen; fraglich ist es, ob dies überhaupt thunlich sein wird, denn die Ausbeute an jenen Verbindungen ist nur gering (zusammen ca. 10 pCt. des Malonsäureäthers) und neben ihnen bilden sich beträchtliche Mengen anderer Produkte, welche aus der ersten alkoholischen Mutterlauge durch Wasserzusatz als tiefbraunrothe ölige Massen ausgefällt werden können.

V. Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther[1])

werden zu gleichen Theilen vermischt mit 0.1 Theil trockenen Natriumacetats versetzt. Auch hier tritt gegen 130—150° heftige Kohlensäureentwicklung ein, und dabei destilliren gewisse Mengen niedrig siedender Flüssigkeiten (Siedepunkt 60—75°) ab, welche dem Geruch nach sehr wohl als Methylalkohol und Essigäther gelten können. Der anfangs violett gefärbte Kolbeninhalt wird dunkelbraun und durch Abscheidung gelber Krystalle breiig. Nach 2 Stunden unterbricht man die

[1]) Herr Dr. T. H. Norton hat bereits vor mehreren Jahren im hiesigen Univ.-Laboratorium einen ähnlichen Versuch angestellt, jedoch, wie er mir auf Anfrage gütigst mittheilte, den Gegenstand nicht weiter bearbeitet.

Operation, unterwirft das Reaktionsprodukt einer analogen Behandlung mit Alkohol und Eisessig u. s. w., wie sie sub IV angegeben ist, und erhält dabei einen unlöslichen Körper C und einen löslichen D.

Der Körper C erwies sich mit dem vorher als A bezeichneten identisch, also als *o*-Tribenzoylenbenzol $(C_9H_4O)_3$:

	Gefunden	Berechnet
C	84.53	84.37 pCt.
H	3.39	3.13 -

Es kann die Entstehung einer Verbindung C_9H_4O durch folgende Gleichung gegeben werden:

$$C_6H_4(CO)_2O + CH_3CO.CH_2COOC_2H_5 = C_2H_5.OH + CO_2 + CH_3.COOH + C_9H_4O.$$

Die in diesem Schema fungirenden Spaltungsprodukte Alkohol und Essigsäure könnten Veranlassung zu dem beobachteten Geruch nach Essigäther geworden sein.

Die zweite Verbindung, D, giebt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol feine, schwefelgelbe Nadeln, welche bei 209—211° schmelzen. Die geschmolzene Masse erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Die Verbrennungen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_8O_2$
	I.	II.	
C	78.26	78.39	78.26 pCt.
H	4.49	4.40	4.35 -

Die Verbindung von einer Formel

$$C_{12}H_8O_2$$

kann sich gebildet haben nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phtalsäure-anhydrid}}{C_8H_4O_3} + \underset{\text{Acetessig-äther}}{C_6H_{10}O_3} = CO_2 + H_2O + CH_4O + C_{12}H_8O_2.$$

Speculationen über die Constitution dieser Verbindung bleiben bis nach Prüfung der Umsetzungen des Körpers aufgespart.

176. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von molekularem Silber auf die Kohlenstoffchloride.

[Auszug aus einer der kais. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 31. März vorgelegten Abhandlung.]

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

In der Absicht zu untersuchen, ob sich die einzelnen Chloratome der verschiedenen Kohlenstoffchloride gegen ein chlorentziehendes Mittel gleich oder ungleich verhalten, habe ich auf dieselben molekulares Silber einwirken lassen und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Wenn die Chloratome sich gleich verhalten, dann war

entweder gar keine Einwirkung zu erwarten, oder aber Isolirung des Kohlenstoffs neben Entstehung von Chlorsilber. Im entgegengesetzten Falle dagegen konnten, wenn überhaupt eine Einwirkung stattfand, Chloride geringeren Chlorgehaltes entstehen.

1) Einwirkung von molekularem Silber auf Carbontetrachlorid, CCl_4,

Das zu meinen Versuchen verwendete Präparat war von Kahlbaum bezogen und durch Waschen, Trocknen und Fraktioniren gereinigt. Siedepunkt 78°, Dampfdichte 5.64 statt 5.33. 3 g molekulares Silber wurden mit 8 g Kohlenstofftetrachlorid mehrere Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war das Volumen der Flüssigkeit in der Röhre sichtlich kleiner geworden. Nach dem Oeffnen wurde der Röhreninhalt mit Aether ausgezogen, und die ätherische Lösung von dem festen Rückstand abfiltrirt. Dieser bestand aus Chlorsilber. Die Lösung wurde durch Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Erkalten krystallisirten aus derselben schöne, farblose Nadeln. Diese lösten sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, beim Erhitzen verflüchtigten sie sich, ohne vorher zu schmelzen. Diese Eigenschaften deuteten auf Perchloräthan, C_2Cl_6, das specifische Gewicht des Körpers betrug 1.9, während C_2Cl_6 2.0 verlangt. Eine Chlorbestimmung lieferte die Gewissheit, dass Perchloräthan entstanden war.

	Berechnet f. C_2Cl_6	Gefunden
Cl	89.87	90.48 pCt.

Bei einem anderen Versuch wurden dieselben Gewichtsmengen Silber und Kohlenstofftetrachlorid, wie bei dem eben beschriebenen, auf 250° C. erhitzt. Die im Rohre befindliche Flüssigkeit wurde untersucht, wobei sich zeigte, dass sie nur aus nicht angegriffenem Kohlenstofftetrachlorid und darin gelöstem C_2Cl_6 bestand. Ein anderes Chlorid, etwa C_2Cl_4, war also nicht entstanden. Beim Erhitzen von Silber und Carbontetrachlorid am Rückflusskühler liess sich ebenfalls die Bildung von Perchloräthan beobachten, doch nur in geringer Menge.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich ein Chloratom im Carbontetrachlorid leichter durch Silber entziehen lässt, als die übrigen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch das Verhalten von Kohlenstofftetrachlorid gegen Wasser bei höherer Temperatur beobachtet. Wurde Tetrachlorkohlenstoff mit einem Ueberschuss von Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 250° C. erhitzt, so entstanden Kohlensäure und Salzsäure, nahm ich aber nur sehr geringe Mengen von Wasser, so bildete sich auch Kohlenoxychlorid, wie an dem Geruch leicht zu erkennen war. Es werden demnach zwei Chloratome durch Sauerstoff leichter ersetzt, als die beiden anderen. Die beim ersten Ver-

auch beobachtete Kohlensäure stammte wohl von einer Zersetzung des zuerst entstandenen Kohlenstoffoxychlorid durch überschüssiges Wasser.

2) Einwirkung von molekularem Silber auf Perchloräthan, C_2Cl_6.

5 g Perchloräthan wurden mit 5 g Silber im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

Eine stärkere Einwirkung zeigte sich erst, als die Erhitzung bis auf 280° C. getrieben war. Der Röhreninhalt wurde in einem Kolben im Paraffinbade auf 180° erhitzt, und die hierbei abdestillirende Flüssigkeit fraktionirt. Sie bestand aus einer bei 118° C. siedenden Verbindung und unangegriffenem Perchloräthan. Der Siedepunkt 118° deutete auf Perchloräthylen, C_2Cl_4. Die Dampfdichte und zwei Chlorbestimmungen bestätigten diese Vermuthung.

	Berechnet	Gefunden	
Dampfdichte	5.78	6.08	—
Chlorgehalt	85.54	85.38	86.06 pCt.

Der Process verläuft also nach folgender Gleichung:

$$C_2Cl_6 + 2Ag = 2AgCl + C_2Cl_4.$$

3) Einwirkung von molekularem Silber auf Perchloräthylen, C_2Cl_4.

Ein Präparat, dessen Reinheit durch den Siedepunkt 118° und die Dampfdichte 5.89 erwiesen war, wurde mit molekularem Silber mehrere Tage lang im zugeschmolzenen Rohr auf 300° C. erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte sich das Silber fast gar nicht angegriffen, es reagirt also bei dieser Temperatur Perchloräther noch nicht mit Silber. Bei einem zweiten Versuche wurden die Dämpfe von Perchloräthylen über erhitztes Silber geleitet. Es wurde dabei die Verbindung unter Abscheidung von Kohle total zersetzt. Es wäre übrigens möglich, dass man bei sorgfältiger Regulirung der Temperatur nur ein Chloratom jedem Kohlenstoffatom entziehen könnte, so dass man die Verbindung C_6Cl_6 erhielte.

Diese Versuche scheinen mir deutlich darauf hinzuweisen, dass die einzelnen Chloratome, wenigstens soweit dies das Carbontetrachlorid und das Perchloräthan angeht, nicht mit der gleichen Affinität an den Kohlenstoff gebunden sind, ein Ergebniss, dass im vollsten Einklange steht mit einer grossen Menge von Erscheinungen, als da sind: die Zersetzung der Kohlenchloride beim Durchstreichen durch glühende Röhren, die successive Reduktion von Kohlenstofftetrachlorid mit Wasserstoff in statu nascendi, die successive Substitution des Wasserstoffs im Methan durch Chlor u. a.

Wenn die zahlreichen Versuche, isomere Verbindungen herzustellen, deren Isomerie auf der Verschiedenartigkeit der Kohlenstoffvalenzen basirt, zu keinem positiven Resultat geführt haben, so scheint mir dies kein Gegenbeweis zu sein. Es wäre ja möglich, dass trotz der Verschiedenartigkeit der Kohlenstoffvalenzen immer nur die Verbindung entsteht, welche die beständigste ist, so zwar, dass die an das Kohlenstoffatom angelagerten Radikale die Valenzen, an welche sie dem Verlaufe der Reaktion nach gebunden sein sollten, mit denjenigen vertauschen, zu welchen sie mit einer grössern Affinität angezogen werden.

Man nimmt ja auch an, dass die beiden Valenzen des Sauerstoffs ihrer Natur nach verschieden sind, und doch glaubt man nicht, dass z. B. zwei isomere Natriumnitrate von der Formel $Na^{-}O^{+}NO_2$ und $Na^{+}O^{-}NO_2$ existiren.

Prag, Universitätslaboratorium, im April 1881.

177. Heinrich Struve: Zur Kenntniss der Blutkrystalle und des Blutfarbstoffes.

(Eingegangen am 10. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Frisch bereitete Blutkrystalle, die durch eine Einwirkung von Alkohol in den unlöslichen Zustand, wobei durchaus keine Veränderung der Krystallformen erfolgt, übergeführt worden sind, lassen sich durch eine darauf folgende Behandlung mit Spiritus und Aetzammoniak vollständig entfärben. Der ammoniakalische Spiritus nimmt dabei eine rothbraune Färbung an und giebt, vor der Spalte des Spektralapparates betrachtet, einen deutlichen Absorptionsstreifen im rothen Spektrum, während die Krystalle unter Beibehaltung ihrer Form farblos oder schwach gelblich gefärbt erscheinen.

Bei einer Behandlung der unlöslichen Blutkrystalle mit Eisessig erfolgt augenblicklich eine starke Aufblähung derselben, ohne weitere Veränderung der Formen. Hierbei löst sich der Farbstoff in der Säure auf. Lässt man die Essigsäure verdunsten, einerlei, ob bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur, so schrumpfen die Krystalle zu mehr oder weniger unförmlichen Massen zusammen, sowie man aber wieder Eisessigsäure hinzugiebt, erfolgt augenblicklich das Aufquellen und die Krystalle stellen sich in ihrer früheren Grösse und Form wieder her. Diese Erscheinungen, die sich in ausgezeichnetster Weise unter dem Mikroskope verfolgen lassen, können, so oft und so viel man will, an ein und demselben Präparate hervorgerufen werden, ohne bemerkbare Abnahme des Aufquellens, selbst nachdem die

Krystalle während Monate an der trocknen Luft aufgehoben oder auch bei 100° getrocknet waren.

Wenn man bei diesem Versuch vor dem Hinzufügen des Eisessigs erst Spuren von Chlornatrium zu den Krystallen giebt, so erfolgt dieselbe Aufquellung und, wenn man dann nach einiger Zeit das Präparat wieder unter dem Mikroskope durchmustert, so beobachtet man an verschiedenen Stellen das Auftreten von Hämiukrystallen. Hierbei ereignet es sich, dass man die Bildung der Häminkrystalle im Innern der grossen, aufgequollenen, mehr oder weniger entfärbten Blutkrystalle beobachten kann.

Behandelt man die durch Alkohol unlöslich gemachten Blutkrystalle mit Chlorwasser, so erfolgt ziemlich rasch eine vollständige Entfärbung der Krystalle ohne Veränderung der krystallinischen Formen.

Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die gefällten unlöslichen Blutkrystalle tritt in gleicher Weise ein auffallendes Aufblähen der Krystalle ohne Veränderung der Formen ein. Die Farbe der Krystalle wird im Verhältniss, als die Säure dieselben durchdringt, immer heller rothbraun, nimmt schliesslich eine grünliche Farbe an und, lässt man darauf die Säure in einer feuchten Atmosphäre nach und nach Wasser anziehen, so löst sich schliesslich Alles vollständig auf zu einer grünlichen Lösung. Durch diese Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Krystalle erfolgt eine tief eingreifende Zersetzung des Blutfarbstoffes, wie dieses auch schon von Mulder und Hoppe-Seyler beschrieben worden ist. Es bildet sich nämlich unter Abspaltung des Eisens aus dem Blutfarbstoff eine neue eisenfreie Verbindung, die von Hoppe-Seyler mit dem nicht glücklich gewählten Namen Hämatoporphyrin bezeichnet und beschrieben worden ist. Die Bildung dieses Körpers lässt sich augenblicklich durch seine so charakteristischen, wie scharfen Absorptionsstreifen mit Hülfe der Mikrospektroskops erkennen und feststellen.

Wenn nun die Krystalle nach der Einwirkung der conc. Schwefelsäure aus der Säure vorsichtig herausnimmt und in Glycerin legt, so lassen sie sich ohne Veränderung während Monate aufheben und zeigen dabei immer dieselben Absorptionsstreifen des Hämatoporphyrins in saurer Lösung.

Auf diese Erscheinungen hin halte ich mich zu dem Schluss berechtigt, dass die Hämoglobin- oder Blutkrystalle als Krystalle von Globulin — der albuminartigen Substanz des Blutes — anzusehen sind, die von minimalen Quantitäten von Blutfarbstoffen mechanisch durchdrungen sind und nach Entfernung derselben vollkommen farblos oder höchstens mit schwach gelblicher Farbe erscheinen. Hiermit stelle ich die vom berühmten Physiologen B. Reichert, dem

Entdecker der Blutkrystalle, im Jahre 1847 zuerst ausgesprochene Ansicht über die Zusammensetzung der Blutkrystalle wieder her.

Diese ausgesprochene Ansicht über die Stellung der Blutfarbstoffe zum Globulin findet eine weitere vollständige Bestätigung in einer eingehenderen speciellen Untersuchung der Blutfarbstoffe, die durch successive Behandlung von defibrinirtem Blut mit Alkohol, Spiritus und Ammoniak, und mit Aether erhalten werden. Die Schwierigkeiten dieser Untersuchungen liegen in den geringen Quantitäten von Blutfarbstoffen, die überhaupt im Blut (höchstens 0.5 pCt.) enthalten sind, indem die tingirende Kraft dieser Farbstoffe eine überaus grosse ist. In dieser Hinsicht sind meine Versuche noch nicht abgeschlossen, doch zur Stunde bin ich schon im Besitz von 30 g krystallinischen Hämatins mit prächtiger Indigofarbe, das nach dem Glühen 12.6 pCt. reinen Eisenoxyds liefert.

In dem Spaltungsprocess des Blutfarbstoffes durch die Einwirkung von conc. Schwefelsäure erhalten wir ein überaus empfindliches Reagenz zur Erkennung und zum Nachweis von Blut bei forensischen Untersuchungen, wo es sich nur um eine Feststellung der Gegenwart oder der Abwesenheit von Blut handelt. In Fällen, wo die bekannte Häminsekretion zu durchaus negativen Resultaten führt, war ich im Stande mit der beschriebenen Reaktion mit conc. Schwefelsäure in wenigen Minuten die Gegenwart von Blut zu constatiren.

Indem ich hiermit diese vorläufige Notiz abschliesse, behalte ich mir die fernere Bearbeitung der angedeuteten Erscheinungen vor und hoffe recht bald über dieselben ausführlicher berichten zu können.

Tiflis, 31. März 1881.

---

178. Lieben und Zeisel: Bemerkung über Aldehydcondensationen.
(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Rücksicht auf kürzlich erfolgte, nahezu dasselbe Gebiet betreffende Publikationen der HHrn. J. G. Schmidt, L. Claisen, Claisen und Claparède erlauben wir uns, um womöglich ein Zusammentreffen zu vermeiden, schon jetzt mitzutheilen, dass wir ausser der schon früher angezeigten Condensation des Propionaldehydes zu $C_6H_{10}O$ auch die Condensation des Propionaldehydes mit Acetaldehyd zu C_5H_8O durchgeführt haben.

Das Studium dieser Körper und ihrer durch Reduktion und Oxydation erhaltenen Derivate, sowie auch der ihnen entsprechenden Glycerine ist schon weit vorgeschritten, so dass wir die ausführliche Publikation, die sich an die bereits erfolgte über Crotonaldehyd (s. Monatshefte 1880, 818) anschliesst, in nahe Aussicht stellen können.

Auch die Constitution aller dieser Verbindungen hat sich im Laufe unserer Untersuchung bereits mit Sicherheit feststellen lassen und wollen wir hier nur erwähnen, dass das Condensationsprodukt, C_5H_8O, der Aldehyd der Tiglinsäure zu sein scheint.

Indem wir darauf aufmerksam machen, dass wir unsere Untersuchung noch weiter fortsetzen und auch aromatische Aldehyde in dieselbe hineinziehen, wollen wir schliesslich noch bemerken, dass wir mit Versuchen über Condensation von Glyoxal mit anderen Aldehyden eben beschäftigt sind.

---

179. L. Lichtenstein: Ueber die Produkte der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin und Paratoluidin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin erhielt Köttnitz [1]) eine Verbindung $C_{10}H_9N$, welche er als Phenylpyrrol erklärt, correspondirend dem von Lubavin [2]) durch Behandlung von Pyrrolkalium mit Jodäthyl, sowie von Bell durch trockne Destillation von schleimsaurem Aethylamin, erhaltenen Aethylpyrrol.

Zu gleicher Zeit erhielt er eine Verbindung bei der gleichen Operation, welche er jedoch nicht im reinen Zustande erhalten konnte und für welche er die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ vermuthet. Es ist mir gelungen beide Verbindungen durch Behandlung mit Steinkohlenbenzin zu trennen und haben die Analysen der in Benzin unlöslichen Substanz die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ ergeben, während der in Benzin lösliche Theil des Destillats sich als Phenylpyrrol ergeben hat.

Unterwirft man scheimsaures Paratoluidin der trocknen Destillation, so erhält man ebenfalls 2 Verbindungen, von denen Köttnitz aber auch nur die eine näher untersucht hat.

Es tritt hier in weitaus grösserem Masse die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ hervor, welche der als Verunreinigung von Phenylpyrrol auftretenden Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ analog zu sein scheint. Durch gleiche Behandlung dieses Destillates mit Steinkohlenbenzin konnte ich noch eine andere Verbindung daraus isoliren, der die Formel $C_{11}H_{11}N$ zukommt und welche dem Phenylpyrrol, $C_{10}C_9N$, entspricht.

Altmann [3]) erhielt bei der trocknen Destillation der Anilin- und Toluidinsalze der isomeren Zuckersäure identische Verbindungen und

---

[1]) Ueber einige Schleimsäurederivate, Inauguraldissertation, Leipzig 1872.
[2]) Lubavin, diese Berichte II, 99.
[3]) Beitrag zur Kenntniss der Zuckersäure, Inauguraldissertation, Neisse 1874.

hat besonders die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ untersucht und besonders die Einwirkung von Oxydationsmitteln studirt.

Es ist ihm jedoch nicht gelungen, weder durch Salpetersäure noch durch Chromsäuregemisch wohlcharakterisirte Verbindungen zu erhalten.

Zunächst kann ich seine Beobachtungen dahin erweitern, dass rothe rauchende Salpetersäure auf alle diese Verbindungen äusserst heftig einwirkt und dass die ganze Masse beim längeren Kochen zu Oxalsäure oxydirt wird.

Man erhält letztere ausserordentlich schön krystallisirt, wenn man nach halbstündigem Kochen die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, von etwaigen Ausscheidungen abfiltrirt und mit dem doppelten Volumen Alkohol zusammen eindampft. Die Elementaranalyse der auf diese Weise erhaltenen Krystalle, sowie eine Analyse eines Kalksalzes bestätigten meine Ansicht, dass Oxalsäure vorliege.

Was nun die Einwirkung eines Chromsäuregemisches auf die, von allen diesen Verbindungen am leichtesten zu erhaltende, $C_{18}H_{18}N_2$ betrifft, so bin ich darüber noch zu keinem Abschluss gelangt. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir scheinbar endlich gelungen einen Weg zu finden, um das Hauptreaktionsprodukt zu isoliren. Die Oxydation nahm ich in der Weise vor, dass eine Benzinlösung besagter Verbindung mit Chromsäuregemisch tagelang in Berührung gelassen und die Einwirkung durch lebhaftes Schütteln und Erwärmen unterstützt wurde. Die Benzinlösung wurde nach einiger Zeit abgehoben und wieder mit frischer Chromsäurelösung behandelt und dieses Verfahren so lange fortsetzt, bis letztere keine Farbenveränderung mehr erlitt. Dampft man nun die abgehobene Benzinlösung zur Trockne, so kann man einen sehr schönen, weissen, krystallinischen Körper in der Weise erhalten, dass man die erhaltenen Krystalle, welche mehr oder weniger gefärbt erscheinen, in einer kleinen Retorte mit Wasserdämpfen sublimirt. Das so erhaltene Sublimat, welches in Wasser unlöslich ist, wird nochmals aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Die Analyse dieser Verbindung ist noch nicht ausgeführt, ich werde seiner Zeit davon Mittheilung machen.

Aethylchlorid erzeugt aus der Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ nur braune, unerquickliche Harze, die nicht zur Untersuchung geeignet waren.

Wohl aber erhält man ein Acetylsubstitutionsprodukt aus der Verbindung $C_{11}H_{11}N$, welche ich vorläufig als Benzylpyrrol bezeichnen will, wenn man dieselbe mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 50° erhitzt, die erhaltene, braune Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und kocht. Es scheidet sich dann die Flüssigkeit in eine harzige Substanz und eine klare, strohgelbe Lösung, welche nach dem Abfiltriren kleine, ebensolche Blättchen ausschied. Die Analyse führte

zu der Formel $C_{19}H_{19}N$, welche wohl als Tetraäthylbenzylpyrrol $C_4(CH_3CO)_4NC_7H_7$ zu erklären ist.

Wesentlich unterschieden ist diese Verbindung von der, welche Schiff [1]) aus Acetanhydrid und Pyrrol erhielt, in diesem Falle ist das Acetylradical an Stelle des Imidwasserstoffs getreten; er erhielt die Verbindung $C_4H_4N(CH_3CO)$.

Benzylpyrrol und die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ zeigen in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Reagentien auffallende Unterschiede, so liefert Benzylpyrrol mit Brom kein Reaktionsprodukt, während die andere Verbindung ein solches liefert, welches sich auszeichnet durch sein bedeutendes Krystallisationsvermögen, hohen Bromgehalt und die verhältnissmässige Schwierigkeit Brom wieder gegen andere Radicale auszutauschen.

Ferner liefert Benzylpyrrol eine Verbindung mit Quecksilberchlorid von der Formel $2(C_4H_4NC_7H_7)HgCl_2$, während $C_{18}H_{18}N_2$ sich nicht damit verbindet.

Mit Brom liefert die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$, wie schon erwähnt, ein schönes Substitutionsprodukt.

Behandelt man eine Bezinlösung von Dibenzylpyrrol mit Brom, so wird letzteres unter heftiger Reaktion aufgenommen, Bromwasserstoffdämpfe entweichen in grosser Menge und die Lösung entfärbt sich. (Reine frisch dargestellte Mengen dieser Verbindung sind zwar farblos, färben sich aber ausserordentlich rasch braunroth an der Luft, ohne sich sonst wesentlich zu ändern.)

Man filtrirt dann die Lösung von dem sich ausscheidenden schwarzen Körper und dampft zur Krystallisation; den unlöslichen Theil behandelt man mit verdünntem Alkohol, wodurch man zunächst noch eine beträchtliche Menge der bromirten Substanz erhält, welche in diesem Lösungsmittel unlöslich ist.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man die bromirte Verbindung in triklinen, säulenförmigen Krystallen von ausserordentlich schöner Ausbildung, welche unzersetzt nicht schmelzbar sind. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{18}H_8Br_{10}N_2$.

Diese Verbindung ist der Ausgangspunkt zu einer Reihe anderer Substitutionsprodukte, immerhin wird das Brom verhältnissmässig festgehalten und ist es noch nicht gelungen, dasselbe ganz gegen irgend welches Radical auszutauschen.

Ammoniak vermag es unter keiner Bedingung durch Amid zu ersetzen, selbst wenn man die Lösungen beider Verbindungen im geschlossenen Rohre bis auf 150—180° erhitzt.

Jodäthyl und Natrium hingegen erzeugen ein äthylirtes Produkt. Erhitzt man die ätherische Lösung der fraglichen Verbindung mit Jod-

[1]) Diese Berichte V, 1500.

äthyl und Natrium in ätherischer Lösung am Rückflusskühler, so erhält man prächtig ausgebildete, trikline Krystalle, wenn man die abfiltrirte ätherische Lösung zur freiwilligen Verdunstung hinstellt. Die Analyse ergab, dass 2 Atome Brom gegen Aethyl ausgetauscht worden waren; ich gelangte zu der Formel $C_{18}H_8Br_8(C_2H_5)_2N_2$. Aehnlich wirken Aethylenbromid und Natrium, nur dass dann 2 Bromatome natürlich nur durch eine Aethylengruppe ersetzt werden; ich erhielt $C_{18}H_8Br_8(C_2H_4)N_2$.

In der Hoffnung, eine Sulfosäure durch Behandlung mit primärem Ammoniumsulfit zu erhalten, brachte ich bromirtes Dibenzylpyrrol in alkoholischer Lösung mit diesem Salz zusammen, soweit es die Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanzen erlauben, kochte einen Tag lang am Rückflusskühler und dampfte dann die Lösungen mit den abgeschiedenen Salzen u. s. w. zur Trockne, extrahirte mit absolutem Alkohol und erhielt beim Eindampfen dieses geringe Mengen einer gelben, krystallinischen Substanz. Bei Untersuchung des mit Alkohol extrahirten Rückstandes fand ich, dass derselbe sich nicht vollständig in Wasser löste. Der Rückstand, aus Aether umkrystallisirt, erwies sich mit vorerwähnten, aus der alkoholischen Lösung erhaltenen als identisch. Die Analyse ergab ein ganz auffallendes Resultat: nämlich die Formel $C_{18}H_{12}N_2Br_6S_2O_2$. Da mir kein Analogon dieser Umsetzung bekannt ist und da ich noch mit der Untersuchung dieser Verbindung beschäftigt bin, gebe ich dies Analysenresultat mit aller Reserve.

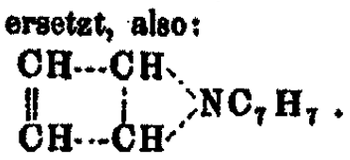
Schliesslich will ich noch ein Nebenprodukt erwähnen, welches ich beim Bromiren von der Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ erhalten habe. Behandelt man den beim Zufügen von Brom zu der Lösung dieser Verbindung sich ausscheidenden schwarzen Rückstand mit 90 procentigem Alkohol und filtrirt die Lösung von dem sich nicht lösenden bromirten Körper, so erhält man beim Eindampfen eine schwarze, harzige, unkrystallinische Masse, welche aber beim Digeriren mit Wasser an dieses einen Körper abgiebt, der sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung als Krystallpulver abscheidet.

Diese Verbindung ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ist unzersetzt nicht schmelzbar, entwickelt mit Kali schwachen Toluidingeruch und besitzt die Formel $C_{15}H_{24}N_2(HBr)_2$.

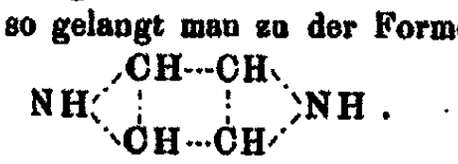
Es muss alles Brom als Bromwasserstoffsäure vorhanden sein, da die Brombestimmung durch Glühen mit Kalk und diejenige durch einfaches Fällen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat gut übereinstimmende Resultate lieferten.

Was nun die Constitution dieser beiden Verbindungen betrifft, so kann wohl über die des Benzylpyrrols kein Zweifel herrschen, es entspricht diese dem gewöhnlichen Pyrrol C_4H_5N, welches nach den

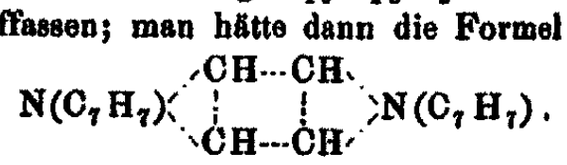
Untersuchungen von Schiff[1]) und Bell[2]) als ein Imidderivat des hypothetischen Tetrols anzusehen ist, der Imidwasserstoff ist durch die Atomgruppe C_7H_7 ersetzt, also:



Denkt man sich durch die Imidgruppe auch an der anderen doppelten Bindungsstelle in gleicher Weise wie im Pyrrol die doppelte Bindung aufgehoben, so gelangt man zu der Formel:



Eine Verbindung dieser Art ist zwar noch nicht dargestellt, wohl aber lässt sich die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ als ein Substitutionsderivat davon auffassen; man hätte dann die Formel



zu schreiben.

Weitere Mittheilungen über die Natur dieser Verbindungen, sowie über die Destillationsprodukte anderer aromatischer Amine behalte ich mir vor.

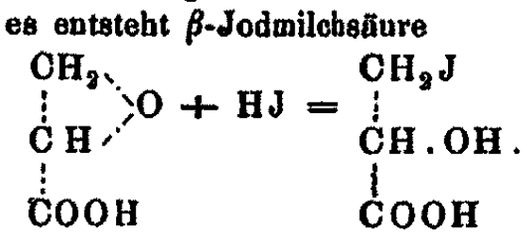
Leipzig, Laboratorium des Hrn. Prof. Knop. April 1881.

---

180. Melikoff: β-Jodmilchsäure.

(Eingegangen am 11. April; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt (diese Berichte XIII, 271. 958), dass Chlor- und Bromwasserstoff sich direkt zur Glycidsäure addiren, indem sich β-Chlor und β-Brommilchsäure bildet. Jodwasserstoff verhält sich genau ebenso; es addirt sich leicht zur Glycidsäure und es entsteht β-Jodmilchsäure



Um diese Reaktion auszuführen, liess ich auf das trockne Kalisalz der Glycidsäure rauchenden Jodwasserstoff einwirken. Die Reaktion geht in diesem Falle ebenso energisch vor sich, wie mit anderen Hologenwasserstoffen; es ist dabei eine beträchliche Wärmeentwicke-

---

[1]) Diese Berichte X, 1500.
[2]) Diese Berichte X, 1861.

lung bemerklich. Der Ueberschuss von Jodwasserstoff wurde abgedampft, die von Jod gefärbte Lösung durch schweflige Säure entfärbt und dann mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich durchsichtige, ziemlich grosse Prismen der β-Jodmilchsäure.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet nach d. F. $C_3H_5JO_3$
C	16.42	16.66 pCt.
H	2.57	2.31 -
J	58.85	58.79 -

Die β-Jodmilchsäure löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 100—101° C. Es ist, glaube ich, bemerkenswerth, dass sich die Schmelzpunkte der Halogenmilchsäure sich um eine bestimmte Grösse, nämlich um 11° C., von einander unterscheiden.

β-Chlormilchsäure	schmilzt	bei	78—79° C.
β-Brommilchsäure	-	-	89—90 -
β-Jodmilchsäure	-	-	100—101 -

Das Calciumsalz der β-Jodmilchsäure, $[(C_4H_4JO_3)_2Ca + 3H_2O]$, habe ich durch Sättigen der freien Säure mit Calciumcarbonat dargestellt. Beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung über Schwefelsäure bleibt es als eine pulvrige Masse, an der man keine krystallinische Struktur bemerken kann.

Die Analyse ergab Folgendes:

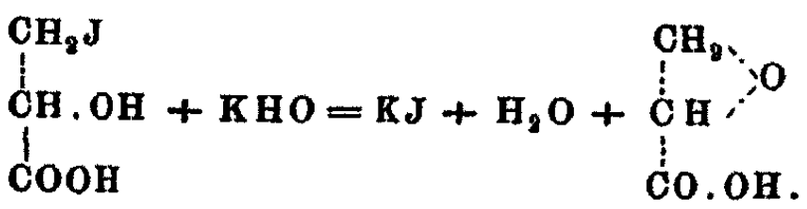
	Gefunden	Berechnet
H_2O	10.4	10.3 pCt.
Ca	7.44	7.59 -

Das Zinksalz, $(C_3H_4JO_3)_2Zn$, wurde ebenso dargestellt; es stellt ein krystallinisches Pulver dar.

	Gefunden	Berechnet
Zn	12.99	13.13 pCt.

Das Silbersalz ist sehr unbeständig. Beim Vermischen der Silbernitratlösung mit der wässrigen Lösung des Calciumsalzes scheidet sich zuerst ein weisser Niederschlag aus, der sich plötzlich zersetzt, indem sich Jodsilber bildet.

Die alkoholische Lösung von Aetzkali wirkt auf β-Jodmilchsäure ebenso wie auf Chlormilchsäuren; es bildet sich Glycidsäure und Jodkalium.



Das bei dieser Reaktion entstehende glycidsaure Kali wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Um die letzten Spuren von Jodkalium zu entfernen, habe ich die freie Glycidsäure und daraus wieder das Kalisalz dargestellt. Dieses Salz erwies sich in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Chlormilchsäure bekommenen identisch. Beim Erhitzen auf freiem Feuer, sowie beim Einwirken von Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid entzündet sich das Salz, einen brenzlichen Geruch verbreitend; beim Auflösen in Wasser absorbirt es Wärme wie Ammoniumnitrat.

Krystallwasser wurde bei 75° C. vertrieben.

	Gefunden	Berechnet
K	28.49	28.88 pCt.
$\frac{1}{2}H_2O$	6.51	6.66 -

Ich benutze diese Gelegenheit, um über zwei Salze der Glycidsäure zu berichten, die in meiner früheren Mittheilung nicht beschrieben sind.

Ammoniumsalz der Glycidsäure, $[C_3H_3(NH_4)O_3]$, wird erhalten durch Sättigen der ätherischen Lösung der freien Säure mit trocknem Ammoniak. Aus Aether scheidet sich das Salz zuerst als eine klebrige, harzartige Masse, krystallisirt aber über Schwefelsäure bald in Prismen. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, mit schwachen Basen entwickeln sie Ammoniak, wodurch sie sich von Isoserin unterscheiden.

	Gefunden	Berechnet
C	34.14	34.28 pCt.
H	6.84	6.66 -
N	13.03	13.33 -

Das Zinksalz, $(C_3H_3O_3)_2Zn + H_2O$, wurde durch Sättigen der freien Säure mit Zinkcarbonat erhalten. Aus der wässrigen Lösung schlägt Aetheralkohol das Salz als eine klebrige Masse nieder, die beim Trocknen pulverig wird. Das Krystallwasser entweicht bei 100° C.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.01	7.00 pCt.
C	28.67	28.79 -
H	3.34	3.11 -
Zn	24.97	25.29 -

---

181. Ludwig Roser: Synthese von Ketonsäuren.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. April.)

Claisen hat die Benzoylcarbonsäure aus Benzoylcyanid mittelst Verseifung [1]) und aus Phenylquecksilber [2]) mit Chloroxalsäureäthyläther erhalten. Ich suchte dieselbe Säure darzustellen, indem ich Chloroxalsäureäther auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink einwirken liess. Statt des Chloroxalsäureäthyläthers wandte ich den Amyläther an, da derselbe sich leicht in grösserer Menge darstellen lässt. Oxalsäureamyläther wurde leicht durch Destilliren von entwässerter Oxalsäure mit Gährungsamylalkohol erhalten, derselbe wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte; das gebildete Amylchlorid und Phosphoroxychlorid wurde abdestillirt. Der Chloroxalsäureamyläther hinterblieb als ein durch zufällige Verunreinigung braungefärbtes, an feuchter Luft rauchendes Liquidum, das sich beim Destilliren zum Theil zersetzte und durch Wasser in Salzsäure, Oxalsäure und Amylalkohol zerlegt wurde.

Beim Erwärmen von Chloroxalsäureamyläther mit überschüssigem Benzol und etwas Aluminiumchlorid entwickelte sich viel Salzsäure; die Reaktion musste nach 3 Stunden unterbrochen werden, da sonst nur in Aether unlösliche Condensationsprodukte gebildet wurden. Es wurde zuerst das Aluminiumchlorid mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, dann das restirende Oel mit alkoholischem Kali gekocht, der Alkohol verdampft, mit Wasser aufgenommen, die alkalische Flüssigkeit mit Aether gewaschen und Salzsäure zugesetzt. Die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidenden Oeltröpfchen wurden durch Ausschütteln mit Aether entfernt; der Aether hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, das nach 24 Stunden erstarrt war. Es konnte nach mehrmaligem Wiederholen der Reaktion noch nicht eine zur Analyse genügende Menge der Säure erhalten werden, indessen lässt die violettrothe Färbung [3]), die eine Spur der Säure, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Benzol nach kurzem Stehen gab, auf die Identität mit Claisen's Benzoylcarbonsäure schliessen.

Aus Toluol und Naphtalin konnten mit Chloroxalsäureamyläther und Aluminiumchlorid oder Chlorzink Säuren erhalten werden, die ganz dieselbe Farbenreaktion zeigten. Diphenyl gab eine Säure, die mit Schwefelsäure und Benzol schön smaragdgrüne Färbung ergab.

Auch mit Nitroderivaten wurde die Einwirkung von Chloroxalsäureamyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink

---

[1]) Claisen, diese Berichte X, 844, 1663.
[2]) Claisen und Morley, diese Berichte XI, 1595.
[3]) Claisen, diese Berichte XII, 1505.

versucht. So lieferte Orthonitrotoluol eine unbeständige Säure; dieselbe wurde auf dem beim Benzol oben beschriebenen Wege aus dem Reaktionsprodukte eliminirt, sie konnte durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in farblosen Krystallen des rhombischen Systems vom Schmelzpunkte 101—103° erhalten werden; leider hatte sich die Substanz nach achttägigem Liegen im Exsiccator zu einer dicklichen, mit Blasen durchsetzten Flüssigkeit zersetzt. Diese Säure gab mit Schwefelsäure und Benzol keine Farbenreaktion. Ihr Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Aus Nitrobenzol und Paranitrotoluol konnten bis jetzt keine Säuren erhalten werden, dieselben scheinen zu unbeständig zu sein.

Die weitere Untersuchung der angeführten Säuren, sowie die Einwirkung von Chloroxalsäureäther auf andere Kohlenwasserstoffe der aromatischen und der Fettreihe und deren Derivate möchte ich mir vorbehalten.

Marburg, Universitätslaboratorium, den 12. April 1881.

---

182. P. G. Silber: Ueber die durch Einwirken von Soda auf Kaolin entstehenden Natriumaluminiumsilicatverbindungen.

(Eingegangen am 12. April.)

Die beim Einwirken von Soda auf Kaolin entstehenden Natriumaluminiumsilicatverbindungen sind schon vor langer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Reinh. Hoffmann[1]) bestätigte die schon von Gmelin gefundene Thatsache, dass man bei Behandlung des Kaolins mit kohlensaurem Natrium im Stande ist, ein Silicat von der Zusammensetzung des Nephelins zu erhalten. Reinh. Hoffmann fasst diese Verbindung bekanntlich als Grundsilicat der Ultramarine der sogenannten kieselarmen Reihe auf.

Seit einiger Zeit schon mit der Untersuchung der beim Schmelzen von Kaolin mit Soda entstehenden Silicatverbindungen beschäftigt, theile ich in Kürze die von mir erhaltenen Resultate mit. Wenngleich ich die Untersuchung auf dem angeregten Gebiet noch nicht für ganz abgeschlossen ansehe, so glaube ich doch, dass das bisher von mir erhaltene Material nicht ohne Interesse für die Theorie der Constitution der Ultramarinverbindungen sein dürfte.

Die Zusammensetzung des lufttrockenen Kaolins drückt sich bekanntlich durch folgende Formel aus: $Si_2Al_2H_4O_9$. Durch Einwirken von kohlensaurem Natrium auf diesen Körper lässt die Theorie nun zunächst zwei Reihen von Silicaten voraussehen, welche durch ihren

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 5.

Gehalt an Natrium sich von einander unterscheiden würden: von diesen Verbindungen würde die eine gleiche procentische Zusammensetzung mit dem natürlichen Nephelin haben, die andere die Gruppe Na_2O mehr enthalten.

Die Darstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung des Nephelin gelingt nun leicht, wenn man ein inniges Gemisch von Kaolin und Soda (1 Molekül : 1 Molekül) längere Zeit einer Temperatur *aussetzt, wie sie etwa in den Ultramarinöfen herrscht.* Wasser ist im Stande, aus dem entstandenen, nicht im Geringsten gesinterten Produkt nur Spuren von löslichen Salzen auszuziehen. Salzsäure bewirkt, ohne dass eine Gasentwickelung bemerkbar wäre, sofort Gallertbildung. Die mit Wasser behandelte Masse giebt nach dem Trocknen bei der Analyse Zahlen, die gut auf die Formel $Si_2Al_2Na_2O_8$ stimmen. (Gef.: Si 19.88, Al 18.60, Na 15.76 pCt.)

Der Gehalt eines solchen Produkts an durch Salzsäure nicht zersetzbaren Antheilen ist minimal, wenn die Soda in obigem Verhältniss angewandt wurde: wendet man weniger Soda an, so nimmt der durch Salzsäure nicht zersetzbare Theil zu, während der zersetzbare Theil wieder genau die Zusammensetzung des Nephelins zeigt.

Bei dem Umstande, dass Gemische von Kaolin mit dem doppelten Verhältniss von Soda schon etwas zum Sintern geneigt sind, war vorauszusehen, dass die Isolirung einer natriumreicheren Silicatverbindung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden sein würde. Dennoch gelang mir, bei loser Füllung der Mischung in den oberen Theilen des Tiegelinhalts eine lockere Masse zu erhalten, die an Wasser neben etwas Soda sehr geringe Mengen von kieselsaurem Natron abgab. Auf Zusatz von Salzsäure erfolgte unter schwacher Kohlensäureentwickelung sofort Gallertbildung und vollständige Zersetzung. Nachdem dieses Produkt mit warmem Wasser lange Zeit behandelt worden war, konnten bei der Analyse Zahlen erhalten werden, die *mit der Formel* $Si_2Al_2Na_4O_9$ *leidlich in Einklang zu* bringen waren (gef.: Si 16.07, Al 16.95, Na 24.73 pCt.). Der untere Theil des untersuchten Tiegelinhalts stellte eine Schmelze dar, die sich durch ihren durch Wasser ausziehbaren, relativ hohen Gehalt an kieselsaurem Natrium auszeichnete.

Bei Einwirkung von mehr als zwei Molekülen Soda auf Kaolin entstehen geschmolzene Massen von lichtgrüner Farbe, welche zur Untersuchung wenig einladend erscheinen und deshalb nicht weiter bearbeitet wurden.

Aus Obenstehendem erhellt, dass man bei Einwirkung von Soda auf Kaolin im Stande ist, zwei der Theorie nach denkbare Natriumaluminiumsilicatverbindungen zu erhalten.

Verschiedene Gründe bestimmten mich anzunehmen, dass zunächst die Formel $Si_2Al_2Na_2O_8$ wohl die procentische Zusammensetzung,

nicht aber die Molekulargrösse der Verbindung ausdrücke. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, habe ich das Verhalten der beiden Silicatverbindungen zu einigen Reagentien weiter untersucht.

Verhalten der beim Behandeln von Soda mit Kaolin entstehenden natriumärmeren Verbindung gegen Chlorwasserstoffgas bei höherer Temperatur und gegen Silbernitratlösung.

Die bei Einwirkung von Salzsäuregas auf das in Rede stehende Silicat obwaltenden Versuchsbedingungen waren folgende: Ueber das in einem Schiffchen in einem Verbrennungsrohr befindliche, fein ausgebreitete Silicat strich bei einer Temperatur von 150° während mehrerer Stunden ein lebhafter, völlig getrockneter Strom von Chlorwasserstoffgas. Nach jedesmaliger Beendigung der Operation wurde das Gas durch einen völlig trocknen Luftstrom verdrängt, und nachdem das Silicat in demselben erkaltet war, wurde es mit schwach ammoniakalischem Wasser behufs Entfernung des entstandenen Chlornatrium behandelt. Nachdem die Masse wieder getrocknet worden war und obige Operationen noch Tage lang wiederholt worden waren, gelang es mir schliesslich, zu einem Punkt zu gelangen, wo die Einwirkung des Gases auf das Silicat gänzlich aufhörte. Nach der darauf folgenden Analyse (gef.: Si 20.7, Al 18.80, Na 11.48) bin ich zum Schluss berechtigt, dass $\frac{1}{3}$ des im Silicat ursprünglich vorhandenen Natrium durch Chlorwasserstoff leicht entfernt werden kann, die andern $\frac{2}{3}$ des Natrium einer ferneren Einwirkung der Säure hartnäckig Widerstand leisten.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte ich bei der Einwirkung von Silberlösung auf das betreffende Silicat.

Concentrirte Silberlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder auch beim Kochen in offenen Gefässen nur wenig auf das Silicat ein: anders bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr. Eine bestimmte Menge des Silicats wurde mit einer stark concentrirten überschüssigen Silberlösung von bekanntem Gehalt im Rohr während circa 30 Stunden auf 150° erhitzt. Das erhaltene, hellgraue Pulver, das durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und bis zum Aufhören der Silberreaktion ausgewaschen worden war, wurde durch Schlämmen in 3 Fraktionen zerlegt. In dem von dem Reaktionsprodukt erhaltenen Filtrat wurde das Silber bestimmt. Aus der Menge des so erhaltenen Silbers einerseits, andererseits aus der Analyse der erwähnten 3 Fraktionen (Fraktion 1 gef.: Si 16.77, Al 15.71, Na 9.38, Ag 20.51 pCt.), die unter sich fast gleiche Zusammensetzung besassen, ergab sich, dass die Einwirkung der Silberlösung auf das Silicat folgender Formel gemäss stattgefunden hatte:

$$3\,(Si_2\,Al_2\,Na_2O_8) + 2\,AgNO_3 = Si_6\,Al_6\,Na_4\,Ag_2\,O_{24} + 2\,NaNO_3.$$

Es schien mir ferner von Interesse, das Verhalten dieses Silbersubstitutionsprodukts gegen Chlornatrium kennen zu lernen. Sowohl durch längeres Kochen desselben mit überschüssiger concentrirter Kochsalzlösung in offenen Gefässen, als auch durch Erhitzen im Rohr bis 130° gelang es mir in beiden Fällen, etwas mehr als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Silbers in der Form von Chlorsilber zu entfernen. Die Zahlen der Analyse des Reaktionsprodukts (gef.: Si 18.38, Al 16.86, Na 14.23, Ag 8.84) deuten auf eine tiefergehende molekulare Zersetzung.

Die von mir gehegte Voraussetzung, dass das bei Einwirkung von 1 Molekül Soda auf 1 Molekül Kaolin entstehende Natriumaluminiumsilicat von der procentischen Zusammensetzung des Nephelins nicht in seinem molekularen Verhältniss der bisher angenommenen Formel $Si_2Al_2Na_2O_8$ entspricht, finde ich durch oben angeführte Thatsachen bekräftigt. Als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung der in Rede stehenden Verbindung würde die Formel $3(Si_2Al_2Na_2O_8)$ gelten müssen. — Es wäre in geologischer Hinsicht nicht uninteressant zu erfahren, ob der natürliche Nephelin ein dem künstlich darstellbaren gleiches Verhalten obigen Reagentien gegenüber besässe.

Verhalten der natriumreicheren Aluminiumsilicatverbindung gegen Salzsäuregas bei höherer Temperatur und gegen Silbernitratlösung.

Die Versuchsbedingungen, die bei Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf das natriumreichere Silicat Statt hatten, waren genau dieselben, wie oben erwähnt. Das erhaltene Endprodukt gab bei der Analyse Zahlen (gef.: Si 19.01, Al 22.33, Na 9.30 pCt.), aus denen man schlissen konnte, dass $\frac{1}{4}$ des ursprünglich vorhandenen Natriums einer weiteren Einwirkung des Gases Widerstand leistet, während $\frac{3}{4}$ leicht entfernt werden können.

Ich habe weiter versucht, die aus beiden, sowohl dem natriumärmeren als auch dem natriumreicheren Silicat durch Behandlung mit Salzsäuregas so erhaltenen Produkte mit Silberlösung zu behandeln, allein nach kurzem Kochen schon fand immer eine bedeutende Reduktion der Silberlösung statt, so dass bei der geringen mir zur Verfügung stehenden Menge an eine wirksame Trennung des metallischen Silbers vom Silicat nicht zu denken war und ich von einer weiteren Verfolgung des stattfindenden Vorgangs Abstand nehmen musste.

Ein beachtenswerthes Verhalten zeigt die in Rede stehende natriumreichere Silicatverbindung gegen Silberlösung. Schon beim Kochen des Silicats mit einer concentrirten überschüssigen Silberlösung in offenen Gefässen gelingt es nach einiger Zeit einen grossen Theil des vorhandenen Natriums durch Silber zu substituiren. Schneller und vollständiger verläuft dagegen die Reaktion, wenn man unter

Druck arbeitet. Eine concentrirte überschüssige Silberlösung von bekanntem Gehalt wurde mit einer bestimmten Menge des Silicats im Rohr während einiger Stunden auf 130° erhitzt. In der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wurde die nach der Reaktion noch gebliebene Silbermenge bestimmt. Die Differenz zwischen letzterer und der ursprünglich angewandten entsprach in ihrer Menge einem fast völligen Ersatz des im Silicat vorhandenen Natriums durch Silber. Die erhaltene Silberaluminiumsilicatverbindung wurde behufs weiterer Reinigung so lange mit ammoniakalischem Wasser behandelt, bis die Auszüge keine Spur von Silber mehr erkennen liessen. Der so gereinigte Körper, ein schweres, schön canariengelbes, dem Hermann-schen Silberultramarin im Aeussern gleichendes Pulver darstellend, gab bei der Analyse Zahlen (gef.: Si 8.09, Al 9.09, Ag 59.34 pCt.), die auf die Formel $Si_2 Al_2 Ag_4 O_9$ leidlich stimmten. (Einen geringen, 0.7 pCt. betragenden Gehalt an Natrium bin ich geneigt, auf eine nicht ganz vollständige Einwirkung der Silberlösung zu schieben.)

In derselben Weise, wie oben gelegentlich der Silbernatrium-aluminiumsilicatverbindung erwähnt, habe ich auch diesen Körper wieder mit Chlornatriumlösung behandelt. Die Menge des durch Ammoniaklösung aus den betreffenden Reaktionsprodukten ausziehbaren Chlorsilbes nahm, je länger gekocht wurde, um so mehr zu, ohne dass sie jedoch jemals einem bestimmten atomistischen Verhältniss entsprochen hätte. Als nach tagelang so fortgesetztem Kochen am aufstehenden Kühler das Reaktionsprodukt eine lichtgraue, homogene Masse darstellte, gelang es mir, sämmtliches in der ursprünglichen Silbersilicatverbindung vorhanden gewesene Silber in der Form von Chlorsilber durch verdünnte Ammoniaklösung auszuziehen. Der bleibende Rückstand liess jedoch gemäss der Analyse auf eine tiefgehende Zersetzung schliessen.

Das Verhalten der von mir dargestellten natriumreicheren Aluminiumsilicatverbindung gegen obige Reagentien würde mit der Formel $Si_3 Al_3 Na_4 O_9$ in Einklang zu bringen sein, dennoch bin ich geneigt, und zwar auch in Rücksicht auf das Verhalten der natriumärmeren Verbindung (Nephelin), auch ihr die dreifache Molekulargrösse zuzuschreiben.

Von den bisher für die Ultramarine der sogenannten kieselarmen Reihe aufgestellten Formeln liegt keine der für den Nephelin bewiesenen trimolekularen Zusammensetzung Rechnung.

Ich halte die vorliegende Untersuchung noch nicht für ganz abgeschlossen, und da ich jetzt erst in aufbauender Weise zu den Ultramarinverbindungen zu gelangen gedenke, so vermeide ich für heute noch absichtlich mich über das naheliegende Thema der Constitution der Ultramarinverbindungen zu äussern.

In gleicher Weise, wie oben dargelegt, habe ich Kaolin unter Zusatz von Kieselerde, in Verhältnissen, wie man sie bei der Darstellung der kieselreichen Ultramarine anwendet, mit wechselnden Mengen von Soda behandelt.

Die Versuchsbedingungen, hier wie oben, waren namentlich, was Höhe und Dauer des Glühens anbetrifft, denen des Ultramarinbrennens möglichst angepasst. Die Proben wurden sämmtlich in grösserem Massstabe dargestellt und öfter wiederholt. Es gelang mir so bei Anwendung von etwas weniger als 1 Molekül Soda zu dem berechneten Gemisch von Kaolin und Kieselerde einige Male ein Silicat zu erhalten, das im salzsäurelöslichen Theil mit der Formel $Si_3Al_2Na_2O_{10}$ (gef.: Si 23.7, Al 15.8, Na 14.2 pCt.) gut übereinstimmende Zahlen gab.

Die Darstellung einer solchen kieselreicheren Verbindung, die zum natürlichen Natrolith in näherer Beziehung stehen würde, scheint nach meinen bisherigen Erfahrungen aber nicht mit der gleichen Leichtigkeit von Statten zu gehen, wie die Bildung der Verbindung aus Kaolin und Soda ohne Kieselerdezusatz (Nephelin).

Die auf Zugabe von etwas mehr als 1 Molekül Soda zum Gemenge von Kaolin und Kieselerde entstehenden Produkte sind schon stark zum Sintern geneigt, eine relativ bedeutende Menge von kieselsaurem Natrium lässt sich immer aus den Glühprodukten durch Wasser ausziehen.

Es ist mir bisher noch nicht gelungen, aus dem beim Glühen einer Mischung von Kaolin und Kieselerde (1 Molekül : 1 Molekül) unter Zusatz von 2 Molekülen Soda entstandenem Produkt eine entsprechende natriumreichere Verbindung zu erhalten.

Diese und andere Beobachtungen deuten darauf hin, dass diese Verbindungen, wenn sie entstehen, leicht unter Abgabe von SiO_2 an Na_2O in die Verbindungsverhältnisse des Nephelin zurückfallen.

Marienberg, Blaufarbenwerk, im März 1881.

---

183. Ferd. Tiemann und W. Will: Ueber das Hesperidin, ein Glucosid der Aurantiaceen, und seine Spaltungsproducte.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLIV; vorgetragen in der Sitzung vom 14. März von Hrn. Tiemann.)

In der Pflanzenfamilie der Aurantiaceen findet sich ein Glucosid, welches durch eine bemerkenswerthe Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und durch bestimmte Farbenreactionen ausgezeichnet ist. Dasselbe wird nur von alkalischen Flüssigkeiten leicht aufgenommen und aus seinen alkalischen Lösungen selbst durch

schwache Säuren, z. B. Kohlensäure, wiedergefällt. Aus der Litteratur lässt sich mit Bestimmtheit nur ersehen, dass das im Vorstehenden kurz charakterisirte Glucosid bereits von Sachs[1]) und von Pfeffer[2]) isolirt worden ist. Eine eingehendere chemische Untersuchung desselben hat E. Hoffmann[3]) im Laboratorium des Professors A. Hilger in Erlangen ausgeführt. Auch E. Paternò und G. Briosi[4]) haben sich mit dem Studium des nämlichen Glucosids beschäftigt, aber ihre Arbeit nach dem Erscheinen der Hoffmann'schen Publicationen, wie es scheint, nicht fortgesetzt. Alle diese Forscher bezeichnen das nach einer bestimmten, von Pfeffer angegebenen Methode isolirte Glucosid als Hesperidin, welchen Namen auch wir beibehalten. Wir unterlassen jedoch nicht, dabei besonders darauf aufmerksam zu machen, dass den gleichen Namen auch krystallisirte Präparate erhalten haben, welche unter abweichenden Bedingungen von einer grösseren Anzahl von Forschern[5]) aus verschiedenen Pflanzenarten der Familie der Aurantiaceen und aus verschiedenen Theilen dieser Pflanzen (aus Blättern, Blüthen, Früchten etc.) dargestellt worden sind und welche den beschriebenen Eigenschaften nach sowohl von einander als von dem von uns untersuchten Hesperidin abweichen. Aus den angeführten Litteraturangaben, sowie aus den von uns angestellten Versuchen geht unzweideutig hervor, dass die erwähnten Präparate zum grossen Theil Gemische verschiedener chemischer Verbindungen gewesen sind, von denen einige wahrscheinlich wechselnde Mengen von Hesperidin enthalten haben; es erhellt daraus aber auch, dass in einzelnen, wenn nicht in allen Aurantiaceen in bestimmten Entwickelungsstadien neben oder an Stelle von Hesperidin noch ein anderes in Alkohol und Wasser leichter lösliches Glucosid auftritt, welches zu dem Hesperidin allem Anschein nach in naher Beziehung steht.

---

[1]) Sachs, Lehrbuch der Botanik 1874, S. 65.

[2]) Botanische Zeitung 1874, 481.

[3]) Sitzungsberichte der physikalisch medicinischen Societät zu Erlangen 1876, Heft VIII, 67. — A. Hilger, diese Berichte IX, 26 und E. Hoffmann, diese Berichte IX, 685.

[4]) Diese Berichte IX, 250.

[5]) Lebreton, Journal de Pharmacie et des sciences accessoires 1828, XIV, 377. — Repertorium f. Pharmacie 1829, XXXI, 261. — Brandes, Archiv des Apotheker-Vereins XXVII, 1 R., 187. — Widtmann, Repert. f. Pharmacie 1829, XXXII, 207. — Jonas, Archiv f. Pharmacie 1847, XXVII, 186. — Lepage, Journ. Chim. méd. XVII, 588. — Landerer, Repertor. f. Pharmacie LII, 215. — De Vry, Jahresber. f. Pharmakognosie 1866, 182. — Riker, Jahresber. f. pr. Pharmacie XIV, 827. — Ohme, Archiv Pharm. LIII, 287. — Wiggers, Archiv d. Apotheker-Vereins XXVII, 187. — C. Blas, Murrayin, Zeitschrift f. Chemie 1869, 816. — Bullet. de l'Acad. Royale Belgique (2) XXVI, 308. — Dehn, Zeitschrift f. Chemie 1866, 108. — E. Hoffmann, diese Berichte IX, 690. — Bernay, Limonin, Repertor. f. Pharmacie LXXI, 306. — K. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. LI, 388.

Wir werden hierauf am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen und theilen zunächst die Versuche mit, durch welche die chemische Natur des Hesperidins aufgeklärt worden ist.

Bereits E. Hoffmann[1]) hat nachgewiesen, dass diese Verbindung in Traubenzucker und ein krystallisirtes Spaltungsproduct, welches den Namen Hesperetin erhalten hat, zu zerlegen ist. Derselbe hat ferner gezeigt, dass aus dem Hesperetin Phloroglucin und eine Säure, welche bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure liefert, gewonnen werden können. Hr. E. Hoffmann hat die Güte gehabt, uns das von ihm bereitete Material für unsere Versuche zur Verfügung zu stellen; sein vorzeitiges Dahinscheiden hat ihn selbst leider verhindert, sich an den Arbeiten über Hesperidin weiter zu betheiligen. Unter diesen Umständen halten wir es für eine Ehrenpflicht, die von dem liebenswürdigen und strebsamen Manne begonnene, unter Aufwand von viel Kraft und Zeit geschickt weiter geführte Untersuchung zu einem klaren Abschluss zu bringen.

Wir haben die Hoffmann'schen Versuche wiederholt und die angeführten Resultate derselben bestätigt gefunden. Um ein anschauliches Bild von der chemischen Natur des Hesperidins geben zu können und um Gelegenheit zu haben, neu gemachte Beobachtungen an geeigneter Stelle einzufügen, glauben wir, auch die zur Controle angestellten Versuche beschreiben zu sollen.

Darstellung und Eigenschaften des Hesperidins.
$C_{22}H_{26}O_{12}$.

Das Hesperidin, welches von Pfeffer[2]) mit Bestimmtheit in den Früchten von *Citrus vulgaris* Risso und *Citrus medica L.* (*Citrus Limonum* Risso) nachgewiesen ist, welches A. Tschirch bei einer auf unsere Veranlassung vorgenommenen Prüfung in den Früchten, sowie zum Theil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium* Risso, *Citrus vulgaris* Risso var. *Curassaviensis*, *Citrus chinensis*, *Citrus longifolia* und *Citrus Mandarin.* aufgefunden hat und welches demnach ein in der Familie der Aurantiaceen weit verbreitetes Glucosid ist, lässt sich, wie bereits E. Hoffmann[3]) gezeigt hat, am leichtesten und in grösster Menge aus den officinellen, getrockneten, unreifen Pomeranzen (*Fructus aurantii immaturi*) gewinnen. Zu dem Ende werden die gröblich zerstossenen Pomeranzen solange mit grossen Mengen von Wasser ausgelaugt, als in den wässerigen Auszügen durch Bleiacetat noch eine Fällung hervorgerufen wird. Man erschöpft den Rückstand darauf mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Al-

---

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.
[3]) loc. cit.

kohol und Wasser, dem man 1—2 pCt. seines Gewichtes an Natriumhydrat hinzugefügt hat. Die Extraction ist beendigt, wenn die verdünnte alkoholische Natronlauge sich nicht mehr färbt. Man kann sie beschleunigen, indem man die stark aufgequollene Masse wiederholt durch scharfes Abpressen von der aufgesogenen Lösung befreit. Aus den alkoholischen Auszügen wird durch verdünnte Mineralsäuren rohes Hesperidin gefällt. Die letzteren Auszüge liefern ein reineres, weniger gefärbtes Product als die ersteren. Behufs weiterer Reinigung wird das rohe Hesperidin mit nicht zu kleinen Mengen 90procentigen Alkohols ausgekocht, wobei färbende Verunreinigungen neben geringen Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die so behandelte, nunmehr fast farblose Masse wird in stark verdünnter Alkalilauge, der man eine kleine Menge Alkohol hinzugesetzt hat, bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und aus dieser Lösung durch Einleiten eines sehr langsamen Stromes von Kohlensäure wieder gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag besteht aus reinem Hesperidin. Man kann sich durch Glühen einer Probe auf Platinblech leicht überzeugen, dass dasselbe völlig frei von Alkali und anderen glühbeständigen Beimengungen ist.

Das reine Hesperidin ist eine weisse, geruch- und geschmacklose Masse, welche aus mikroskopischen, feinen Nadeln besteht. Es ist unlöslich in Aether und nahezu unlöslich in Wasser; auch Alkohol nimmt davon nur sehr geringe Mengen auf. Durch vorsichtiges Abdestilliren sehr grosser Quantitäten einer alkoholischen Abkochung des Hesperidins lässt sich dasselbe in etwas grösseren Krystallnadeln gewinnen; eine weitere Reinigung der Verbindung wird jedoch auf diesem Wege nicht erzielt. Auch aus siedendem Eisessig lässt sich das Hesperidin umkrystallisiren. Dieses Verfahren ist deshalb zur Reinigung des Glucosids nicht zu empfehlen, weil darauf Eisessig, wie auch schwächere Essigsäure bei längerer Berührung und höherer Temperatur zersetzend einwirken.

Das reine Hesperidin schmilzt unter Zersetzung bei 251°; es ist eine ungemein hygroskopische Substanz. Dieselbe verträgt längeres Trocknen bei Temperaturen bis zu 200°, ohne verändert zu werden; bereits im Wasserbade lässt sich jedoch die anhaftende Feuchtigkeit verjagen, wenn man das Erhitzen genügend lange fortsetzt.

Die unter verschiedenen Bedingungen, im geschlossenen und offenen Rohre, nach der gewöhnlichen Liebig'schen Kupferoxyd-Methode und nach der Kopfer'schen Platinasbest-Methode, ausgeführten Elementaranalysen der bei Temperaturen von 100—180° bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz haben die nachstehenden Ergebnisse geliefert:

	Theorie		Versuch Getrocknet bei				
			I	II	III	IV	V
			100°	120°	150°	160°	180°
C_{22}	264	54.77	54.25	54.43	54.55	54.70	54.18
H_{26}	26	5.39	5.96	5.88	5.77	5.57	5.73
O_{12}	192	39.84	—	—	—	—	—
	482	100.00					

Wir stellen den analytischen Resultaten ausser den soeben angeführten Werthen, die sich aus der bereits von E. Hoffmann aufgestellten Formel $C_{22}H_{26}O_{12}$ ergeben, auch diejenigen Zahlen gegenüber, welche die Formel $C_{22}H_{24}O_{11}$ verlangt, weil nach den im Folgenden beschriebenen Zersetzungen des Hesperidins auch diese Formel in Frage kommt.

		Theorie
C_{22}	264	56.89
H_{24}	24	5.17
O_{11}	176	37.94
	464	100.00

Wie ersichtlich, lassen die analytischen Ergebnisse zwischen beiden Formeln keine Wahl; die Formel $C_{22}H_{26}O_{12}$, welche mit den Umsetzungen des Hesperidins ebenfalls im Einklang steht, muss daher als Molecularformel dieses Glucosids angesprochen werden.

Das Hesperidin besitzt, wie schon bemerkt, schwach saure Eigenschaften; aus seinen alkalischen Lösungen werden durch Alkohol amorphe Alkaliverbindungen von gallertartigem Aussehen gefällt. Dieselben sind sehr unbeständig, und schon bei längerem Stehen an der Luft scheiden sich daraus undeutliche Krystallaggregate von Hesperidin ab. In concentrirter Lösung wirken die fixen Alkalien, namentlich beim Erhitzen, rasch zersetzend auf Hesperidin ein; die Flüssigkeit färbt sich immer tiefer gelbroth und zuletzt braunroth. Säuren fällen aus den so behandelten Lösungen amorphe, rothe bis braunrothe Niederschläge.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Hesperidin mit gelber Farbe aufgenommen; die Auflösung färbt sich beim Erhitzen roth und wird schliesslich dunkel missfarbig.

Wenn man das Hesperidin einige Minuten mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, die orangefarbene Lösung filtrirt und Salzsäure hinzufügt, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich in Alkohol mit prachtvoll roth violetter Farbe löst. Die Farbennüance der alkoholischen Lösung stimmt mit der einer Rosanilinsalzlösung nahezu überein. Die Lösung des Hesperidinfarbstoffes ist an einer darin hervortretenden schwach blauvioletten Fluorescenz zu erkennen.

Spaltungsproducte des Hesperidins.

Das Hesperidin erleidet unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure eine einfache Zersetzung. Man hält dabei zweckmässig die folgenden Bedingungen inne:

40 Theile Hesperidin werden mit 200—250 Theilen eines zwei Gewichtsprocente Schwefelsäure enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser in geschlossenen, auf Druck geprüften Selterwasserflaschen etwa drei Stunden bei 115—120° im Chlorcalciumbade digerirt. Man erhält dadurch eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich lockere, deutlich ausgebildete Krystalle in reichlicher Menge befinden. Man verdünnt mit Wasser, solange dadurch noch eine Fällung hervorgerufen wird und trennt die ausgeschiedenen Krystalle nach etwa zwei Stunden durch Filtriren von der Flüssigkeit. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz ist das eine von den beiden nächsten Spaltungsproducten des Hesperidins, das Hesperetin.

I. Hesperetin.
$C_{16}H_{14}O_6$.

Das rohe Hesperetin reinigt man, indem man es zunächst vollständig mit Wasser auswäscht und dann in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung versetzt man bis zur Entfernung aller färbenden Verunreinigungen mit Bleiacetat, filtrirt vom Bleiniederschlage ab, fügt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und fällt aus der zweckmässig erwärmten Lösung durch allmählichen Zusatz von heissem Wasser die reine Verbindung. Man gewinnt sie so in Gestalt weisser, atlasglänzender Blättchen, welche sich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether, schwer in Chloroform und Benzol und sehr schwer in Wasser auflösen. Das Hesperetin wird bei 224° schwarz und schmilzt bei 226° unter Zersetzung nieder.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch I	II	III	IV
C_{16}	192	63.58	63.27	63.13	63.77	63.73
H_{14}	14	4.63	4.78	4.87	4.93	4.59
O_6	96	31.79	—	—	—	—
	302	100.00				

Für das Hesperetin hat bereits E. Hoffmann aus seinen Versuchen die Formel $C_{16}H_{14}O_6$ gefolgert; wie ersichtlich, stehen auch die Resultate der von uns ausgeführten Analysen mit dieser Formel im Einklang.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Hesperetin mit gelber Farbe aufgenommen; die Lösung färbt sich bei längerem Stehen, sowie beim Erhitzen roth. Bei dem Behandeln von Hesperetin mit

Natriumamalgam und Wasser wird der schon unter den Hesperidinreactionen beschriebene, schöne, rothe Farbstoff gewonnen.

Aus dem völlig gleichen Verhalten des Hesperidins und Hesperetins gegen die zuletzt erwähnten Reagentien geht hervor, dass ein Hesperetinrest die fraglichen Reactionen des Hesperidins bedingt.

Das Hesperetin besitzt die schwachsauren Eigenschaften eines Phenols; es vereinigt sich mit kaustischen Alkalien und Ammoniak zu leicht löslichen Verbindungen, aus welchen es bereits durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird. Bei dem Verdampfen der ammoniakalischen Lösung krystallisirt unverändertes Hesperetin in derben, platten Prismen aus. Bei dem Kochen des Hesperetins mit Wasser und Erdalkalimetallcarbonaten entstehen keine salzartigen Verbindungen.

Das Hesperetin kann je nach den Bedingungen, welche man beim Umkrystallisiren innehält, und je nach den Lösungsmitteln, welche man dabei anwendet, in sehr verschiedenen Krystallformen (Blättchen, flachen Nadeln u. s. w.) erhalten werden. Man gewinnt die Verbindung in Gestalt regelmässig ausgebildeter, flacher, rechteckiger Tafeln, wenn man sie aus siedendem Wasser umkrystallisirt, von welchem sie allerdings, wie schon bemerkt, nur in äusserst geringer Menge aufgenommen wird. Aus Aether scheidet sich das Hesperetin zunächst als Oel ab, welches, namentlich wenn man etwas Wasser hinzubringt, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

II. Traubenzucker.
$C_6H_{12}O_6$.

Die von dem rohen Hesperetin abfiltrirte Flüssigkeit kann durch Erhitzen mit Bariumcarbonat leicht von der darin vorhandenen Schwefelsäure befreit werden. Man schüttelt die vom Bariumniederschlage abfiltrirte Lösung mehrfach mit Aether, um derselben darin befindliche Zersetzungsproducte des Hesperetins nach Möglichkeit zu entziehen, und dampft sie auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz ein. Durch wiederholtes Lösen des Syrups in Alkohol, partielles Ausfällen mit Aether, Eindampfen der alkohol-ätherischen Lösungen und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser gelingt es schliesslich, eine nur schwach gelb gefärbte Lösung des zweiten Spaltungsproductes des Hesperidins zu erhalten. Spuren eines gelben Farbstoffes haben wir daraus bis jetzt nicht entfernen können. Selbst längeres Schütteln mit gut ausgewaschenem Bleioxydhydrat, Filtriren und kurzes Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff führte in dem vorliegenden Falle nicht zum Ziele. Der fragliche Farbstoff ist ein Umwandlungsproduct des Hesperetins und daraus leicht durch Einwirkung nicht allzu concentrirter Lösungen von Säuren oder Alkalien darzustellen.

Die auf die angegebene Weise gereinigte Lösung des zweiten Spaltungsproductes des Hesperidins schmeckt süss, dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts, wirkt sehr energisch reducirend auf Fehling'sche Lösung ein und wird durch Hefe in Gährung versetzt. Durch alle diese Reactionen giebt sich die Anwesenheit von Traubenzucker in der betreffenden Lösung deutlich zu erkennen.

Neben Hesperetin und Traubenzucker haben wir anderweitige ursprüngliche Spaltungsproducte des Hesperidins nicht nachweisen können. Andersartige Verbindungen, welche sich in geringer Menge in den von der Behandlung des Hesperidins mit verdünnter Schwefelsäure herrührenden Flüssigkeiten zuweilen vorfanden, konnten stets mit Sicherheit als Zersetzungsproducte des Hesperetins charakterisirt werden.

Spaltungsproducte des Hesperetins.

Wir haben im vorstehenden Abschnitte erwähnt, dass das Hesperetin durch mässig concentrirte Lösungen von Säuren und Alkalien in farbstoffartige Producte umgewandelt wird. Dieselben sind amorph und laden daher nicht zur weiteren Untersuchung ein. Eine glattere Zersetzung des Hesperetins wird herbeigeführt, wenn man darauf einige Stunden sehr concentrirte, zum Sieden erhitzte Lösungen von Alkalihydraten oder Bariumhydrat einwirken lässt. Man verfährt dabei zweckmässig, wie folgt:

Eine Auflösung von 1 Theil Hesperetin und 3 Theilen Kaliumhydrat in 10 Theilen Wasser wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben etwa 3 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich dabei gelbroth und zuletzt braunroth. Aus dem mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Reactionsproduct scheidet Salzsäure einen gelbrothen, krystallinischen Niederschlag ab, welchen man nach dem Erkalten durch Filtriren von der Lösung trennt. In der Lösung ist das eine, in dem Niederschlage das andere von den, unter den angegebenen Bedingungen gebildeten, beiden nächsten Spaltungsproducten des Hesperetins enthalten.

I. Phloroglucin.

$$C_6H_6O_3 + 2\,aq.$$

Wenn man die in der Lösung vorhandene überschüssige Salzsäure durch kohlensaures Calcium abstumpft und allmählich Kochsalz hinzufügt, so werden zunächst kleine Mengen von den mehrfach erwähnten, aus dem Hesperetin leicht entstehenden, starkfärbenden Harzen gefällt. Man trennt davon die Flüssigkeit durch Filtriren und sättigt sie mit Kochsalz, wobei sich an der Oberfläche eine krystallinische, in Aether lösliche Materie abscheidet. Die Lösung sammt der darin vorhandenen festen Substanz wird wiederholt mit Aether

ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterlassen beim Abdestilliren harte, klingende, schwachroth gefärbte Krystallkrusten. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem sie sich leicht auflösen, können daraus unschwer farblose Blättchen und Tafeln gewonnen werden, welche nach der Formel $C_6H_6O_3 + 2aq$ zusammengesetzt sind und aus reinem Phloroglucin bestehen.

Bestimmungen des Krystallwassers:

Berechnet für $C_6H_6O_3 + 2aq$	Gefunden I	Gefunden II
22.22 pCt.	22.40 pCt.	22.39 pCt.

Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Verbindung:

		Theorie	Versuch I	Versuch II
C_6	72	57.14	56.93	57.08
H_6	6	4.76	4.89	4.88
O_3	48	38.10	—	—
	126	100.00		

Zum Vergleich haben wir Phloroglucin synthetisch nach der Methode von Barth und Schreder [1]) aus Resorcin dargestellt und die Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen vollständig identisch gefunden. Die wässerigen Lösungen beider wurden durch Eisenchlorid in ganz gleicher Weise blau violett gefärbt und durch Bromwasser gefällt. Den Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Phloroglucins haben wir bei 209° gefunden; Barth und Schreder [2]) geben 206° an. Bei dieser Gelegenheit bemerken wir, dass das synthetisch dargestellte Phloroglucin sich leicht von anhaftendem Resorcin befreien lässt, wenn man seine wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die von Zeit zu Zeit wieder angefeuchtete Masse längere Zeit bei 100° erhitzt. Dabei sublimirt das Resorcin in glänzenden, sehr lockeren Krystallen, welche sich mechanisch von dem auf dem Boden der Schale zurückbleibenden Phloroglucin trennen lassen. Ein analoges Verfahren dürfte auch zur Darstellung von reinem, für medicinische Zwecke verwendbarem Resorcin geeignet sein.

Ferner glauben wir, besonders darauf aufmerksam machen zu sollen, dass das Phloroglucin sich weit leichter neutralen, als stark sauren wässerigen Auflösungen durch Aether entziehen lässt, und dass man, wie angegeben, einen grossen Theil des in einer wässerigen Lösung vorhandenen Phloroglucins, ähnlich wie viele Farbstoffe, einfach aussalzen kann. Beide Punkte sind bei der Darstellung von Phloroglucin zu beachten, wenn man irgendwie erhebliche Ausbeuten haben will.

[1]) Diese Berichte XII, 508.
[2]) Ibid. XII, 419.

II. Hesperetinsäure.
$C_{10}H_{10}O_4$.

Der früher erwähnte Niederschlag, welcher die bei der Zerspaltung des Hesperetins durch Alkalien neben Phloroglucin gebildete Verbindung enthält, wird mit etwa dem gleichen Gewicht kohlensauren Calciums und mindestens der zweihundertfachen Menge Wassers eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Es empfiehlt sich, in einem sehr geräumigen Kolben zu kochen, da dabei starkes Schäumen eintritt. Aus der von dem ungelöst bleibenden Rückstande getrennten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein hellgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird durch Erhitzen mit Wasser und kohlensaurem Calcium von Neuem in Lösung gebracht und die Flüssigkeit durch halbstündiges Kochen mit Thierkohle entfärbt. Ist die Lösung genügend concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei, in welchem sich mit blossem Auge wohlausgebildete, glänzende, weisse Prismen erkennen lassen. Die ausgeschiedene Verbindung ist das Calciumsalz der bei der Einwirkung von Alkalien auf Hesperetin neben Phloroglucin gebildeten Säure, welche wir, wie schon vor uns E. Hoffmann, als Hesperetinsäure bezeichnen. Die freie Hesperetinsäure wird in schönen, weissen Nadeln erhalten, wenn man eine nicht gar zu concentrirte Lösung ihres Calciumsalzes bei Siedetemperatur mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit zur Krystallisation einige Zeit sich selbst überlässt.

Die Hesperetinsäure ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie lässt sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Im reinen Zustande schmilzt sie bei 228° und erstarrt wieder um 200°. Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure; dabei tritt ein Geruch auf, welcher zugleich an den des Styrols und des reinen Guajacols erinnert. Derselbe Geruch macht sich zuweilen bei dem Erhitzen von Hesperetin mit concentrirter Alkalilauge bemerklich.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch I	II	III
C_{10}	120	61.86	61.85	61.78	61.72
H_{10}	10	5.15	5.43	5.32	5.13
O_4	64	32.99	—	—	—
	194	100.00			

Die angeführten analytischen Ergebnisse entsprechen der Formel $C_{10}H_{10}O_4$, zu welcher auch E. Hoffmann durch seine Versuche gelangt ist.

Die Hesperetinsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure, welche blaue Lackmuslösungen röthet und aus Carbonaten Kohlensäure austreibt. Durch Kochen mit Calciumcarbonat ist die Hesperetinsäure am leichtesten von Hesperetin, welches das soeben genannte Carbonat nicht zersetzt, zu trennen. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass kleine Mengen von Hesperetin der Hesperetinsäure sehr hartnäckig anhaften, weshalb man bei der Trennung beider Verbindungen von einander das Kochen mit Calciumcarbonat zweckmässig wiederholt.

Phloroglucin und Hesperetinsäure sind die einzigen Spaltungsproducte des Hesperetins, welche wir unter den beschriebenen Bedingungen haben nachweisen können.

Salze der Hesperetinsäure.

Aus einer genau mit Ammoniak neutralisirten, im Verhältniss von 1 : 50 hergestellten Lösung der Hesperetinsäure scheidet sich auf Zusatz von Calciumchlorid nach einiger Zeit dasselbe in schönen weissen Nadeln krystallisirende Calciumsalz ab, welches auch auf die bereits beschriebene Weise, durch Kochen von Hesperetinsäure mit Calciumcarbonat, bereitet werden kann.

Aus hesperetinsaurem Ammoniak und Chlorbarium lässt sich durch Wechselzersetzung ein in compacten Würfeln krystallisirendes, schwer lösliches Bariumsalz der Hesperetinsäure darstellen.

In der Lösung von hesperetinsaurem Ammoniak erzeugen:

Zinksulfat einen weissen, Kupfersulfat einen hellgrünen, Silbernitrat einen dichten weissen und Bleiacetat einen voluminösen weissen Niederschlag. Die gefällten Zink- und Kupfersalze lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das Zinksalz wird dabei in flachen, concentrisch gruppirten Nadeln, das Kupfersalz in baumförmig verzweigten Krystallen gewonnen. Das Silbersalz und das Bleisalz sind sehr schwer lösliche Verbindungen; das erstere schwärzt sich erst bei längerem Kochen:

Analysen des Calciumsalzes:

Dasselbe enthält Krystallwasser, welches erst bei 130° vollständig ausgetrieben wird, und ist nach der Formel: $Ca(C_{10}H_9O_4)_9 + 2aq$ zusammengesetzt.

Krystallwasserbestimmungen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
aq	7.79 pCt.	7.87 pCt.	8.06 pCt.

Calciumbestimmungen im lufttrocknen Salze:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Ca	8.66 pCt.	8.85 pCt.	8.78 pCt.

Analyse des Silbersalzes:

Dasselbe ist nach der Formel $C_{10}H_9AgO_4$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	35.88 pCt.	35.94 pCt.

Versuche zur Ermittelung von Beziehungen der Hesperetinsäure zu Verbindungen von bekannter Constitution.

Die Hesperetinsäure wird nach E. Hoffmann durch schmelzendes Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt und ist demnach eine aromatische Verbindung. Wir haben zunächst auch diese Beobachtung controlirt.

Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat auf Hesperetinsäure.

Wenn man 1 Theil Hesperetinsäure in etwa 10 Theile schmelzendes Kaliumhydrat trägt, damit etwa zehn Minuten im Schmelzen erhält, die beim Erkalten erstarrende hellgelbe Masse in Wasser löst, mit Schwefelsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so gewinnt man beim Verdunsten des Aethers gelbe, in Wasser unschwer lösliche Krystallkrusten. Aus der wässerigen Lösung sind die färbenden Verunreinigungen am besten durch fractionirtes Fällen mit Bleiacetat zu entfernen. Die vom schmutzigen Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach dem Entbleien durch Schwefelwasserstoff bei vorsichtigem Eindampfen farblose, krystallwasserhaltige Blättchen und Nadeln ab, welche nach dem Trocknen im Wasserbade genau bei 199° schmelzen, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid grün und auf allmählichen Zusatz stark verdünnten Ammoniaks zunächst blau, dann violett und schliesslich roth gefärbt wird. Durch die angeführten Reactionen, sowie die nachstehend verzeichneten Ergebnisse der Elementaranalyse wird die Verbindung als reine Protocatechusäure, $C_7H_6O_4 + 1aq$, charakterisirt.

Elementaranalyse der wasserfreien Säure:

		Theorie	Versuch
C_7	84	54.54	54.44
H_6	6	3.89	3.92
O_4	64	41.57	—
	154	100.00	

Aus dem Resultate des soeben beschriebenen Versuches geht unzweideutig hervor, dass im Molecül der Hesperetinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, ein Protocatechusäurerest, $C_6H_3\begin{cases}C---\\O---\\O---\end{cases}$ vorhanden ist. Um Aufschluss über die Gruppirung auch der übrigen Elemente der Hesperetinsäure

zu erlangen, war zunächst zu ermitteln, ob die freien Affinitäten der beiden am Benzolkern haftenden Sauerstoffatome des obigen Restes in der Hesperetinsäure durch Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste gesättigt sind. Der eine[1]) von uns hat erst vor Kurzem von Neuem darauf aufmerksam gemacht, dass alle bisher untersuchten Verbindungen, welche den Protocatechusäurerest, $C_6H_3\begin{cases}C\cdots\\OH\\OH\end{cases}$, enthalten, in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid grün und auf allmählichen Zusatz von verdünntem Ammoniak zunächst blau, dann violett und schliesslich roth gefärbt werden; derselbe[2]) hat an einer anderen Stelle hervorgehoben, dass unter den in Frage kommenden Körpern in neutraler Lösung diejenigen die intensiveren Reactionen geben, in deren Kohlenstoffseitenketten sich die kleinere Anzahl von Kohlenstoffatomen befindet, und dass umgekehrt in ammoniakalischen Lösungen hellere Farbentöne bei den soeben erwähnten Körpern und dunklere Farbentöne bei den Verbindungen mit langen Kohlenstoffseitenketten hervortreten.

Die Hesperetinsäure zeigt derartige Reactionen nicht; man durfte daher von vornherein erwarten, dass nicht beide am Benzolkern haftende Sauerstoffatome des darin befindlichen Restes $C_6H_3\begin{cases}C\cdots\\O\cdots\\O\cdots\end{cases}$ mit Wasserstoff verbunden seien; es war vielmehr wahrscheinlich, dass die freie Affinität mindestens eines der beiden fraglichen Sauerstoffatome in anderer Weise gesättigt sei. Wir haben uns zunächst bemüht, festzustellen, ob es sich dabei um Kohlenwasserstoffreste handelt.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Hesperetinsäure.

Am Benzolkern haftende Alkyloxylgruppen werden in Alkylchloride und Hydroxylgruppen verwandelt, wenn man auf Verbindungen, welche die fraglichen Gruppen enthalten, Salzsäure unter Druck einwirken lässt. Wir haben diesen Weg eingeschlagen, um den gewünschten Aufschluss zu erhalten. Aus Hesperetinsäure spaltet sich, wenn man dieselbe etwa acht Stunden mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Salzsäure von 1.10 Vol.-Gew. und Wasser im geschlossenen Rohre bei 160° digerirt, ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges, mit grüngesäumter Flamme verbrennendes Alkylchlorid ab. Gleichzeitig wird eine hellgelb gefärbte Lösung und als Nebenproduct ein schwarzes Harz erhalten. Der gelben Lösung entzieht Aether eine in gelblichen Blättchen krystallisirende, nicht ohne

---

[1]) F. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2380.
[2]) F. Tiemann und N. Nagai, diese Berichte XI, 657.

Zersetzung schmelzende, in Wasser unschwer lösliche Säure, welche mit Eisenchlorid eine hell grasgrüne und bei allmählichem Zusatz von verdünntem Ammoniak eine tief blaue, violette und schliesslich dunkelrothe Reaction giebt. Nach den früher gegebenen Erläuterungen deuten diese Erscheinungen darauf hin, dass in der Kohlenstoffseitenkette der fraglichen Säure mehrere Kohlenstoffatome vorhanden sind. Die Eigenschaften der betreffenden, sehr leicht veränderlichen Substanz luden nicht zur weiteren directen Untersuchung ein. Wir haben dieselbe um so weniger fortgesetzt, als wir hoffen durften, die Säure leichter durch das Studium ihrer nächsten Derivate zu charakterisiren.

Aus dem beschriebenen Versuche erhellt jedoch, dass die Annahme: im Molecül der Hesperetinsäure sei mindestens eine Alkyloxylgruppe vorhanden, richtig ist; gleichzeitig wird dadurch die Hesperetinsäure von Neuem als ein Glied der Protocatechusäurereihe charakterisirt.

Zunächst war nunmehr zu ermitteln, ob in dem Hesperetinsäurerest, $C_6H_3\begin{cases}C\\O\cdots\\O\cdots\end{cases}$, wenigstens eines der beiden Sauerstoffatome mit Wasserstoff verbunden ist, ob also die Hesperetinsäure ein freies Phenolhydroxyl enthält. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Hesperetinsäure methylirt.

Methylhesperetinsaurer Methyläther.
$C_{12}H_{14}O_4$.

Wenn man eine methylalkoholische Lösung von 4 Theilen Hesperetinsäure, 2.6 Theilen Kaliumhydrat und 8 Theilen Jodmethyl etwa vier Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im lebhaften Sieden erhält, aus dem Reactionsproduct nach Zusatz von etwas Wasser den Methylalkohol verjagt, so scheidet sich ein Oel ab, welches man am besten durch Aufnehmen in Aether von der wässerigen Jodkaliumlösung trennt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung der nicht vollständig ätherificirten Hesperetinsäure kurze Zeit mit stark verdünnter Kalilauge geschüttelt, wodurch gleichzeitig alle färbenden Verunreinigungen beseitigt werden. Die so behandelte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers eine in grossen, zugespitzten, schiefen Prismen krystallisirende Verbindung, welche bei 64° schmilzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	64.86	64.64
H_{14}	14	6.31	6.34
O_4	64	28.83	—
	222	100.00	

Der beschriebene Aether ist, wie die angeführten analytischen Zahlen ersehen lassen, nach der Formel, $C_{12}H_{14}O_4$, zusammengesetzt und mithin aus der Hesperetinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen gegen zwei Methylgruppen entstanden. Die Hesperetinsäure, welche durch die Analyse ihrer Salze als einbasische Säure charakterisirt ist, enthält demnach ausser dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe noch ein zweites durch Alkylreste ersetzbares Wasserstoffatom. Nach den bei der Methylirung innegehaltenen Bedingungen kann es sich in dem vorliegenden Falle nur um die Substitution von Wasserstoff in einem Phenolhydroxyl durch Methyl handeln, und die im Vorstehenden charakterisirte Verbindung ist daher als der Methyläther einer Methylhesperetinsäure aufzufassen. Der beschriebene Aether muss durch Erhitzen mit Alkalilauge in Methylhesperetinsäure übergeführt werden, da durch dieses Agens nur die Gruppe, $COOCH_3$, verseift wird, während am Benzolkern haftende Alkyloxylgruppen dadurch nicht verändert werden. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Methylhesperetinsäure.
$C_{11}H_{12}O_4$.

Der bei 64° schmelzende Aether wird von siedender, mässig concentrirter Kalilauge leicht aufgenommen. Aus der nach dem Erkalten filtrirten Lösung wird durch Salzsäure ein pulverförmiger, krystallinischer Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lässt sich die ausgeschiedene Verbindung in weissen, atlasglänzenden, bei 180° schmelzenden Nadeln gewinnen. Dieselbe ist eine starke Säure, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	63.46	63.58
H_{12}	12	5.77	6.10
O_4	64	30.77	—
	208	100.00	

Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der fraglichen Säure sind in Wasser leicht löslich. In einer wässerigen Lösung ihres neutralen Ammoniaksalzes erzeugt Silbernitrat einen weissen, in Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag, welcher sich selbst bei längerem Kochen nicht schwärzt. Bleiacetat bringt in der Lösung des Ammoniaksalzes eine weisse Fällung hervor und durch Kupfersulfat wird ein hellgrünes Kupfersalz gefällt.

Analyse des Silbersalzes:

Berechnet für $C_{11}H_{11}AgO_4$	Gefunden
Ag 34.29	34.18 pCt.

Aus den angeführten analytischen Ergebnissen ist ersichtlich, dass die beschriebene Säure Methylhesperetinsäure ist.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass die Hesperetinsäure in der That ein freies Phenolhydroxyl enthält und daher eine zwar einbasische aber zweiatomige Säure ist. Durch die nachträglich constatirte Bildung basischer Salze bei dem Zusammenbringen von Hesperetinsäure mit Alkali- und Erdalkalihydraten wird diese Auffassung bestätigt. Dass das zweite Sauerstoffatom des Hesperetinsäurerestes $C_6H_3\begin{cases}C---\\O---\\O---\end{cases}$ nicht mit Wasserstoff, sondern mit einem Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, haben wir bereits nachgewiesen. Damit im Einklang steht, dass aus der Hesperetinsäure unter keinen Bedingungen eine höher methylirte Verbindung als die beschriebene erhalten werden konnte.

Was für eine Alkylgruppe sättigt die freie Affinität des zweiten Sauerstoffatoms, welches sich in dem nach den vorstehenden Versuchen in der Hesperetinsäure vorhandenen Reste $C_6H_3\begin{cases}C---\\OH\\O---\end{cases}$ befindet? Diese Frage war nunmehr zu beantworten.

Die durch Salzsäure bewirkte Abspaltung eines bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Alkylchlorides aus der Hesperetinsäure deutete darauf hin, dass es sich in dem vorliegenden Falle um eine Aethyl- oder Methylgruppe handele. Unter den durch den Lebensprocess der Pflanzen erzeugten organischen Körpern hat man eine ganze Reihe von im Benzolkern methoxylirten Verbindungen z. B. Anethol, Eugenol, Vanillin etc. aufgefunden; natürlich vorkommende aromatische Substanzen, welche direct an den Benzolkern gebundene Aethoxyl- oder andere Alkyloxylgruppen enthalten, sind dagegen unseres Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden. Es war daher von vornherein wahrscheinlich, dass auch in der Hesperetinsäure sich eine Methoxylgruppe befinde.

Diese Frage liess sich endgültig am leichtesten durch Aboxydation der Kohlenstoffseitenkette der Methylhesperetinsäure, d. i. durch Umwandlung derselben in eine Carboxylgruppe entscheiden; es musste dabei, je nachdem in der Hesperetinsäure Methoxyl oder Aethoxyl etc. vorkommt, Dimethylprotocatechusäure oder Aethylmethylprotocatechusäure etc. entstehen.

Bildung von Veratrumsäure[1]) (Dimethylprotocatechusäure) aus der Methylhesperetinsäure.

Wenn man 1 Theil Methylhesperetinsäure in kohlensaurem Natrium löst, die Lösung mit 100 Theilen Wasser verdünnt und in die auf 60—80° erwärmte Flüssigkeit allmählich eine Auflösung von 3 Theilen Kaliumpermanganat in 300 Theilen Wasser fliessen lässt, so erhält man nach kurzem Erhitzen eine farblose Flüssigkeit, aus welcher sich ein voluminöser Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat abgesetzt hat. Die davon abfiltrirte Lösung wird durch Eindampfen auf ein geringes Volum gebracht, mit Schwefelsäure angesäuert und sammt dem dadurch entstandenen Niederschlage mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung behandelt man kurze Zeit mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, um gebildete keton- und aldehydartige Verbindungen daraus zu entfernen, und verdampft sie danach zur Trockne. Dabei bleibt reine bei 174—175° schmelzende Veratrumsäure $C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3}{O}CH_3)(\overset{4}{O}CH_3)$ zurück, welche als solche sowohl durch die Elementaranalyse, als auch durch eine Prüfung ihrer physikalischen Eigenschaften und ihres chemischen Verhaltens charakterisirt wurde.

Elementaranalyse.

	Theorie		Versuch
C_9	108	59.34	59.22
H_{10}	10	5.49	5.63
C_4	64	35.17	—
	182	100.00	

Es kann daher nicht mehr bezweifelt werden, dass die Hesperetinsäure eine am Benzolkern haftende Methoxylgruppe enthält, und ihre Constitution ist durch die bisher beschriebenen Versuche in soweit aufgeklärt, als im Molecül derselben ein Rest $C_6H_3\begin{cases}C\cdots\\OH\\OCH_3\end{cases}$ angenommen werden muss.

Der Hesperetinsäure und der Protocatechusäure ist der Rest $C_6H_3\begin{cases}C\cdots\\O\cdots\\O\cdots\end{cases}$ gemeinsam. In dem fraglichen Protocatechusäurerest steht ein Sauerstoffatom in der Meta-, das andere in der Parastellung zu dem seitlichen Kohlenstoffatom. Bezüglich der Hesperetinsäure war daher noch zu ermitteln, ob in derselben das Hydroxyl in der Meta-

[1]) Der eine von uns hat diese Säure früher (diese Berichte XI, 123 etc.) als Veratrinsäure bezeichnet; um Verwechselungen mit einer eventuell aus dem Veratrin darstellbaren, davon verschiedenen Säure vorzubeugen, werden wir uns in Zukunft des bereits in die Lehrbücher übergegangenen Namens Veratrumsäure bedienen.

und das Methoxyl in der Parabeziehung, oder umgekehrt das Methoxyl in der Meta- und das Hydroxyl in der Parabeziehung zu der Kohlenstoffseitenkette steht.

Es kann dies durch Aboxydation der Kohlenstoffseitenkette der Hesperetinsäure selbst geschehen, wobei, je nachdem die eine oder andere Stellungsbeziehung obwaltet, Vanillinsäure oder Isovanillinsäure gebildet werden muss. Der eine von uns hat wiederholt hervorgehoben, dass die Aboxydation von Kohlenstoffseitenketten aromatischer Verbindungen, welche Phenolhydroxyle enthalten, erst gelingt, nachdem man die fraglichen Verbindungen vor der vollständigen Zerstörung durch die oxydirenden Agentien durch Austausch des Wasserstoffs ihrer Phenolhydroxyle gegen Alkohol- oder Säurereste geschützt hat. Da es sich in dem vorliegenden Falle darum handelte, die schützende Gruppe leicht wieder durch Wasserstoff ersetzen zu können, haben wir die Hesperetinsäure acetylirt.

Acethesperetinsäure.

$$C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_3(C_3\overset{1}{H}_3O_2)\,(O\overset{3}{C}_2H_3O)\,(O\overset{4}{C}H_3).$$

Wenn man die Hesperetinsäure in siedendem Essigsäureanhydrid löst und die Lösung etwa 3 Stunden im Sieden erhält, so gewinnt man beim Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser eine in glänzenden, farblosen Blättchen krystallisirte Verbindung, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von allen anhaftenden Verunreinigungen befreien lässt. Es ist dies Acethesperetinsäure. Dieselbe löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether und schmilzt im reinen Zustande bei 199°.

Elementaranalysen:

		Theorie	Versuch	
C_{12}	144	61.02	60.94	60.77
H_{12}	12	5.09	5.21	5.31
O_5	80	33.89	—	—
	236	100.00		

Darstellung von Isovanillinsäure aus Acethesperetinsäure.

Die Acethesperetinsäure ist fast genau unter denselben Bedingungen wie die Methylhesperetinsäure abzuoxydiren. Nur hat man in diesem Falle darauf zu achten, dass die Lösung des acethesperetinsauren Natriums genau neutral sei. Um zu verhüten, dass die Flüssigkeiten alkalisch werden, fügt man der verdünnten Chamäleonlösung Essigsäure hinzu. Nach beendigter Oxydation macht man die über dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat stehende Flüssigkeit gelinde alkalisch, damit die gebildete neue Säure jedenfalls in Lösung gehe, filtrirt, dampft auf ein geringes Volum ein, fügt Alkali

im Ueberschuss hinzu, kocht kurze Zeit, um die entstandene Acetsäure zu entacetyliren, und säuert mit Schwefelsäure an. Der dadurch entstehende Niederschlag wird in Aether aufgenommen und die angesäuerte Lösung ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach der Behandlung mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium beim Verdunsten reine, bei 250° schmelzende Isovanillinsäure, welche in allen Eigenschaften mit der zuletzt von K. U. Matsmoto [1]) untersuchten Isovanillinsäure übereinstimmt. Von der genannten Salzlösung werden kleine Mengen eines Aldehyds aufgenommen, auf welchen wir später zurückkommen.

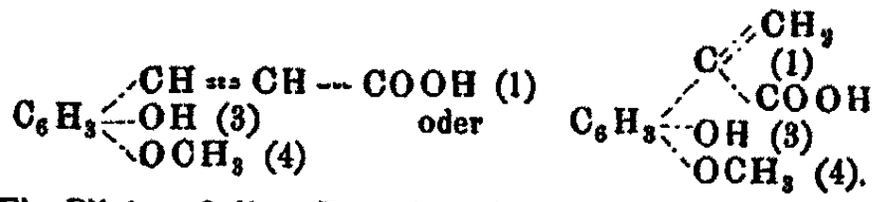
Elementaranalysen:

		Theorie	Versuch I	Versuch II
C_8	96	57.14	57.27	57.02
H_8	8	4.76	5.02	5.04
O_4	64	38.10	—	—
	168	10.00		

Die Isovanillinsäure ist eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Benzoësäure; es folgt daraus, dass auch in der Hesperetinsäure die Methoxylgruppe in der Para- und die Hydroxylgruppe in der Metabeziehung zu der Kohlenstoffseitenkette steht.

Constitution der Hesperetinsäure. Identität derselben mit Isoferulasäure.

Die ausser dem Rest $C_6H_3(\overset{1}{C}\cdots)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}CH_3)$ in der Hesperetinsäure vorhandenen Elemente befinden sich in der Kohlenstoffseitenkette. Die Gruppirung derselben kann eine zweifach verschiedene sein, wie aus den folgenden beiden Formeln ersichtlich ist:



Ein Blick auf diese Formeln zeigt, dass die Hesperetinsäure entweder eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Zimmtsäure oder eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Atropasäure ist. Die erste von diesen beiden Verbindungen ist bekannt und unter dem Namen Isoferulasäure vor einiger Zeit von N. Nagai und dem einen von uns [2]) beschrieben. Der Schmelzpunkt der Isoferulasäure ist früher zu 211—212° gefunden worden, der der Hesperetinsäure liegt bei 228°. Dieser Umstand musste es zunächst wahrscheinlich erscheinen lassen,

[1]) Diese Berichte XI, 125.
[2]) Diese Berichte XI, 654.

dass die Hesperetinsäure ein Derivat der Atropasäure und nicht ein Abkömmling der Zimmtsäure sei. Es war uns jedoch nicht entgangen, dass die Eigenschaften der Isoferulasäure und der Hesperetinsäure vielfach übereinstimmten, und dass namentlich die Erdalkalimetallsalze beider Säuren gleiche Löslichkeitsverhältnisse und gleiche Krystallformen zeigten. Wir haben daher die Frage nach der Identität der Hesperetinsäure und der Isoferulasäure alsbald weiter verfolgt und dies umsomehr gethan, als die Schmelzpunkte der aus Ferulasäure und Isoferulasäure dargestellten Dimethylkaffeesäure und der Methylhesperetinsäure ebenfalls übereinstimmten.

Bei einem genauen Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften hat es sich herausgestellt, dass die Hesperetinsäure mit der Isoferulasäure und die Methylhesperetinsäure mit der Dimethylkaffeesäure identisch ist. Die Isoferulasäure ist von N. Nagai und dem einen von uns früher durch partielle Methylirung der Kaffeesäure, d. i. der meta- und parahydroxylirten Zimmtsäure, dargestellt worden; sie entsteht daraus, indem der Wasserstoff des in der Parabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette stehenden Phenolhydroxyls durch Methyl ersetzt wird. Gleichzeitig bilden sich aber, indem in einem Theil der zur Reaction verwandten Kaffeesäure das in der Metastellung befindliche Hydroxyl in eine Methoxylgruppe verwandelt wird, auch kleine Mengen der isomeren Ferulasäure. Dadurch, dass es früher nicht gelungen ist, Spuren derselben von der Isoferulasäure zu trennen, erklärt sich der oben erwähnte zu niedrige Schmelzpunkt der letzteren.

Um die Identität der Hesperetinsäure mit der Isoferulasäure und der Methylhesperetinsäure mit der Dimethylkaffeesäure noch weiter nachzuweisen, haben wir aus der Hesperetinsäure und Methylhesperetinsäure auch ihre, unter den Namen Hydroisoferulasäure und Dimethylhydrokaffeesäure bereits bekannten Hydroderivate dargestellt.

Hydroisoferulasäure (Hydrohesperetinsäure) aus Hesperetinsäure. $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(CH_2 \overset{1}{\cdots} CH_2 \cdots COOH)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}CH_3)$.

Dieselbe lässt sich leicht durch Kochen von Hesperetinsäure mit Wasser und Natriumamalgam gewinnen. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 147°; N. Nagai und der eine von uns[1]) haben früher 146° beobachtet. Die übrigen Eigenschaften der, verschiedenen Quellen entstammenden Hydrosäuren haben sich als vollständig identisch erwiesen.

Elementaranalyse der aus Hesperetinsäure dargestellten Hydroisoferulasäure:

---

[1]) Diese Berichte XI, 656.

		Theorie	Versuch
C_{10}	120	61.23	61.21
H_{12}	12	6.12	6.27
O_4	64	32.65	—
	196	100.00	

Dimethylhydrokaffeesäure aus Methylhesperetinsäure.

$C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_3(CH_2 \cdots \overset{1}{C}H_2 \cdots COOH)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C}H_3)$.

Den Schmelzpunkt der auf gleiche Weise aus der Hesperetinsäure bereiteten Dimethylhydrokaffeesäure haben wir genau übereinstimmend mit den früheren Angaben[1]) bei 97° gefunden. Die weitere Untersuchung der freien Säure, sowie ihrer Salze hat ebenfalls zu den gleichen Resultaten wie früher geführt; namentlich wurde auch von Neuem beobachtet, dass die Dimethylhydrokaffeesäure durch die leichte Löslichkeit ihres Bleisalzes unschwer von der Dimethylkaffeesäure (Methylhesperetinsäure, Methylisoferulasäure, Methylferulasäure) zu unterscheiden ist.

Elementaranalyse der aus Methylhesperetinsäure dargestellten Dimethylhydrokaffeesäure:

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{11}	132	62.86	63.08	62.59
H_{14}	14	6.67	6.63	6.92
O_4	64	30.47	—	—
	210	100.00		

Nach den Resultaten der beschriebenen Versuche kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Hesperetinsäure mit der Isoferulasäure identisch und mithin eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Zimmtsäure ist, deren Constitution durch die folgende Formel:

$$C_6H_3\begin{cases} CH = CH - COOH\ (1) \\ OH\ (3) \\ OCH_3\ (4) \end{cases}$$

wiedergegeben werden muss.

Gleichzeitig ist dadurch auch die chemische Natur der aus Hesperetinsäure durch die Einwirkung von Salzsäure entstandenen, durch eine grasgrüne Reaction mit Eisenchlorid ausgezeichneten Säure aufgeklärt worden; die fragliche Verbindung kann nichts anderes als Kaffeesäure sein.

Abkömmlinge der Hesperetinsäure.

Von der Hesperetinsäure (Isoferulasäure) lassen sich durch partielle Methylirung der Kaffeesäure nur schwierig grössere Quantitäten

[1]) Diese Berichte XI, 658.

gewinnen, sie ist dagegen aus dem Hesperetin in jeder beliebigen Menge darzustellen. Dieser Umstand hat uns veranlasst, einige Umwandlungsproducte der Hesperetinsäure noch etwas weiter zu studiren. Obschon unsere nach dieser Richtung angestellten Versuche zur Zeit noch nicht abgeschlossen sind, theilen wir doch die Resultate von einigen derselben schon jetzt mit, weil dadurch einmal die Hesperetinsäure näher definirt wird, ferner einige von E. Hoffmann früher gemachte Beobachtungen eine einfache Erklärung finden und endlich die Aussicht auf eine genauere Charakterisirung eines Aldehyds sich eröffnet, welcher als ein Abkömmling des bis jetzt noch unbekannten Metoxybenzaldehyds und als eine mit dem Vanillin isomere Verbindung ein gewisses Interesse beanspruchen darf.

Hesperetinsaurer Methyläther.

$C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_3(CH^{1} = CH - COOCH_3)(O\overset{3}{H})(O\overset{4}{C}H_3)$.

Dieser Aether lässt sich leicht erhalten, wenn man Hesperetinsäure mit wenig absolutem Methylalkohol übergiesst und gasförmige Salzsäure einleitet, bis die Hesperetinsäure gelöst ist und das Gas die Flüssigkeit unabsorbirt passirt. Der gebildete hesperetinsaure Methyläther scheidet sich auf Zusatz von Wasser ab und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol in farblosen bei 79° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Verbindung ist nahezu unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_{11}	132	63.46	63.20
H_{12}	12	5.77	6.06
O_4	64	30.77	—
	208		

Hesperetol.

$C_9H_{10}O_2 = C_6H_3(CH^{1} = CH_2)(O\overset{3}{H})(O\overset{4}{C}H_3)$.

E. Hoffmann[1]) erwähnt in seinen Veröffentlichungen wiederholt einen vanilleartigen Geruch, welcher namentlich bei dem Schmelzen der Hesperetinsäure und bei dem Erhitzen derselben mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperaturen (250°) aufgetreten sei. Wir haben bei der Beschreibung der Hesperetinsäure hervorgehoben, dass dieselbe bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und einen Körper zerfalle, dessen Geruch zugleich an den des Styrols und des reinen Guajacols erinnere. Als vanillinartig kann der fragliche Geruch nach unserer Ansicht nicht eigentlich

[1]) Diese Berichte IX, 686 u. 689.

bezeichnet werden. Ueber die chemische Natur des neben Kohlensäure aus der Hesperitinsäure erhaltenen Körpers können Zweifel nicht obwalten. Wie bei Abspaltung von Kohlensäure aus der Zimmtsäure Styrol entsteht, wird sich unter gleichen Verhältnissen aus der Hesperetinsäure, einer im Benzolkern substituirten Zimmtsäure, ein in gleicher Weise substituirtes Styrol bilden, für welches wir den Namen Hesperetol vorschlagen und dessen voraussichtliche Formel wir der Ueberschrift dieses Abschnittes beigefügt haben. Nach den bisherigen Erfahrungen ist das Hesperetol am leichtesten rein zu erhalten, wenn man das krystallwasserhaltige Calciumsalz der Hesperetinsäure in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterwirft. Es geht dabei ein hellgelbes Oel über, welches beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die gut abgepresste Substanz schmolz bei 57°. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, schwieriger in Wasser löslich. Das Hesperetol documentirt seine Phenolnatur dadurch, dass es von Alkalilauge aufgenommen und aus concentrirten alkalischen Lösungen durch Säuren wieder gefällt wird. Bringt man concentrirte Schwefelsäure damit in Berührung, so löst es sich darin mit heller, prachtvoll carminrother Farbe auf. Der in dem Hesperidin, dem Hesperetin, der Hesperetinsäure etc. vorhandene Hesperetolrest ist es demnach, welcher die rothen Schwefelsäurereactionen aller dieser Körper bedingt.

Wir werden versuchen, noch günstigere Bedingungen für die Darstellung des schön riechenden Hesperetols aufzufinden.

Isovanillin.

$$C_8H_8O_3 = C_6H_3(\overset{1}{C}OH)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}CH_3)$$

Bei der Oxydation von Zimmtsäure entsteht neben Benzoësäure Benzaldehyd. Wenn man berücksichtigt, dass die Hesperetinsäure eine paramethoxylirte, metahydroxylirte Zimmtsäure ist, so wird man sofort verstehen, was für ein Aldehyd sich bei einer geeigneten Oxydation dieser Substanz bilden muss. Der bereits erwähnte, bei der Umwandlung der Acethesperetinsäure in Isovanillinsäure erhaltene Aldehyd kann nach diesen Erwägungen nichts anderes als Isovanillinaldehyd sein. Die letztere Verbindung ist das eine, das Vanillin das andere von den beiden durch die Theorie angezeigten Monomethylderivaten des Protocatechualdehyds. Das Isovanillin ist zur Zeit noch unbekannt. Aus den entacetylirten Oxydationsproducten der Acethesperetinsäure wird es gewonnen, wenn man die ätherische Lösung dieser Producte mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium schüttelt, in der wässerigen Lösung das Bisulfit durch Schwefelsäure zersetzt und danach mit Aether auszieht. Bei dem Verdunsten des Aethers bleibt es als gelbe, krystallinische

Masse zurück, deren Eigenschaften und besonders deren Geruch von den Eigenschaften und speciell dem Geruche des Vanillins durchaus verschieden sind. Dieser bemerkenswerthe Unterschied veranlasst uns, das Isovanillin, dessen genauere Charakterisirung neuen Versuchen vorbehalten bleibt, bereits in dieser Abhandlung kurz zu erwähnen.

Wir haben die sich darbietende Gelegenheit benutzt und bereits auf die Beziehungen des Isovanillins zu dem Metoxybenzaldehyd hingewiesen.

Das Isovanillin ist paramethoxylirter Metoxybenzaldehyd, das Vanillin metamethoxylirter Paroxybenzaldehyd.

Der Metoxybenzaldehyd ist vor Kurzem auf Veranlassung des einen von uns im Berliner Universitäts-Laboratorium von Hrn. Sandmann dargestellt worden. Er bildet sich bei der Reduction von Metoxybenzoësäure in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam neben Metoxybenzylalkohol, welche Verbindung v. d. Velden[1]) näher untersucht hat. Der Metoxybenzaldehyd, der sich von dem Metoxybenzylalkohol durch Natriumbisulfit leicht trennen lässt, ist eine bei gewöhnlicher Temperatur starre, um 240° siedende, sehr zersetzliche, aus Wasser schwer krystallisirende Substanz, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid nicht charakteristisch gefärbt wird und deren Geruch eigenthümlich stechend und durchaus verschieden von dem der damit isomeren Verbindungen, des Salicylaldehyds und des Paroxybenzaldehyds, ist. Die Eigenschaften des Metoxybenzaldehyds sollen in diesen Berichten ausführlich beschrieben werden, sobald die sehr mühsame Darstellung von etwas grösseren Mengen dieses Körpers im reinen Zustande gelungen ist. Schon jetzt weisen wir jedoch darauf hin, dass das Isovanillin in seinen physikalischen Eigenschaften und seinem chemischen Verhalten vielfach mit dem Metoxybenzaldehyd übereinstimmt, während sich andrerseits bezüglich der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens gewisse Analogien zwischen Vanillin und Paroxybenzaldehyd nicht verkennen lassen. Wir fassen dabei die Löslichkeitsverhältnisse, die Art und Weise der Krystallisation, sowie das Verhalten der betreffenden Verbindungen gegen Eisenchlorid besonders ins Auge.

Constitution des Hesperetins.

Das Hesperetin wird durch Alkalihydrate nach der Gleichung:

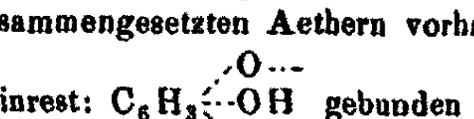
$$C_{16}H_{14}O_6 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_6O_2$$

in Hesperetinsäure und Phloroglucin zerlegt. Der durch die Gleichung erläuterte Process verläuft genau in derselben Weise und tritt auch unter den nämlichen Bedingungen ein, wie der Zerfall eines zusammengesetzten Aethers in seine Bestandtheile.

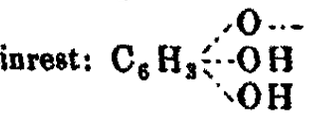
---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F. XV, 165.

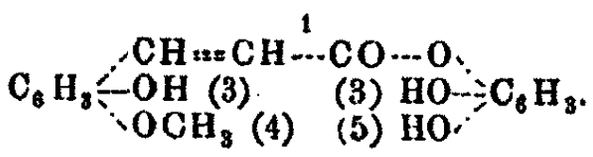
Während unter den Spaltungsproducten des Hesperetins sich eine wohlcharakterisirte Säure, die Hesperetinsäure, befindet, zeigt das Hesperetin selbst, ebenso wie sein zweites Spaltungsproduct, das Phloroglucin, nur die schwach sauren Eigenschaften eines Phenols. Das Hesperetin kann demnach nicht wohl eine freie Carboxylgruppe enthalten, sondern es muss darin ein Hesperetinsäurerest:



nach Art der in zusammengesetzten Aethern vorhandenen Säurereste



an einen Phloroglucinrest: C_6H_3 gebunden angenommen werden. Die sich aus dieser Betrachtung für das Hesperetin ergebende auseinander gezogene Formel ist die folgende:



Zur Constitution des Hesperidins.

Das Hesperidin zerfällt bei der Einwirkung verdünnter Säuren nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{26}O_{12} = C_{10}H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

in Hesperetin und Zucker; es unterscheidet sich dadurch von allen übrigen bis jetzt bekannten, gut charakterisirten Glucosiden, welche stets unter Aufnahme von Wasser in ihre näheren Bestandtheile zerlegt werden. Dieser thatsächliche Vorgang steht mit der Auffassung der Glucoside als ätherartige Verbindungen, in denen ein einwerthiger Zuckerrest mit einem einwerthigen Rest irgend einer anderen Substanz durch ein Sauerstoffatom verknüpft ist, im Einklang.

Von allen bis jetzt beobachteten Fällen, in denen ein einfaches Zerfallen eines Glucosids in Zucker und einen zweiten Bestandtheil ohne Aufnahme von Wasser einzutreten scheint, lässt sich nachweisen, entweder dass zunächst Wasser aufgenommen und nach der Zersetzung aus einem der Spaltungsproducte wieder abgeschieden wird, oder dass das zur Verseifung des ätherartigen Glucosids erforderliche Wasser von einem Reste eines der Spaltungskörper geliefert wird, unter welchen Bedingungen eines der Spaltungsproducte nicht im normalen Zustande, sondern ein um ein Molecül Wasser ärmeres Derivat desselben auftritt.

So scheint z. B. das Salicin unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{18}O_7 = C_7H_6O + C_6H_{12}O_6$$

glatt in Saliretin und Zucker zu zerfallen, während es keinem Zweifel unterliegt, dass dabei nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$$

zunächst Saligenin und Zucker entstehen, und dass erst in einer zweiten Phase des Processes aus dem ursprünglich gebildeten Saligenin Wasser wieder abgespalten und dasselbe dadurch in Saliretin übergeführt wird. Man kann sich leicht durch den Versuch davon überzeugen, dass das Saligenin durch verdünnte Schwefelsäure die angeführte Umwandlung erleidet.

Das Aesculin wird durch verdünnte Mineralsäuren nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_9H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$$

in Aesculetin und Traubenzucker zerlegt. Aesculetin neben einer zuckerartigen Substanz entsteht aber auch, wenn man Aesculin auf eine höhere Temperatur erhitzt, d. i. unter Bedingungen, unter denen von einer Wasserzufuhr von aussen nicht die Rede sein kann. H. Schiff[1]) hat jedoch nachgewiesen, dass im letzteren Falle nicht Traubenzucker, sondern das um ein Molecül Wasser ärmere Glucosan gebildet wird; es ist mithin der Traubenzuckerrest des Aesculins, welcher das zur Verseifung nöthige Wasser liefert.

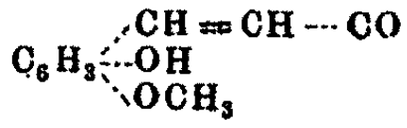
Wie ist nun die auffallende ohne Aufnahme von Wasser erfolgende Zersetzung des Hesperidins zu erklären?

Darf man annehmen, dass der Zucker in dem Hesperidin eine ähnliche Rolle spiele, wie das Krystallwasser in krystallwasserhaltigen Substanzen, dass also das Hesperidin abweichend von den übrigen Glucosiden nicht ein ätherartiges Condensationsproduct, sondern eine sogenannte moleculare Verbindung von Hesperetin und Traubenzucker sei? Die grosse Beständigkeit des Hesperidins spricht entschieden gegen eine solche Auffassung. Ist es wahrscheinlich, dass das Hesperidin nach der Formel: $C_{22}H_{24}O_{11} + 1\,aq$ zusammengesetzt sei und ein Molecül Krystallwasser mit grosser Hartnäckigkeit zurückhalte? Der Umstand dass die Analyse der bei 100° und der bei 180° getrockneten Substanz zu fast genau denselben Resultaten geführt hat, dass die Zahlen, welche sich bei der Verbrennung der selbst bei noch höherer Temperatur getrockneten Präparate ergeben haben, sich durchaus nicht den von der Formel, $C_{22}H_{24}O_{11}$, verlangten Werthen nähern, lässt auch diese Frage mit nein beantworten.

Sprechen endlich Gründe dafür, dass verdünnte Schwefelsäure das Hesperidin in analoger Weise wie das Salicin zersetze, dass daraus also in einer ersten Phase der Reaction neben Traubenzucker nicht Hesperetin $C_{16}H_{14}O_6$, sondern ein nach der Formel, $C_{16}H_{16}O_7$,

[1]) Diese Berichte XIV, 802.

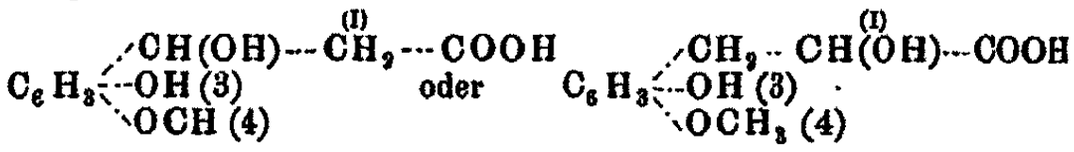
zusammengesetztes, um ein Molecül Wasser reicheres Product gebildet werde, welches erst in einer zweiten Phase der Reaction unter Abspaltung von Wasser in Hesperetin übergeht? Alle unsere Bemühungen, einen derartigen Spaltungskörper zu fassen, sind bis jetzt gescheitert. Gleichwohl erscheint diese Annahme nicht, wie die beiden übrigen, von vornherein ausgeschlossen, wenn man den folgenden Ueberlegungen Rechnung trägt. In dem Rest:



des Hesperetins befindet sich eine ungesättigte Kohlenstoffseitenkette, $-CH=CH-CO-$, welche, wie man aus bekannten Analogien erschliessen darf, durch Addition von Wasser in die Gruppen,

$-CH_2-CH(OH)-CO-$ oder $CH(OH)-CH_2-CO-$,

umzuwandeln sein wird. Umgekehrt lässt sich voraussehen, dass die zuletzt angeführten beiden Gruppen unter dem Einfluss von Säuren bei höherer Temperatur durch Wasserabspaltung leicht in die Gruppe, $-CH=CH-CO-$ zurückzuverwandeln sind. Es fragt sich nun, ob in dem Hesperidin nicht an Stelle des im Hesperetin vorhandenen Hesperetinsäurerestes der Rest einer nach den Formeln:



zusammengesetzten Säure, d. i. einer paramethoxylirten, metahydroxylirten Phenylmilchsäure vorkommt. Die Beantwortung dieser Frage bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Bezüglich der Constitution des Hesperidins sind ausserdem noch die folgenden Punkte klarzustellen. Es fragt sich, ob in dem Hesperidin mit einem zweiwerthigen Rest der Hesperetinsäure resp. einer in der Seitenkette hydroxylirten Hydrohesperetinsäure einwerthige Reste von Traubenzucker und Phloroglucin verbunden sind, oder ob umgekehrt darin ein zweiwerthiger Phloroglucinrest einwerthige Reste von Traubenzucker und Hesperetinsäure resp. Oxyhydrohesperetinsäure mit einander verkettet.

Wir haben, um eine Entscheidung dieser Fragen herbeizuführen, versucht, unter abweichenden Bedingungen eine von der beschriebenen verschiedene Spaltung des Hesperidins zu bewirken, daraus aber bis jetzt weder eine Zuckerhesperetinsäure, noch ein Condensationsproduct aus Phloroglucin und Traubenzucker darzustellen vermocht. Vielleicht wird ein weiteres Verfolgen der in dem nachstehenden Abschnitte angedeuteten Beziehungen des Hesperidins zu einem anderen in den Aurantiaceen vorkommenden Glucoside auch die gewünschte

Aufklärung über die Art und Weise der Verkettung der einzelnen Bestandtheile des Hesperidins bringen.

Das Hesperidin kommt in grösster Menge in den unreifen Früchten der Aurantiaceen vor; aus den unreifen, getrockneten Pomeranzen lassen sich 10 pCt. ihres Gewichtes an Hesperidin gewinnen. Es geht daraus hervor, dass das Hesperidin in dem Lebensprocess der genannten Pflanzen eine wichtige Rolle spielt.

Der Name Hesperidin rührt von Lebreton [1]) her, welcher denselben einem aus den Früchten verschiedener Aurantiaceen dargestellten, in Alkohol löslichen, krystallisirten Präparate gegeben hat. Wir haben bereits im Anfang dieses Aufsatzes erwähnt, dass viele von den früher unter dem Namen Hesperidin beschriebenen Präparaten unzweifelhaft Gemische verschiedener chemischer Verbindungen gewesen sind, die zum Theil wechselnde Mengen von Hesperidin enthalten haben; gleichzeitig haben wir aber auch betont, dass allem Anschein nach in einzelnen, ja vielleicht in allen Aurantiaceen in bestimmten Entwicklungsphasen neben oder an Stelle von Hesperidin noch ein anderes, in Alkohol und Wasser leichter lösliches Glucosid auftritt. Zu dem nämlichen Resultat ist auch Rochleder [2]) bei einer einschlägigen Untersuchung gekommen, über welche wir weitere Angaben leider nicht haben finden können. Eine, wie es scheint, durchaus einheitliche, von dem Hesperidin verschiedene Verbindung ist von de Vry [3]) aus den Blüthen von *Citrus decumana* dargestellt und vor längerer Zeit von Hrn. H. Will analysirt worden. Derselbe hat uns die von ihm ausgeführten Analysen, sowie das noch in seinem Besitze befindliche Material für unsere Versuche zur Verfügung gestellt. Der betreffende Körper ist ein Glucosid, enthält Krystallwasser, ist unschwer schon in heissem Wasser und leicht in Alkohol löslich und besitzt im krystallwasserfreien Zustande fast genau die nämliche procentische Zusammensetzung wie das Hesperidin. Beide Körper verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure ähnlich und geben bei dem Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam die gleichen Farbenreactionen, so dass nahe Beziehungen derselben zu einander im hohen Grade wahrscheinlich werden. Wir wollen versuchen, dieselben aufzuklären und namentlich auch festzustellen, ob das in Alkohol lösliche Glucosid allgemein neben Hesperidin in den Aurantiaceen vorkommt. Wir werden uns ferner bemühen, die chemische Constitution des schönen Farbstoffs zu ermitteln, in welchen das Hesperetin durch Natriumamalgam umgewandelt wird. Bereits Berzelius [4]) hat

[1]) loc. cit.
[2]) Chem. Centralblatt 1874, 462.
[3]) E. Hoffmann, diese Berichte IX, 691.
[4]) Berzelius, Jahresb. XXII, Jahrgang II, III, 451.

darauf aufmerksam gemacht, dass der gelbe Farbstoff der Orangenschalen vielleicht aus Hesperidin, resp. dem damals für Hesperidin gehaltenen Gemisch entstehe; durch die beschriebenen Reactionen des Hesperidins und des in Alkohol leichter löslichen Glucosids der Aurantiaceen treten diese Beziehungen wieder mehr in den Vordergrund, und die aus dem Hesperetin entstehenden Farbstoffe gewinnen dadurch ein erneutes Interesse.

Schliesslich bemerken wir noch, dass Hr. Dr. A. Tschirch beabsichtigt, das Hesperidin in botanischer Beziehung weiter zu untersuchen.

---

184. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Zur Kenntniss der Pyridincarbonsäuren.

(Eingegangen am 12. April.)

Wie bekannt, gehen die mehrbasischen Carbonsäuren des Pyridins beim Erhitzen unter Kohlensäureverlust in Pyridincarbonsäuren von niedrigerer Basicität über. Wir haben gefunden, dass dieser Uebergang in vielen Fällen einfach sich dadurch erreichen lässt, dass man die betreffenden Säuren mit Eisessig kocht. Es entsteht in dieser Weise unter Kohlensäureentwicklung aus der Tricarbopyridinsäure die Cinchomeronsäure, welche dann nicht weiter zerfällt, aus der Chinolinsäure die Nicotinsäure, während aus der Methylchinolinsäure die unlängst beschriebene Methylpyridincarbonsäure [1]) vom Schmelzpunkt 210° gebildet wird.

Es werden mithin auf diesem Wege dieselben Produkte wie beim Erhitzen der Säuren für sich gebildet. — Die Reaktion scheint ganz glatt zu verlaufen; es sollen jedoch die Versuche in grösserem Maasstabe wiederholt werden, um neben den angeführten Säuren vielleicht in geringer Menge entstehende Isomeren isoliren zu können.

Die anderen bekannten mehrbasischen Pyridincarbonsäuren standen uns nicht zur Verfügung, so dass wir sie nicht auf ihr Verhalten gegen Eisessig untersuchen konnten.

Die Thatsache, dass die Cinchomeronsäure, deren Zersetzungstemperatur bei 250° liegt, durch Eisessig nicht verändert wird, während die Säuren, welche beim Kochen mit diesem Lösungsmittel Kohlensäure entwickeln, schon bei weit niedrigerer Temperatur sich zersetzen, scheint anzudeuten, dass nur die mehrbasischen Pyridincarbonsäuren durch kochenden Eisessig werden zerlegt werden, welche, für sich erhitzt, bei nicht zu hoher Temperatur Kohlensäure entwickeln.

[1]) Diese Berichte XIV, 646.

185. Albert R. Leeds: Ueber die Einwirkung von Ozon, nascirendem Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd auf Benzol.

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

Setzt man nach Houzeau und Renard [1]) Benzol der Einwirkung von Ozon aus, so bildet sich ausser geringen Mengen von Ameisen- und Essigsäure ein weisser, gelatinöser Körper, welchen sie Ozobenzol nannten. Er war nur bei niedriger Temperatur beständig und explodirte im trocknen Zustande bei mässigem Erwärmen mit ausnehmender Heftigkeit.

Aus Furcht vor der möglicherweise eintretenden Bildung dieser gefährlichen Substanz experimentirte ich zuerst nur mit einem Gramm Benzol, doch wendete ich nach und nach mehr an, bis bei dem letzten, dem achten Versuche, die in Arbeit genommene Menge 35 g betrug. Bei einigen Proben wurde das Benzol durch eine Kältemischung gekühlt, bei anderen wurde bei gewöhnlicher Temperatur ozonisirt und bei den letzten Versuchen wurde die Temperatur auf 50° gehalten.

In jedem Falle war das Resultat dasselbe. Das Benzol war unter Entwicklung eines grossen Volumens Kohlensäure in Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure umgewandelt. Ein schwarzer, amorpher Körper blieb im Rückstande, aus welchem kein krystallisirter Körper durch Anwendung von Lösungsmitteln oder Sublimation erhalten werden konnte. Besondere Sorgfalt wurde auf die Prüfung auf Phenol verwendet, indessen war hiervon auch nicht eine Spur aufzufinden. Auch war es nicht möglich irgend welche Anzeichen einer Bildung jenes weissen, explosiven Stoffes zu entdecken, welchen Houzeau und Renard erwähnt hatten.

Da es mehr als zur Genüge erwiesen ist, dass Ozon nicht im Stande ist Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren, während nascirender Sauerstoff dies vermag, war es in hohem Grade wahrscheinlich, dass ein ähnlicher Unterschied in der Einwirkung von Ozon resp. von nascirendem Sauerstoff auf Benzol bestand, oder anders gesagt, dass nascirender Sauerstoff in Gegenwart von Wasser Benzol in Phenol umwandeln würde.

Diese Vermuthung bestätigte sich durch das Experiment. Der nascirende Sauerstoff wurde durch die Einwirkung von oberflächlich mit Wasser übergossenem Phosphor auf Luft bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Ist kein Benzol zugegen, so oxydirt der nascirende Sauerstoff das Sauerstoffmolekül zu Ozon, Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd und ein Molekül Stickstoff in Gegenwart von Wasser zu Ammoniumnitrat. [2]) Fügt man aber Benzol hinzu, so verschwindet

[1]) Compt. rend. LXXVI, 572.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 200, 286.

die Ozonreaktion. Die erhaltenen Produkte sind verschieden, je nachdem die Reaktion im Sonnenlicht oder im zerstreuten Licht stattfindet. Im ersteren Falle wird bei längerer Einwirkung eine grosse Menge von Phenol und von Oxalsäure gebildet, wobei der der Oxydation entgehende Phosphor sich in gelbrothen Phosphor verwandelt und die Flüssigkeit farblos bleibt. Dagegen nimmt dieselbe im zerstreuten Tageslicht, während der Kolben an einem warmen Orte steht, eine dunkelgelbe Farbe an und es bildet sich eine grosse Menge von Oxalsäure, aber kein Phenol.

Bei den weiterhin meinerseits angestellten Nachsuchungen fand ich, dass J. Hoppe-Seyler, von ähnlichen Ansichten betreffs der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Sauerstoff ausgehend, eine Reihe interessanter Versuche mit Palladiumwasserstoffschwamm ausgeführt hatte. [1]) Ein Theil desselben wurde mit Benzol, Wasser und Luft geschüttelt und längere Zeit stehen gelassen, wodurch sich eine genügende Quantität von Phenol bildete, welches zur Analyse durch Hinzufügen von Bromwasser in Tribromphenol übergeführt wurde. Ausser Phenol erhielt Hoppe-Seyler einen Körper, welcher beim Behandeln mit Potasche braun wurde.

Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt ich einen überaus starken Niederschlag von Tribromphenol. Fügte man Leimwasser hinzu, so fiel die zugleich gebildete färbende Materie als gelbbrauner Niederschlag zu Boden. Keine Spur von Oxalsäure war zugegen.

Meiner Ansicht nach war durch diese Verhältnisse keine genügende Erklärung für die Entstehung von Phenol gegeben, wofern man nicht annahm, dass sich Wasserstoffhyperoxyd als Zwischenglied bildete.

Es ist nun eine Thatsache, dass, wenn sich Phosphor an feuchter Luft oxydirt, gleichzeitig Bildung von Ozon und von Wasserstoffhyperoxyd eintritt durch die Einwirkung von Sauerstoff, nascent durch Zerreissung eines Moleküls Sauerstoff bei der Oxydation des Phosphors. Man musste also untersuchen, ob bei der Oxydation von an Palladiumschwamm gebundenen Wasserstoff der auf solche Weise nascent werdende Sauerstoff das Wassermolekül in Wasserstoffhyperoxyd verändert.

Der Versuch wurde desshalb in der Weise wiederholt, dass man nur Luft und Wasser, mit grosser Sorgfalt zuvor von jeder Spur von Ammoniak befreit, mit Palladiumwasserstoffschwamm in Berührung brachte. Bis nach Ablauf von drei Tagen hatte die Flüssigkeit die Eigenthümlichkeit einer sich verändernden Guajac- oder Diastaselösung und schliesslich eine dunkelblaue Färbung angenommen. Bei der Titration mit Cadmiumjodid ergab sich 0,67 mg Wasserstoffhyperoxyd.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1551.

Sichere Anzeichen für die Anwesenheit von Ozon in der über dem Palladium befindlichen Luft waren nicht vorhanden.

War die oben gegebene Hypothese correkt, so musste endlich noch erwartet werden, dass Benzol auch durch direkte Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd in Phenol verwandelt würde. 20 ccm Benzol blieben zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit 300 ccm einer schwach angesäuerten, 1.2 procentigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd in Berührung. Da die Flüssigkeit farblos blieb, wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und sein Inhalt etwa 60 Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Frist war die Flüssigkeit gelb geworden und enthielt ausser einer färbenden Materie Oxalsäure und Phenol. Nach Ueberführung in Tribromphenol und Krystallisation aus Alkohol betrug die Menge des erhaltenen, krystallisirten Produktes 0,25 g.

So weit mir bekannt, ist Phenol bisher stets nur auf indirektem Wege aus Benzol erhalten worden und hat desshalb diese direkte Entstehung desselben gemäss der Gleichung $C_6H_6 + H_2O = C_6H_5OH + H_2O$ ein hohes, theoretisches Interesse.

Hoboken U. S., Steven's Institute of Technology.

---

186. Ad. Claus u. A. Hertel: Einige Derivate des Anthrachinons.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. April.)

Während bekanntlich das Chloradditionsprodukt des Naphtalins, $C_{10}H_8Cl_4$, von Salpetersäure leicht oxydirt wird, theils zu Phtalsäure, theils zu Dichlornaphtochinon, widersteht das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, diesem Reagens auf das energischste, so dass man es mit rauchender Salpetersäure selbst im eingeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzen kann, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Aus dem Naphtalintetrachlorid definirbare Nitroderivate des Naphtochinons zu erhalten, ist mir trotz mehfach wiederholter Versuche auch mit Salpeterschwefelsäure nicht gelungen. In der Anthracenreihe dagegen werden bei der gleichen Reaktion verhältnissmässig leicht Nitroprodukte gebildet, sobald man Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.49 zur Anwendung bringt. Den früheren Angaben von Liebermann (Lieb. Ann. Suppl. VII, 280) und von Schwarzer (Dissert. Göttingen 1877), nach denen aus verschiedenen Halogenverbindungen des Anthracens nicht nitrirte Anthrachinonderivate erhalten wurden, widerspricht das nicht, da von ihnen Salpetersäure von geringerer Concentration verwendet wurde.

Uebergiesst man reines Bibromanthracen, $C_{14}H_8Br_2$, mit rauchender Salpetersäure, so erfolgt sofort eine so lebhafte Reaktion, dass Abkühlen des reichlich gross gewählten Gefässes nöthig wird, um Ueberschäumen zu verhindern. Nach kurzer Zeit ist vollständig klare Lösung eingetreten, und giesst man dann die Reaktionsmasse sofort in kaltes Wasser, so besteht das, sich in dichten, gelben Flocken ausscheidende Reaktionsprodukt im Wesentlichen aus Mononitroanthrachinon, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig rein, aus letzterem Lösungsmittel in kleinen Nädelchen krystallisirt, erhalten wird. Diese Substanz, die leicht unverändert in feinen, hellgelben Nädelchen sublimirt und bei 230° C. (uncorr.) schmilzt, ist offenbar identisch mit dem von Böttger und Petersen (Lieb. Ann. 166, 148) beschriebenen Mononitroanthrachinon; sie stimmt auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Beziehungen, wie Alizarinbildung beim Schmelzen mit Kali u. s. w. auf das genaueste mit den dort gemachten Angaben überein. Die Analyse ergab: C = 66.73 pCt., N = 5.78 pCt.; berechnet für die Formel $C_{14}H_7(NO_2)O_2$: C = 66.40 pCt., N = 5.53 pCt.

Was die Darstellung des Mononitroanthrachinons nach der Böttger-Petersen'schen Methode anbetrifft, so kann ich die von Hrn. Perger (diese Berichte XII, 1570) gemachten Beobachtungen insofern bestätigen, als es allerdings nur unter bestimmten Umständen, bei denen namentlich die Concentration der Säure und die Dauer des Erhitzens eine wesentliche Rolle zu spielen scheint, gelingt, das gewünschte Produkt zu erhalten. Wir haben es gleich beim ersten Versuch erhalten, in neuerer Zeit aber, als es grössere Quantitäten darzustellen galt, hat sich Hr. Roquet vergeblich bemüht, ein gleiches Resultat zu erzielen. Aus Bibromanthracen dagegen gelingt die Darstellung entschieden leichter, wenn man die Reaktion vorsichtig unter Abkühlen leitet und, sobald vollständige Lösung erfolgt ist, in kaltes Wasser eingiesst; setzt man, nachdem dieser Punkt eingetreten ist, durch Erhitzen der Flüssigkeit, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, die Einwirkung der Salpetersäure ort, so entsteht die von Gräbe und Liebermann (diese Berichte III, 905) Isodinitroanthrachinon, von Böttger und Petersen (Lieb. Ann. 160, 147) α-Dinitroanthrachinon genannte Verbindung. Diese krystallisirt aus Chloroform in kleinen, hellgelben, prismatischen Nadeln, fängt bei etwa 250° C. unter Bräunung an zusammenzubacken und kann nur theilweise unter Zersetzung sublimirt werden. — Die Analyse ergab: C = 56.03 pCt., N = 9.62 pCt.; während die Formel $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$: C = 56.38 pCt., N = 9.40 pCt. berechnen lässt.

Das Mononitroanthrachinon wird in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam leicht in Amidoanthrachinon übergeführt:

Mit dem Eintragen des Amalgams in die alkoholische Lösung nimmt diese sofort eine intensivrothe Farbe an, die aber zunächst beim Durchschütteln mit Luft wieder verschwindet, also evident zuerst von der Bildung der Natriumverbindung des Nitrohydrochinons herrührt; wenn aber das Amalgam, im Ueberschuss zugesetzt, einige Zeit eingewirkt hat, dann verschwindet beim Schütteln mit Luft die rothe Farbe nicht mehr, und nach dem Abdunsten eines Theiles des Alkohols erhält man auf Zusatz von Wasser einen braunrothen Niederschlag von Amidoanthrachinon, durch mehrmaliges Sublimiren wird dieses gereinigt und bildet dann schön rothe, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Chloroform leichter lösliche, auch aus Eisessig umkrystallisirbare, Nadeln, welche bei 254° C. (uncorr.) schmelzen. Diese Verbindung ist identisch mit dem von Böttger und Petersen entdeckten Amidoanthrachinon, aber verschieden von dem von Perger (diese Berichte XII, 1566) aus Anthrachinonsulfonsäure und Ammoniak dargestellten Amidoanthrachinon, von dem sie sich auch dadurch unterscheidet, dass es selbst von rauchender Salzsäure beim Kochen nur spurenweise gelöst wird. Die Analysen ergaben folgende Zahlen: C = 75.13 pCt.; N = 6.5 pCt. — Berechnet: C = 75.34 pCt; N = 6:3 pCt.

Ein Azoanthrachinon, wie wir ursprünglich gehofft hatten, bildet sich also unter diesen Umständen nicht; ebensowenig ist diese Verbindung durch Sublimation des Nitroanthrachinons mit Zinkstaub zu erhalten, sondern bei der letzteren Reaktion sublimirt nur Anthracen und Anthrachinon, die beide durch Schmelzpunktbestimmungen und Analysen festgestellt wurden. Von einer stickstoffhaltigen Substanz konnte im Sublimat keine Spur nachgewiesen werden.

Auch auf Tribromanthracen wirkt rauchende Salpetersäure[1]) im ersten Moment beim Uebergiessen ungemein energisch ein, nach einigen Minuten ist diese Reaktion jedoch beendet und man muss nun nach Zusatz der 10fachen Gewichtsmenge Säure noch einige Zeit zum Kochen erhitzen, um vollkommene Lösung zu erzielen — das durch Eingiessen in Wasser ausgeschiedene Produkt von dunkelgelber Farbe ist stickstoffhaltig, besteht aber, wie der beim Umkrystallisiren aus Eisessig stets wechselnde Schmelzpunkt zeigt, evident aus mehreren Körpern — wenn auch durch Kochen mit wässriger Kalilauge einer dieser Körper, mit rother Farbe in Lösung gehend, entfernt werden kann, so ist es uns bis jetzt nicht gelungen, die einzelnen Substanzen zu isoliren. Nur haben wir constatiren können, dass ein brom- und stickstoffhaltiger Körper vorhanden ist, welcher nicht die Anthrachinonreaktion mit Natriumamalgam zeigt;

[1]) Die für alle unsere Versuche verwendete Säure war vom spec. Gew. 1.49.

allein vollkommen rein haben wir dieses, in Aether ziemlich leicht lösliche Produkt, wie die differirenden Analysen beweisen, auch noch nicht erhalten können. Daneben ist immer, wie später Herr Diernfellner nachgewiesen hat, Monobromanthrachinon vorhanden; und aus dem rothgefärbten Kaliauszug wird durch Säuren eine rothbraune, schmierige Masse gefällt, die auf keine Weise in eine, zur näheren Untersuchung geeignete Form übergeführt werden konnte.

Glatteres Resultat lieferte die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tetrabromanthracen: In der Kälte ist dieselbe allerdings nur gering, und es bedarf lange anhaltenden Kochens mit der 10—12fachen Gewichtsmenge Salpetersäure, um klare Lösung zu erhalten — der dann durch Wasser in gelblichweissen Flocken ausgeschiedene Niederschlag zeigt sich wenig löslich in Aether, Alkohol und Chloroform und wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, aus dem er in feinen, fast weissen Nädelchen krystallisirt, oder durch Sublimation rein erhalten: Sein Schmelzpunkt ist constant 261° C. (uncorr.) — Die Analysen führen zu der Formel eines Mononitromonobromanthrachinons:

	Berechnet für $C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$	Gefunden		
C	50.6	50.01	—	pCt.
Br	24.1	23.8	—	-
N	4.2	4.46	4.15	-

Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam tritt sofort tiefrothe Färbung ein, die jedoch eine Zeitlang beim Durchschütteln mit Luft wieder zum Verschwinden gebracht werden kann: Hat dann ein Ueberschuss von Amalgam einige Zeit eingewirkt, so wird die Flüssigkeit auch durch fortgesetztes Durchleiten von Luft nicht mehr entfärbt. Durch Zusatz von Wasser zu der etwas eingeengten Lösung fällt ein dunkelrother Niederschlag aus, der als Amidoanthrachinon (Schmp. 250° C.) leicht identificirt werden konnte. Der ganze Bromgehalt befindet sich als Bromnatrium in der wässerigen Lösung.

Diese dreifache Einwirkung des Natriumamalgams: zuerst Bildung von Hydroanthrachinon, dann Ersetzen des Broms durch Wasserstoff und Reduktion der Nitro- zur Amidogruppe — ist für alle Bromnitroderivate des Anthrachinons, soweit wir solche kennen gelernt haben, charakteristisch.

Uebrigens ist, wie ich später mit Hrn. Diernfellner gefunden habe, dieses Nitrobromanthrachinon nicht immer das erste direkte Produkt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tetrabromanthracen, sondern es geht ihm die Bildung von Nitrobibromanthrachinon (der einfachsten Speculation entsprechend) voraus und

erst durch sehr anhaltendes Kochen mit der überschüssigen Salpetersäure scheint ein Bromatom eliminirt zu werden.

Interessant ist ferner, dass aus diesem Nitrobromanthrachinon dasselbe Amidoanthrachinon entsteht, wie aus dem Nitroanthrachinon: Eine Thatsache, die beweist, dass beim Nitriren des Tetrabromanthracens und des Bibromanthracens die eingeführte Nitrogruppe der Chinonbindung gegenüber an dieselbe Stelle des Anthracenkernes tritt.

Endlich haben wir auch Bibromanthracentetrabromid der gleichen Einwirkung von rauchender Salpetersäure unterworfen: Auch hier ist zur Einleitung der Reaktion Erhitzen und zur Beendigung derselben, um bei Anwendung der 15—20fachen Gewichtsmenge Säure vollständige Lösung zu erhalten, langes Kochen nothwendig. Das durch Fällen der Salpetersäurelösung mit Wasser abgeschiedene Produkt ist ein Gemenge zweier Körper, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkohol trennen lassen. Die in diesem Lösungsmittel schwer lösliche Substanz entsteht in unbedeutenderer Menge und ist ein nur schwach gelb gefärbtes, fast weisses Pulver, das bis jetzt noch nicht weiter untersucht ist. — Das in Alkohol leicht lösliche Produkt der Einwirkung dagegen ist von rothbrauner Farbe, in Benzol, Aether und Eisessig löslich und wird am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 105° C., und nach den Analysen wie nach seinen Reaktionen ist es als Dinitrotetrabromanthrachinon anzusprechen.

Die Resultate der Analysen sind folgende: C = 27.15 pCt. — N = 4.84 pCt., während die Formel $C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$ verlangt: C = 27.36 pCt. — N = 4.5 pCt. Da bei der Brombestimmung statt der berechneten 52.11 pCt. nur 50.3 pCt. gefunden wurden, so habe ich später Herrn Diernfellner veranlasst, Controlanalysen auszuführen und diese haben dann ergeben:

	Gefunden		Berechnet
C	27.25	27.17	27.36 pCt.
H	0.89	1.01	0.32 -
Br	51.86	51.94	52.11 -

Das Dinitrotetrabromanthrachinon ist nicht sublimirbar und liefert beim Schmelzen mit Kali eine Schmelze, aus deren wässriger Lösung durch Säuren dunkelbraune Produkte ausgefällt werden. — Durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam wird Diamidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 236° C. gebildet, das auch in allen seinen Eigenschaften sich mit dem α-Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen (Lieb. Ann. 160, 149) identisch erweist. Die beim Beginn der Einwirkung des Natrium-

amalgams zuerst entstandene, rothe Färbung verschwindet beim Durchschütteln mit Luft, so dass also auch bei dieser Verbindung die charakteristische Anthrachinonreaktion unzweifelhaft constatirt ist.

Freiburg i. B. den 9. April 1881.

---

187. Ed. Donath: Ueber eine volumetrische Bestimmung von Chrom und Mangan neben Eisenoxyd und Thonerde.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 14. April.)

Das Chamäleon wird in der Massanalyse bisher nur bei in neutraler oder saurer Lösung erfolgenden Titrirungen benutzt und zwar bekanntlich in der Weise, dass man die Permanganatlösung zu der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zum Eintritt der Rosafärbung zufliessen lässt. Verfährt man jedoch umgekehrt, indem man die zu prüfende Flüssigkeit und zwar zu einer stark alkalischen und heissen Permanganatlösung (die ebenfalls energisch oxydirend wirkt) zufügt, so lassen sich dadurch die Bestimmungen mehrerer Metalle, welche durch alkalische Permanganatlösung höher oxydirbare Oxyde bilden, bei gleichzeitiger Anwesenheit solcher Metalle ausführen, deren Oxyde durch das vorhandene Alkali einfach gefällt, aber nicht zugleich durch das Permanganat höher oxydirt werden, deshalb auf letzteres ohne reducirende Wirkung sind.

Ich habe von den vielen in dieser Richtung möglichen Fällen bisher die in technischer Beziehung besondere wichtige Bestimmung des Chroms und des Mangans bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde näher untersucht.

Lässt man in eine mit Natriumcarbonat und etwas Natronlauge stark alkalisch gemachte und fast zum Kochen erhitzte Permanganatlösung eine neutrale Chromoxydlösung einfliessen, so wird das entsprechende Chromoxyd sofort in Chromsäure übergeführt, während sich Mangansuperoxyd ausscheidet:

$$Mn_2O_7 + Cr_2O_3 = 2CrO_3 + 2MnO_2.$$

Der Prozess ist beendet, wenn die über dem sich rasch und gut absetzenden, braunen Niederschlage stehende Flüssigkeit die rein gelbe Farbe alkalischer Chromatlösungen und nicht den geringsten Stich in's Gelbrothe hat, was mit befriedigender Schärfe zu erkennen ist.

Die Gegenwart selbst beträchtlicherer Mengen von Eisenoxyd und Thonerde in der das Chrom enthaltenden Lösung verhindert das Erkennen der Beendigung der Titrirung durchaus nicht, indem diese

Oxyde, weil in der Hitze gefällt, sich ebenfalls mit dem gebildeten Mangansuperoxyd ziemlich rasch absetzen. Hat man durch einen Vorversuch das ungefähre Wirkungsverhältniss der alkalischen Chamäleonlösung gegen die zu prüfende Chromlösung ermittelt, so kann man bei den weiteren Titrirungen das Ende derselben mit ganz befriedigender Schärfe erkennen. In der That ist auf diese Weise die volumetrische Bestimmung des Chroms ohne vorherige Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde ermöglicht, wie mir die befriedigenden Resultate zahlreicher bereits angestellter Versuche mit Mischungen von bekannten Gehalten gezeigt haben.

Läset man in eine heisse mit Natriumcarbonat stark alkalisch gemachte Permanganatlösung die neutrale Lösung eines Mangansalzes einfliessen, so bildet sich sofort ein Niederschlag, der sowohl das Mangan des Permanganates als das des Mangansalzes enthält, sich wahrscheinlich nach der Gleichung bildend:

$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2.$$

Hierbei ist der Prozess als beendet anzusehen, wenn die über dem sich ebenfalls gut absetzenden Niederschlage von Mangansuperoxyd stehende Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, also nicht den geringsten Stich in Rosa besitzt, was ebenfalls mit genügender Schärfe zu erkennen ist. Selbst beträchtlichere Mengen von Eisenoxyd und Thonerde in der das Mangan enthaltenden Lösung verhindern die Erkennung des Endes der Titrirung aus den gleichen wie früher bei der Bestimmung des Chroms angegebenen Gründen nicht.

Indem ich diese vorläufige Mittheilung mache, behalte ich mir die baldige ausführliche Beschreibung der Einzelheiten der Ausführung dieser Bestimmung, sowie die Mittheilung der erhaltenen Resultate vor, hoffend einige weitere Anwendungen dieser dem Principe nach beschriebenen Methode: Einschliessenlassen der Probeflüssigkeit in eine heisse alkalische Chamäleonlösung verzeichnen zu können.

Leoben im April 1881.

---

188. W. Staedel u. O. Siepermann: Ueber eine neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. April.)

In einer früheren Mittheilung [1]) haben wir über die Einwirkung von Bromacetylbenzol, $C_6H_5 - CO - CH_2Br$, auf Dimethylanilin berichtet und als Hauptprodukte der Reaktion eine gelbe, schön kry-

[1]) Diese Berichte XIII, 841.

stallisirende, in Wasser unlösliche, basische, bei 119—120° schmelzende Verbindung und ein ebenfalls schön krystallisirendes, in Wasser lösliches Produkt, ein Bromid, bezeichnet. Die eingehende Untersuchung dieser Verbindungen sowohl, als auch das Studium der Einwirkung von Bromacetylbenzol auf andere tertiäre aromatische Basen, und auf Monomethylanilin haben uns in den Stand gesetzt, die früher ausgesprochene Ansicht über den Verlauf der Reaktion zu modificiren und gestatten uns mit Sicherheit die folgende Zersetzungsgleichung aufzustellen.

$$2\,C_6H_5\cdots N(CH_3)_2 + C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2Br = C_6H_5\cdots N\langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\cdots CO\cdots C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5\cdots N(CH_3)_2Br\,.$$

Diese Reaktion, welche bei 70° beginnt und unter freiwilliger Erwärmung bis auf 145—150° zu Ende geht, veranlasst also einen Ersatz von Methyl im Dimethylanilin durch den Rest $C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2\cdots$ des Bromacetylbenzols und die Bildung von Methylbromid, welches letztere sich sofort mit Dimethylanilin zu Trimethylphenylammoniumbromid verbindet.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der sauerstoffhaltigen Base gegen Alkylhalogenide. Aethylbromid greift sie selbst bei Temperaturen etwas über 100° nicht an. Aethyljodid und noch glatter Methyljodid wirken aber schon bei 70° darauf ein und bilden neben Jodacetylbenzol Jodide sauerstofffreier Ammoniumbasen.

Einerseits entzieht also das Bromid des Radikals $C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2\cdots$ dem Dimethylanilin ein Methyl und setzt an dessen Stelle eben dieses Radikal, andrerseits wird durch das Jodid eines Alkoholradikals und zwar durch Methyljodid, also das kohlenstoffärmere, glatter als durch Aethyljodid, das kohlenstoffreichere, der so entstandenen sauerstoffhaltigen Base das Radikal $C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2\cdots$ wieder entzogen und durch Methyl resp. Aethyl ersetzt, indem sich Dimethylanilin regenerirt, resp. Aethylmethylanilin bildet. Beide Reaktionen, die man in gewissem Sinne reciprok nennen könnte, beginnen bei 70°. Die eine bedingt freiwillige Erwärmung bis gegen 150°, die andere verlangt Zufuhr von Wärme, doch hat die Temperatur nicht über 100° zu steigen. Durch nachstehende Gleichung, in welcher M. ein Halogenatom bedeuten mag, können diese Zersetzungen veranschaulicht werden:

$$C_6H_5\cdots N(CH_3)_2 + C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2M = C_6H_5\cdots N\langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\cdots CO\cdots C_6H_5 \end{matrix} + CH_3M\,.$$

In der Richtung von links nach rechts dieser Gleichung geht die Reaktion wenn M = Brom, in umgekehrter Richtung, wenn M = Jod.

Höchst bemerkenswerth ist hier der Unterschied im Verhalten der Alkylbromide und -jodide.

Das bei einer der obigen Reaktionen entstehende Jodacetylbenzol haben wir noch nicht krystallinisch abgeschieden, dasselbe aber mit Hülfe der Isoindolreaktion sicher nachgewiesen.

Dass die sauerstoffhaltige Base wirklich entsprechend der oben gegebenen Formel zusammengesetzt ist, haben wir durch ihre Bildung aus Monomethylanilin und Bromacetylbenzol, welche schon bei ganz gelindem Erwärmen auf einander einzuwirken beginnen und dann unter freiwilliger Erwärmung nach folgender Gleichung reagiren:

$$2C_6H_5\cdots NHCH_3 + C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2Br = C_6H_5\cdots N\begin{<}{CH_3}{CH_2\cdots CO\cdots C_6H_5} + C_6H_5\cdots NHCH_3, HBr$$

constatirt.

Wie auf Dimethylanilin wirkt Bromacetylbenzol auch auf Dimethyl-*m*-toluidin leicht und unter freiwilliger Erwärmung ein. Mit Dimethyl-*o*-toluidin reagirt Bromacetylbenzol anders. Es bedarf längerer und stärkerer Erwärmung um eine Einwirkung beider auf einander hervorzubringen. Die Reaktion soll noch eingehend studirt werden.

Die hier skizzirten Versuche sind im Tübinger Laboratorium ausgeführt worden und werden von dem einen von uns im Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt fortgesetzt werden. Durch diese kurze Veröffentlichung (die ausführliche Abhandlung liegt bereits druckfertig zur Publikation in Liebig's Annalen vor) soll nur die weitere Untersuchung der Einwirkung von Bromacetylbenzol und ähnlichen Bromiden auf secundäre und tertiäre aromatische Basen vorbehalten werden. Sodann ist beabsichtigt, die Reaktion von Alkyljodiden auf tertiäre Basen mit kohlenstoffreicheren Alkoholradikalen zu untersuchen.

Die von Claus und Rautenberg beobachtete Zersetzung des Dimethylanilins durch Amylbromid (diese Berichte XIV, 620) steht in nächster Beziehung zu der oben beschriebenen Reaktion. Es wäre höchst interessant zu erfahren, wie die neue Base, das Methylamylanilin, auf Methyljodid reagirt.

Darmstadt, 13. April 1881.

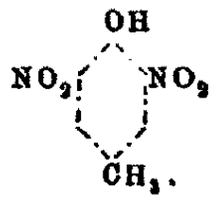
189. E. Nölting und E. Salis: Ueber Nitroderivate der Kresole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Nölting.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte (S. 567) erschienene Mittheilung der Herren A. W. Hofmann und W. v. Miller veranlasst uns einige Beobachtungen über nitrirte Kresole schon jetzt mitzutheilen, wenn unsere Arbeit auch noch nicht nach allen Richtungen hin abgeschlossen ist. Die Herren Hofmann und v. Miller haben die Mononitrokresole studirt; wir haben uns auf die Untersuchung der Di- und Trinitroderivate beschränkt und versucht, die Constitution derselben klar zu legen.

Dinitroparakresol.

Das Dinitroparakresol ist schon von verschiedenen Forschern dargestellt worden; seine Constitution erhellt aus den Arbeiten von P. Wagner und Friederici. Ersterer erhielt es durch Behandeln von Dinitrotoluidin (aus Paraacettoluid) mit Kalilauge; Letzterer führte dasselbe Dinitrotoluidin durch Oxydation in Chrysanissäure über, deren Constitution früher von Salkowski festgestellt worden war. Dieses Dinitroparakresol vom Schmelzpunkt 84° hat demnach die Formel:



Da bekanntlich die Aether der Phenole sich in jeder Beziehung den Kohlenwasserstoffen analog verhalten, so mussten die Aether dieses Kresols bei der Reduktion Diamine der Metareihe und diese, bei Behandlung mit Diazoverbindungen, Chrysoidine liefern. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Der Aethyläther des Dinitrokresols, $C_6H_2.CH_3(NO_2)_2(OC_2H_5)$ bildet sich ganz glatt in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen des in Alkohol suspendirten Silbersalzes mit Jod oder Bromäthyl. Auch aus dem Blei oder Kaliumsalze kann man ihn erhalten, jedoch weniger leicht. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachheriges Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält man die Verbindung $C_6H_2.CH_3.(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$. Die freie Base ist leicht zersetzlich und wurde nicht isolirt. Setzt man zu einer mit der berechneten Menge Alkali neutralisirten Lösung des Chlorhydrates ein Molekül Diazobenzolchlorid, so erhält man das Chrysoidin in braunen Flocken. Durch Kochsalz wird die Verbindung vollständig aus der Lösung ausgefällt. In tinktorieller Beziehung steht sie dem Chrysoidin aus Diazo-

benzolchlorid und Tolylendiamin aus Dinitrotoluol nahe, und zeigt überhaupt alle charakteristischen Reaktionen dieser Farbstoffklasse.

Behandelt man 2 Moleküle, $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$, mit einem Molekül Natriumnitrit, so erhält man einen dem Bismarck-Braun analogen Farbstoff.

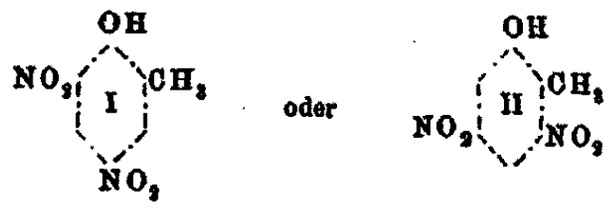
Die Chrysoidinreaktion scheint demnach auch bei den Diamidoderivaten der Aether der Phenole zur Stellungsbestimmung der Nitrogruppen zulässig zu sein.

Dinitroorthokresol.

Wir haben diese Verbindung erhalten 1) durch Ueberführen von reinem Orthotoluidin in die Diazoverbindung und Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure.

2) Durch Sulfoniren von reinem Orthokresol und schwaches Erwärmen der in Wasser gegossenen Lösung mit Salpetersäure. Das Orthodinitrokresol, $C_6H_2.CH_3.OH.(NO_2)_2$, schmilzt bei 86°, und ist mit dem von Piccard[1]) im Saffransurrogat aufgefundenen gelbsalzigen Dinitrokresol identisch.

Der Aethyläther, $C_6H_2CH_3.(OC_2H_5)(NO_2)_2$, das Chlorhydrat, $C_6H_2CH_3(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$, und das Chrysoidin wurden in analoger Weise wie bei der Paraverbindung erhalten. Die beiden Nitrogruppen stehen also auch hier einander gegenüber in Meta-Stellung. Liess sich die Stellung einer derselben zum Hydroxyl bestimmen, so konnte über die Constitution des Dinitrokresols kein Zweifel mehr obwalten, denn nur zwei Formeln sind möglich.



Wir haben nun gefunden, dass das aus Ortho-Acettoluid entstehende 1.2.4 Nitrotoluidin, $C_6H_3.\underset{(1)}{NH_2}.\underset{(2)}{CH_3}.\underset{(4)}{NO_2}$, durch Ueberführen in die Diazoverbindung und Behandeln mit Salpetersäure dasselbe Dinitroorthokresol liefert, welches wir auf den zwei oben erwähnten Wegen erhalten hatten. Daraus folgt, dass demselben die Formel I zukommt.

Trinitrometakresol.

Führt man Metakresol, aus Thymol, in gleicher Weise wie Orthokresol, erst mit Schwefelsäure in die Sulfosäure über und behandelt dieselbe sodann mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man nicht

---

[1]) Piccard, diese Berichte VIII, 686.

ein Dinitro-, sondern ein Trinitrokresol, das bei 106° schmilzt und in vielen Beziehungen sich der Pikrinesäure ganz analog verhält. Es scheint mit allen bis jetzt beschriebenen Trinitrokresolen identisch zu sein.

Wahrscheinlich stehen die drei Nitrogruppen zu einander in der Stellung 1.3.5; jedoch können wir sichere Beweise für diese Anschauungsweise noch nicht beibringen. Beim Behandeln des Aethyläthers, $C_6H(OC_2H_5)(CH_3)(NO_2)_3$, mit alkoholischem Ammoniak oder mit Anilin tritt jedenfalls keine salpetrige Säure aus, was stattfinden sollte, wenn sich Nitrogruppen in Ortho-Stellung zu einander in der Verbindung vorfänden.

Nitrirung von käuflichem Kresol. Kresol von Kahlbaum, das, wie Hr. Dr. Bannow mir gütigst mittheilte, aus einem an Orthoverbindung reichen Toluidin dargestellt worden war, ergab ein Gemisch von Dinitro-, Ortho- und Parakresol, die sich durch die Baryumsalze verhältnissmässig leicht trennen liessen, jedoch kein Trinitroderivat. Nur das Metakresol scheint eine solche Verbindung zu liefern im Stande zu sein.

Es erübrigt noch, die Constitution des von Martius und Wichelhaus [1]) untersuchten, bei 110° schmelzenden Dinitrokresols aufzuklären und das dem Metakresol entsprechende Dinitroderivat darzustellen. Sobald unsere Untersuchung vollständig abgeschlossen ist, werden wir eine genauere Beschreibung der oben erwähnten Verbindungen, nebst analytischen Belegen, und eine Discussion der ziemlich umfangreichen Litteratur über Di- und Trinitrokresole folgen lassen.

Mülhausen im Elsass. Ecole de Chimie.

Nachdem ich die oben verzeichneten Notizen in der Sitzung vom 11. April vorgetragen, wurde eine Arbeit des Hrn. W. Städel verlesen, der das Para- und Orthodinitrokresol auf anderem Wege erhalten und in sehr eleganter Weise die Constitution derselben bestimmt hat. Die Beobachtungen und theoretischen Ansichten des Hrn. Städel und die unsrigen stimmen vollkommen überein; nur finden wir den Schmelzpunkt des Orthodinitrokresols um 4 Grade höher.

---

[1]) Martius und Wichelhaus. Diese Berichte II, 207.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die Reduktion der Vanadinsäure auf nassem Wege von C. Rammelsberg (*Monatsber. Berl. Akad.* 1880, 787). Verfasser wiederholte die Versuche Roscoes zur Reduktion der Vanadinsäure (*Ann. Chem. Suppl.* 6, 77), welche mit den von Czudnowicz (*Pogg. Ann.* 120, 17) veröffentlichten Thatsachen nicht übereinstimmen, und fand die Angaben Roscoes bestätigt; nur erreichte die Reduktion durch Zink nicht das Oxyd V_2O_2, sondern blieb bei einem Gemenge von V_2O_2 mit V_2O_3 stehen. Schertel.

Darstellung von Sulfurylchlorid von Hans Schulze (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 351). Die flüssige Mischung, welche entsteht, wenn schweflige Säure von Camphor absorbirt wird, liefert beim Behandeln mit Chlor Sulfurylchlorid. Da der Camphor bei dieser Reaktion fast unverändert bleibt, so kann man durch abwechselndes Einleiten von schwefliger Säure und Chlor unter gleichzeitiger Abkühlung beliebig grosse Mengen von Sulfurylchlorid herstellen. Schotten.

Ueber einige complexe Verbindungen des Schwefels mit dem Stickstoff von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 92, 726). Verfasser hat früher (vergl. *diese Berichte* XIV, 253) durch Erhitzen von Schwefelchlorür, S_2Cl_2, mit Schwefelstickstoff eine Verbindung, S_4N_3, erhalten. Dieselbe Verbindung scheidet sich ab, wenn man Schwefelchlorür zu einer kalten Lösung von Schwefelstickstoff in Chloroform setzt. Setzt man jedoch Schwefelchlorür zu festem Schwefelstickstoff, so wird die Flüssigkeit tief braun und es scheidet sich ein intensiv schwarzes leichtes Pulver aus, welches grünen Metallreflex zeigt und auf Papier einen intensiv carminrothen Strich macht. Seine Zusammensetzung ist $S_6N_4Cl_2 = 2S_2N_2 + S_2Cl_2$ und es wird bezeichnet als Dithiotetrathiazylchlorid. Es ist wenig beständig. Mit Schwefelsäure geht es in das nicht isolirbare Sulfat über, durch Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt, durch Wasser erst mit gelbbrauner Farbe gelöst, dann zersetzt und durch Hitze zerlegt in S_2Cl_2 und S_4N_3Cl: $3S_6N_4Cl_2 = 4S_4N_3Cl + S_2Cl_2$. Setzt man Thiazylchlorid, SNCl, zu Schwefelchlorür, so erhält man beim Schütteln bräunlich gelbe Krystalle, $S_3N_2Cl_2$, „Thiodithiazyldichlorid“, das schon von Fordos und Gélis dargestellt worden ist. Mit Schwefelsäure giebt es unter Salzsäureentwickelung eine lebhaft rothe

Lösung, mit Wasser einen schwarzen wenig löslichen Niederschlag. Bei 100° zersetzt es sich unter Entwickelung von Chlor und Thiazylchlorid in eine rothe Verbindung, anscheinend S_3N_3Cl und in Thiotrithiazylchlorid, S_4N_3Cl. Pinner.

Ueber Pentathionsäure von Vivian Lewes (*Chem. Soc.* 1881, 68—76). Der Verfasser hatte sich die Darstellung reiner pentathionsaurer Salze zur Aufgabe gestellt. 1) Bariumpentathionat: Die Wackenroder'sche Lösung, erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, letzterer in geringem Ueberschusse, in Wasser, wurde nur zur Hälfte mit Barytwasser gesättigt, durch 24 stündiges Stehen geklärt, filtrirt und über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt. Nach 18 Tagen erfolgte eine Krystallisation von tetrathionsaurem Baryt in feinen nadelförmigen Krystallen. Die Mutterlauge setzte nach wenigen Tagen dünne quadratische Platten — gemischt mit wenigen länglichen rectangulären Krystallen — ab, welche nach der Analyse ein Gemenge oder ein Doppelsalz von Tetra- und Pentathionat waren; eine dritte Krystallisation ergab endlich kleine längliche, rechtwinklige Krystalle, deren Analyse sehr nahe mit der Formel $BaS_5O_6 . 3H_2O$ übereinkam. Bariumpentathionat zersetzt sich in trockenem Zustande wenig unter 100° C. in Bariumsulfat, schweflige Säure, Schwefel und Wasser. In Wasser löst es sich leicht und kann in nicht zu concentrirten Lösungen ohne Zersetzung gekocht werden. — 2) Kaliumpentathionat: Die Wackenroder'sche Lösung wird durch sehr verdünnte Kalilauge in kleinen Portionen allmälig bis zur Hälfte neutralisirt und nach dem Klären über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt. Nach einigen Wochen erfolgt zuerst eine Krystallisation von tetrathionsaurem Kali; die zweite Krystallisation ergibt ausser dem genannten Salze halbdurchsichtige, wahrscheinlich rhombische Krystalle von der Formel $K_2S_5O_6 . 2H_2O$; die dritte Krystallisation lieferte kleine, glänzende, anscheinend monokline Krystalle von der Zusammensetzung $K_2S_5O_6 . H_2O$. Die Mutterlauge hiervon zersetzte sich rasch unter Ausscheidung von Schwefel. Auch das wasserfreie Salz, $K_2S_5O_6$, wurde auf demselben Wege erhalten in sehr kleinen kurzen Prismen, bisweilen gemengt mit dem Salze mit 1 Mol. H_2O. Die festen Kalisalze erleiden noch unter 100° C. die gleiche Zersetzung wie das Barytsalz und können ebensowenig wie dieses aus wässeriger Lösung umkrystallisirt werden, weil sie bei einer gewissen Concentration unter Ausscheidung von Schwefel in Tetrathionat übergehen. Die Lösungen der beschriebenen Salze schieden mit concentrirten Alkalien augenblicklich Schwefel ab und zeigten auch das übrige Verhalten der Pentathionsäure. Schertel.

Ueber die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure von J. T. Dunn (*Chem. News* 43, 121). Der Verfasser hat die Lös-

lichkeit von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. bei 15° bestimmt, indem er das Gas durch die Säure leitete, so lange noch etwas absorbirt wurde, die Gewichtszunahme wog und daraus das gelöste Volum berechnete. Er fand den Absorptionscoëfficienten zu 28.14 bei 760 mm Druck. Dies differirt beträchtlich von einer Angabe Lunge's der allerdings ohne Beschreibung der Methode der Löslichkeits-Bestimmung und der Temperatur für eine Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.841 die Zahl 5,8 fand. — Diese Zahl stimmt etwa mit derjenigen, welche der Verfasser erhielt, wenn er das Schwefeldioxyd in einer Röhre über Schwefelsäure stehen liess, bis keine Absorption mehr bemerkbar war. Es zeigt sich daraus, dass selbst lange Berührung des Gases mit der Absorptionsflüssigkeit zu auch nur annähernder Sättigung nicht ausreicht. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 84° verminderte sich der Absorptionscoëfficient der Säure (1.840 spec. Gew.) auf 4,5. Will.

Einwirkung der Salzsäure auf Bleichlorid von A. Ditte (*Comt. rend.* 92, 718). Als Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchung über die Einwirkung der Salzsäure auf die Metallchloride beschreibt Verfasser jetzt das Verhalten von Bleichlorid gegen die Säure. Die Löslichkeit des Chlorbleies in Wasser vermindert sich anfangs auf Zusatz von Salzsäure, um bei immer weiterem Zusatz wieder zuzunehmen. In 1 kg Salzsäure lösen sich bei einem Säuregehalt

	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 55°	bei 86°
von 0 pCt.	8.0 g	11.8 g	17 g	21 g	31 g $PbCl_2$
5.6 -	2.8	3.0	4.6	6.5	12.4
10.0 -	1.2	1.4	3.2	5.5	12.0
18.0 -	2.4	4.8	7.2	9.8	19.8
21.9 -	4.7	6.2	10.4	12.9	23.8
31.5 -	11.9	14.1	19.0	24.0	38.0
46.0 -	29.9	bei 17° 30.0			

Ein gleiches Verhalten zeigen Brom- und Jodblei. Die zuerst sich vermindernde Löslichkeit des letzteren steigt bei weiterem Jodwasserstoffsäurezusatz, und aus sehr concentrirter Säure hat bereits Berthelot das Salz $PbJ_2 . HJ + 5H_2O$ erhalten. Das Bromblei, von welchem bei 10° in 1 L Wasser sich etwa 6 g lösen, scheidet sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zum Theil aus, löst sich aber bei weiterem Säurezusatz wieder auf. Nun wächst die Löslichkeit sehr stark, so dass bei einer Säure $72HBr : 100H_2O$ in 1 kg sich bei 10° ca. 550 g $PbBr_2$ lösen, noch mehr bei höherer Temperatur, und beim Abkühlen scheiden sich weisse, seidenglänzende Nadeln, $PbBr_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, aus. Sättigt man eine mit überschüssigem Bromblei versetzte Lösung völlig mit Bromwasserstoffgas, so erhält man beim Abkühlen die Verbindung $5PbBr_2 . 2HBr . 10H_2O$ in

weissen Nadeln. Verfasser nimmt daher an, dass auch beim Chlorblei die eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnisse in Salzsäure auf der Entstehung eines sauren aber durch Abkühlen nicht abscheidbaren Salzes beruhen. Pinner.

Ueber neue Verbindungen der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak von L. Troost (*Compt. rend.* 92, 715—718). Bereits früher (*diese Berichte* XII, 1208) hatte Verfasser verschiedene Verbindungen zwischen Salzsäure und Ammoniak durch Zusammenleiten der Gase dargestellt. Jetzt sind auf dieselbe Weise gewonnene Verbindungen des Ammoniaks mit Brom- und Jodwasserstoffsäure beschrieben.

1) Diammoniakbromhydrat, $2NH_3 + HBr$. Seine Dissociationstension ist

bei	—27°	90 mm	bei	— 3°	290 mm	bei	+20°	1025 mm
-	—19°	145 -	-	0°	350 -	-	+26°	1320 -
-	—10°	210 -	-	+14.8°	775 -	-	+31°	1660 -

2) Tetraammoniakbromhydrat, $4NH_3 + HBr$. Es schmilzt bei +6°, erstarrt bei raschem Abkühlen erst bei —20° und bildet rhomboidale Tafeln. Seine Dissociationstension ist

bei	—27°	160 mm	bei	0°	570 mm	bei	+25°	1600 mm
-	—14.5°	240 -	-	+ 9.8°	910 -	-	+30.1°	1945 -
-	— 5°	405 -	-	+19.5°	1365 -	-		

3) Heptammoiakbromhydrat, $7NH_3 + HBr$, schmilzt bei —20°, erstarrt oft erst bei —45°. Seine Dissociationstension ist

bei	—32°	540 mm	bei	—18.8°	900 mm	bei	—8°	1420 mm
-	—25.5°	690 -	-	—15°	1045 -	-	—5°	1590 -
-	—21.8°	835 -	-	—10°	1280 -	-	—2.8°	1745 -

4) Diammoniakjodhydrat, $2NH_3 + HJ$. Seine Dissociationstension ist

bei	—27°	10 mm	bei	0°	57 mm	bei	+35°	455 mm
-	—14°	20 -	-	+ 9°	100 -	-	+50°	940 -
-	—10°	27 -	-	+27°	280 -	-	+56°	1140 -

5) Tetrammoniakjodhydrat, $4NH_3 + HJ$, schmilzt bei —12°. Seine Dissociationstension ist

bei	—27°	130 mm	bei	—9.8°	235 mm	bei	+14.6°	700 mm
-	—19°	150 -	-	0°	380 -	-	+25°	995 -
-	—14°	180 -	-	+9.9°	580 -	-	+30°	1160 -

6) Heptammoniakjodhydrat, $7NH_3 + HJ$, schmilzt bei —28°. Seine Dissociationstension ist

bei	—29°	435 mm	bei	—6°	1000 mm
-	—25°	510 -	-	0°	1250 -
-	—17°	655 -	-	+9.4°	1620 -

Im Ganzen hat Verfasser als neue Verbindungen dargestellt:

	$HBr.NH_3 + NH_3$	$HJ.NH_3 + NH_3$
$HCl.NH_3 + 3NH_3$	$HBr.NH_3 + 3NH_3$	$HJ.NH_3 + 3NH_3$
$HCl.NH_3 + 2(3NH_3)$	$HBr.NH_3 + 2(3NH_3)$	$HJ.NH_3 + 2(3NH_3)$.

Pinner.

Ueber die Einwirkung frisch erhitzter Schwefelsäure auf Oele von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 92, 721). Verfasser hält seine im Jahre 1852 gemachte Beobachtung, dass frisch auf 320° erhitzte und wieder erkaltete Schwefelsäure mit fetten Oelen sich weit stärker erhitze als alte Schwefelsäure gleicher Concentration, aufrecht und führt eine Reihe neuer Thatsachen zur Bestätigung an. Er hat Leinöl von verschiedenem Herkommen untersucht und bei Anwendung von 25 ccm Oel und 5 ccm alter Säure von 83.5 pCt. eine Erwärmung von 38—66°, bei Anwendung von frisch erhitzter Säure aber eine Erwärmung von 112—148° beobachtet.

Pinner.

Ueber eine Potaschefabrikationsmethode von E. Engel (*Compt. rend.* 92, 725). Kaliumchlorid kann direct in Carbonat nach folgendem Verfahren umgewandelt werden. Man setzt einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorid Magnesia oder Magnesiumcarbonat zu und behandelt das Gemenge mit Kohlensäure. Es bildet sich zunächst Magnesiumbicarbonat, welches sich auflöst und nun mit dem Chlorkalium sich umsetzt zu Chlormagnesium und einem krystallinisch sich abscheidenden Doppelsalz, $MgCO_3.KHCO_3$:

$$3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 = 2(MgCO_3.KHCO_3) + MgCl_2.$$

Dieses Doppelsalz, das schon von Berzelius und St. Claire Deville aus Magnesia und Kaliumbicarbonat dargestellt worden ist, wird durch Erhitzen mit Wasser in Kaliumcarbonat und sich ausscheidendes Magnesiumcarbonat zerlegt. Bei diesem Process entgeht ein Theil des Chlorkaliums der Umsetzung. Man dampft daher die vom Doppelsalz resultirende Mutterlauge ein und lässt entweder Carnallit oder Chlorkalium auskrystallisiren. Das Verfahren ist patentirt und wird augenblicklich im Grossen in einer Versuchsfabrik zu Montpellier ausgeführt.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber Sulfoterephtalsäure von J. Remsen und W. Burney (*Amer. chem. journ.* II, 405). Schon früher (*diese Berichte* XII, 1433) hat Remsen gezeigt, dass die Sulfaminparatoluylsäure bei der Oxydation mit Permanganat ohne Zusatz von Alkali in Sulfoterephtalsäure und nicht in Sulfaminterephtalsäure übergeht. Verfasser haben

diesen Versuch wiederholt und es ist ihnen jetzt auch gelungen, das neutrale oder tertiäre Baryumsalz dieser Säure darzustellen. Zu dem Zweck wird eine Lösung des secundären Salzes in der Kälte und unter Abschluss der Luft mit Barytwasser behandelt. Das tertiäre Salz ist in Wasser schwer löslich, es krystallisirt mit 8 Molekülen Wasser. Durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure wird es in das mit 5 Molekülen Wasser krystallisirende primäre Salz verwandelt. Die aus der Sulfaminparatoluylsäure gewonnene Sulfoterephtalsäure wurde ausserdem mit der durch Oxydation von Cymolsulfosäure erhaltenen identificirt. Cymolsulfosäure wurde zunächst durch Bichromat und Schwefelsäure in die Sulfotoluolsäure von Flesch (*diese Berichte* VI, 481) übergeführt, diese dann durch Permanganat in die Sulfoterephtalsäure. Wird die letztere mit Phosphorpentachlorid und das daraus resultirende Chlorid mit Ammoniak behandelt, so bildet sich ein Amid von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}SO_2.NH\\CO\\CONH_2\end{cases}.$$

Die Sulfogruppe steht zu der einen Carboxylgruppe in der sogenannten Orthostellung. Schotten.

Eine Synthese der Salicylsäure von E. Smith (*Amer. chem. journ.* II, 338). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Theil benzoësaurem Kupfer mit 3 Theilen Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° wurden nachweisbare Mengen von Salicylsäure erhalten, die nach folgender Gleichung entstanden sein mag:

$$2Cu\{C_6H_5CO_2\}_2 + 2H_2O = Cu_2O + 3C_6H_5COOH + C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH.\end{cases}$$

Die Benzoësäure wurde aus dem, mittels Schwefelwasserstoff von Kupfer befreiten Filtrat durch einen Strom von Wasserdampf ausgetrieben. Nach dem Eindampfen der zurückbleibenden Lösung krystallisirte die Salicylsäure aus. Schotten.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron und Kali, vorläufige Mittheilung von R. Richter (*Journ. prakt. Chem.* N. F. 23, 349). Durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf basisch salicylsaures Natron oder Kali wird das Keton $C_{12}H_8O.CO$ (Schmelzpunkt 170°) erzeugt, welches Merz und Weith (*diese Berichte* XIV, 191) durch Oxydation ihres Methylendiphenyloxyds erhalten haben. Dasselbe entsteht auch durch Destillation von phosphorsaurem Phenyl mit neutralem oder basischem salicylsaurem Alkali und ferner durch trockne Destillation von chlorsalicylsaurem Natron. Schmelzendes Kali zerlegt es in Phenol und Salicylsäure. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure

wird es in das oben erwähnte Methylendiphenyloxyd, durch Natriumamalgam in den bei 199° schmelzenden Körper

$$C_{26}H_{18}O_3 = 2C_{13}H_8O_2 - O + H_2$$

übergeführt. Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen Substitutionsprodukte des Ketons. — Isomer mit diesem Keton ist das durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron oder auf Salicylsäureäther entstehende. Sein Schmelzpunkt liegt bei 91°; es löst sich in Alkalien. Gegen Kali und Jodwasserstoffsäure ist es viel beständiger als das isomere. Aetzkalk zerlegt es in Diphenylenoxyd und Diphenylketon; Natriumamalgam scheint dasselbe nicht zu verändern. Brom und concentrirte Schwefelsäure erzeugen Substitutionsprodukte; rauchende Salpetersäure wirkt nitrirend unter Abspaltung von Kohlensäure. Schotten.

Ueber Parajodbenzylverbindungen von C. F. Mabery (*Amer. chem. journ.* II, 250). Durch successives Behandeln von Parajodbenzylbromid mit Natriumacetat und kaustischem Ammon erhält man den Parajodbenzylalkohol. Er krystallisirt aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff in weissen Blättchen, aus heissem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 71.75°; er besitzt den aromatischen Geruch des Bromids, ist aber ohne Wirkung auf die Schleimhäute. — Das Acetat konnte nicht im reinen Zustand erhalten werden. Kocht man das Bromid mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium, so bildet sich das, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 50.5° schmelzende Parajodbenzylcyanid, welches durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in die Parajod-α-toluylsäure (Schmelzpunkt 135°) übergeführt wird. Wendet man statt des Cyankaliums das Rhodankalium an, so resultirt das Parajodbenzylsulfocyanat, Schmelzpunkt 40°. — Erwärmt man eine Lösung von Parajodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich bald das bromwasserstoffsaure, tertiäre Amin aus. Ein Gemisch des tertiären und secundären Salzes fällt auf Zusatz von Wasser; aus dem getrockneten Gemisch wird das secundäre Amin mit heissem Alkohol extrahirt. Die wässrigen Mutterlaugen enthalten ein Gemisch des bromwasserstoffsauren secundären und primären Amins, aus welchem das letztere nach dem Eindampfen zur Trockne durch Wasser extrahirt wird. Das tertiäre und secundäre Amin sind krystallisirte Körper mit den Schmelzpunkten 114.5 beziehungsweise 76°. Das primäre Amin ist ein Oel. Dessen Carbonat schmilzt bei 113°. Alle drei Amine vereinigen sich mit Platinchlorid zu schwer löslichen Doppelsalzen. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol von M. Hönig (*Monatsh. für Chem.* 1, 251—257). Verfasser hat diese von Grabowski (*diese Berichte* IV, 661, 725) bereits studirte Reaktion noch einmal aufgenommen, um dadurch

möglicher Weise zu der Rosolsäure ähnlichen Produkten zu gelangen. Es wurde α-Naphtol verwendet, da das β-Naphtol undankbare Resultate lieferte. 1 Theil (50 g) Naphtol wurde mit $\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, $\frac{1}{2}$ Theil getrocknete Oxalsäure hinzugefügt und 3—4 Stunden im Paraffinbade auf 125 bis 130° erhitzt. Sobald die regelmässige Kohlenoxydentwickelung aufhörte und dieses Gas nur noch stossweise sich entband, wurde das Erhitzen unterbrochen und die erkaltete, dunkelviolette, harzige Masse, die von einem kupferrothen Körper durchsetzt sich zeigte, mit Wasser ausgekocht und ein beim Umschwenken suspendirt bleibender, hellrother, krystallinischer Körper durch Abschlemmen von der dunkel braunrothen Harzmasse möglichst getrennt. Die Harzmasse selbst wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei der krystallinische Körper als Rückstand blieb. Dieser wurde schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt und bildete alsdann blasse, rosa gefärbte, seidenglänzende Blättchen, die so gut wie unlöslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, schwer löslich in kochendem Eisessig und in Chloroform sind und die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}O_2$, Dicarbonyldinaphtylen, Naphtanthrachinon, nach Verfasser wahrscheinlich

$$C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle C_{10}H_6$$

besitzen. Die purpurviolette Färbung der Verbindung in Chloroform wird auf Zusatz eines fixen Alkalis tief sattgrün. An der Luft geht diese Farbe schnell in Gelbgrün, schliesslich in Braunroth über. Phosphorpentachlorid, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl sind ohne Einwirkung auf die Verbindung, Kaliumhydrat erzeugt bei 200° damit eine nach dem Ansäuern durch Aether auszuschüttelnde in gelbgrünen Tafeln krystallisirende Verbindung $C_{22}H_{14}O_3$, die schon bei 100° erweicht und Wasser abspaltet. Leitet man Chlor in die Chloroformlösung des Naphtanthrachinons, so lange farblose Krystalle sich ausscheiden, so erhält man ein Dichlorsubstitutionsprodukt $C_{22}H_{12}Cl_2O_2$; Brom erzeugt das entsprechende bromirte Produkt $C_{22}H_{10}Br_2O_2$; Salpetersäure erzeugt erst beim Kochen ein Gemenge von Nitroderivaten. Pinner.

Ueber gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren von Jul. Mauthner und Wilh. Suida (*Monatsh. f. Chem.* 2, 98—121). Verfasser haben Tetrabrompropionsäure auf folgendem Wege dargestellt. Allylalkohol wurde im doppelten Vol. Eisessig gelöst, so lange mit Brom versetzt, als dieses aufgenommen wurde, die Flüssigkeit in Wasser gegossen, mit etwas schwefliger Säure entfärbt und der abgeschiedene Dibrompropylalkohol nach der Vorschrift von Tollens mittelst Salpetersäure zu Dibrompropionsäure oxydirt. Aus dieser wurde Monobromacrylsäure dargestellt, welche ihrerseits mit der berechneten Menge Brom in Tribrompropionsäure übergeführt wurde.

Die Tribrompropionsäure, $C_3H_3Br_3O_2$, bildet lange, farblose, monosymmetrische Prismen ($a:b:c = 1.836:1:0.3151$, $\beta = 66^0\,0'$, beobachtete Formen: 100, 010, $\bar{1}01$, 110), schmilzt bei 95° und ist erheblich löslich in Wasser, unter welchem sie schmilzt, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. In warmer Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung auf. Das Baryumsalz, $(C_3H_2Br_3O_2)_2Ba + 5H_2O$, durch Sättigen der warmen alkoholischen Säurelösung mit Baryumcarbonat dargestellt, bildet sehr leicht verwitternde Nadelbüschel, die beim Kochen mit Wasser, besser noch beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in Kohlensäure, Brombaryum und unsymmetrisches Dibromäthylen, $CH_2.CBr_2$, zerfallen. Ob diese Tribrompropionsäure mit der gleich zusammengesetzten Säure von Linnemann und Penl (*diese Berichte* VIII, 1097), deren Schmelzpunkt zu 93° angegeben ist, und mit der von Michael und Norton aus Bromacrylsäure, die bei 92° schmelzen soll, identisch ist oder nicht, lassen Verfasser dahingestellt. Durch kurzes Aufkochen mit weingeistiger Kalilauge wurde die dreifach gebromte Propionsäure in Dibromacrylsäure übergeführt, welche durch Auflösen der ausgeschiedenen und abgesaugten Krystallmasse in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether isolirt und durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, in farblosen, warzigen Drusen krystallisirt, bei 85° schmilzt und mit der von Jackson und Hill (*diese Berichte* XI, 1671) aus Mucobromsäure gewonnenen Säure identisch ist. Das Bleisalz, $(C_3HBr_2O_2)_2Pb$, bildet farblose Blättchen, das Silbersalz, $C_3HBr_2O_2Ag$, lange, seidenglänzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° liefert die Dibromacrylsäure, wenn auch in sehr geringer Menge, dasselbe Dibromäthylen wie die Tribrompropionsäure. — Mit der berechneten Menge Brom mehrere Stunden auf 100° erhitzt, geht die Dibromacrylsäure in Tetrabrompropionsäure, $C_3H_2Br_4O_2$, über, welche aus Petroleumäther in farblosen Täfelchen krystallisirt, bei 125—126° schmilzt und durch Wasser und Basen sehr leicht in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Tribromäthylen (bei 163—164° siedend) zerlegt wird. Mit weingeistiger Kalilauge auf 60° erwärmt, geht sie zum Theil in Tribromacrylsäure, $C_3HBr_3O_2$, über. Die durch Aether vom Tribromäthylen befreite Salzlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure bildet, aus Petroleumäther umkrystallisirt, asymmetrische Krystalle und schmilzt bei 177°. Das Baryumsalz, $(C_3Br_3O_2)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, ebenso das Calciumsalz, $(C_3Br_3O_2)_2Ca + 3H_2O$. Die wässrige Lösung des Baryumsalzes spaltet sich beim Erhitzen auf 120° in Kohlensäure und Tribromäthylen. Versuche, die Tribromacrylsäure durch Bromanlagerung in Perbrompropionsäure überzuführen, hatten negativen Erfolg. — Die als Ausgangsmaterial benutzte Di-

brompropionsäure liefert beim längeren Kochen mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge Acetylen. — Verfasser geben schliesslich für die erwähnten gebromten Säuren Constitutionsformeln: Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$, Bromacrylsäure $CHBr.CH.CO_2H$, Tribrompropionsäure $CHBr_2.CHBr.CO_2H$, Dibromacrylsäure $CBr_2.CH.CO_2H$, Tetrabrompropionsäure $CBr_3.CHBr.CO_2H$, Tribromacrylsäure $CBr_2.CBr.CO_2H$. Pinner.

Ueber eine neue Isomere der Gluconsäure von M. Hönig (*Monatsh. f. Chem.* 1, 48—55). Verfasser hat durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 auf Gluconsäure eine mit dieser isomere Säure, die Paragluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, dargestellt, welche sich von der Gluconsäure durch die Krystallisirbarkeit ihrer Alkalisalze unterscheidet. Möglichst trockene Gluconsäure wird mit 2 bis 3 Theilen Salpetersäure von erwähnter Concentration bis zur völligen Lösung in Berührung gelassen, dann mit Ammoniak neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Das beim Erkalten in wasserhellen monosymmetrischen Krystallen anschiessende Ammoniumsalz, $C_6H_{11}O_7.NH_4$, wird durch Behandeln mit 60procentigem Alkohol, worin es nur wenig löslich ist, oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren von etwa beigemengtem Ammoniumnitrat befreit. Es verändert sich nicht beim Erhitzen auf 120°, bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich allmählich. Wird die Temperatur unter 130° erhalten, bis sich das Salz völlig gebräunt hat, so erhält man ein äusserst leicht lösliches Ammoniumsalz von gleicher Zusammensetzung. Dasselbe leicht lösliche Salz entsteht auch beim Ueberführen des Ammoniumsalzes in das Bleisalz und Neutralisiren der aus dem letzteren in Freiheit gesetzten Paragluconsäure mit Ammoniak. Verfasser lässt es dahingestellt, ob hier eine zweite Isomere der Gluconsäure vorliegt. Die freie Paragluconsäure ist ein fast farbloser, sauer schmeckender Syrup. Das Kaliumsalz, $C_6H_{11}O_7K$ (bei 100°), bildet wawellitähnliche, sehr leicht lösliche Krystallbüschel. Die Salze mit den alkalischen Erden konnten nicht krystallisirt dargestellt werden. Das Bleisalz, $C_6H_8O_7Pb_2$, entsteht auf Zusatz von Bleiessig zu der Lösung eines paragluconsauren Salzes als weisser, voluminöser Niederschlag.

Pinner.

Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde von C. Etti (*Monatsh. f. Chem.* 1, 262—278). Verfasser hat nach folgender Methode die Eichenrindengerbsäure isolirt. Die gröblich zerkleinerte Eichenrinde wurde bei 40—50° getrocknet, gepulvert und durch ein nicht zu feines Sieb geschlagen. Dadurch wurde das gerbstoffhaltige Parenchym von den auf dem Sieb zurückbleibenden, fast farblosen Bastfasern getrennt. Das Parenchym wurde mit sehr verdünntem Weingeist in gelinder Wärme ausgezogen, der colirte Auszug mit so viel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil des Aethers ungelöst blieb und dann mit Essig-

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

äther häufig ausgeschüttelt. Die Essigätherlösung wird bei möglichst niederer Temperatur vom Essigäther befreit. Aus dem Rückstand scheidet sich Ellagsäure aus. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und die so erhaltene Gerbsäure zunächst durch häufiges Ausziehen mit weingeistfreiem Aether von einer kleinen Menge Gallussäure und etwas Harz befreit und durch Ausziehen mit einem weingeistfreien Gemisch von 3 Theilen Essigäther und 1 Theil Aether von unlöslichem Phlobaphen getrennt. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt die reine Gerbsäure als ein röthlich weisses Pulver, welches leicht löslich in verdünntem Weingeist, etwas schwerer in Essigäther, schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Aether ist, mit Bleiacetat einen weisslich gelben Niederschlag giebt (bei Gegenwart von Phlobaphen ist der Niederschlag röthlichgelb), mit Eisenchlorid zunächst eine dunkelblaue Färbung, dann eine eben solche Fällung erzeugt und endlich Leimlösung fällt. Ihre Lösung kann nur bei Abwesenheit jeder Spur von Alkali oder Mineralsäure ohne Zersetzung eingedampft werden. Ihre Zusammensetzung ist $C_{17}H_{16}O_9$. Sie erträgt, ohne Veränderung zu erleiden, eine Temperatur von 130°, bei 130—140° spaltet sie $\frac{1}{2}H_2O$ ab und geht in $C_{34}H_{40}O_{17}$ über, ein braunrothes, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien, nicht in reinem Aether und Essigäther lösliches Pulver. Dieses Anhydrid kommt auch in der Eichenrinde vor und kann nach Entfernung der Gerbsäure durch Eindampfen des Rückstandes und Fällen mit Salzsäure, Lösen des Niederschlags in Weingeist, Wiederfällen etc., bis es aschenfrei ist, gewonnen werden. Seine Calcium- und Baryumverbindung, $C_{34}H_{38}O_{17}Ba$, sind in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Gerbsäure in das von Oser als Eichenroth bezeichnete Anhydrid, $C_{34}H_{26}O_{15} = 2\,C_{17}H_{16}O_9 - 3\,H_2O$, über. Dasselbe ist leicht in Weingeist und Alkalien, nicht in Wasser löslich. Durch Kochen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten wird die Gerbsäure ebenfalls in das Anhydrid übergeführt. Desgleichen färbt sich die gefällte Bleiverbindung der Gerbsäure in kurzer Zeit roth, indem die Säure sich anhydrisirt. — Die Gerbsäure ist kein Glycosid. Weder in Berührung mit Emulsin noch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie eine Spur Zucker ab, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130—140° geht sie zum grössten Theil in Eichenroth über, nur eine sehr geringe Menge wird unter Bildung von Gallussäure zerlegt. Erhitzt man die Gerbsäure mit concentrirter Salzsäure auf 150—180°, so entsteht ebenfalls in kleiner Menge Gallussäure und etwas Chlormethyl neben Eichenroth. Bei der trockenen Destillation liefert sie nur in geringer Menge ein Oel, aus welchem durch Destillation Dimethylbrenzcatechin (Veratrol), Brenzcatechin und ein noch höher siedendes Produkt getrennt wurden. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat giebt die Gerb-

säure Protocatechusäure, kleine Mengen von Brenzcatechin und Spuren von Phloroglucin. — Aus den angeführten Resultaten zieht Verfasser den Schluss, dass die Eichenrindengerbsäure ein Trimethyläther der Digallussäure ist. Pinner.

Ueber Strychninhydrat von E. Jahns (*Arch. Pharm.* XV, 185). Schützenberger hatte (*Compt. rend.* 47, 79 und 235) durch Krystallisation von Strychnin aus Wasser diese Base in feinen Nadeln und ausserdem in Octaëdern erhalten, unter Umständen, welche auf eine geringere Löslichkeit der Nadeln schliessen liessen. Durch weitere Beobachtungen glaubte er sich berechtigt, in dem Handelsstrychnin ein Gemenge von drei Basen annehmen zu müssen. Diese Annahme ist nun zwar längst widerlegt, für das Auftreten des Strychnins in zwei verschiedenen Formen aber keine Erklärung gegeben. Der Verfasser hat nun über die verschiedene Krystallform des Strychnins folgende Beobachtungen gemacht, aus welchen er glaubt schliessen zu dürfen, dass die feinen Nadeln ein unbeständiges Hydrat des Strychnins sind. Wenn eine kalte wässrige Lösung eines Strychninsalzes (1 : 200) mit Ammoniak versetzt wird, so scheiden sich alsbald lange, zarte, vierseitige Prismen aus, deren Enden durch je eine Fläche rechtwinklig abgeschnitten sind. Diese lagern sich, wenn sie gepresst werden oder nach dem Absaugen durch Filtrirpapier dicht aufeinander liegen, sehr schnell in octaëdrische Krystalle um. Diese unbeständigen Krystalle entstehen nicht, wenn eine ebenso verdünnte Lösung heiss durch Ammoniak gefällt wird; vielmehr entstehen dann unveränderliche, vierseitige, derbe Prismen, deren Enden durch je zwei (auch zuweilen je vier) Flächen zugespitzt sind. In dieselben Krystalle verwandeln sich die erwähnten zarten Nadeln, wenn sie mit der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind, zum Kochen erhitzt werden. Die von Schützenberger beobachteten, als Beimengungen des Strychnins betrachteten Krystallformen lassen sich demnach willkürlich aus demselben Strychninsalz erzeugen. Myllus

Ueber Korktheer von L. Bordet (*Compt. rend.* 92, 728). Aus Korkabfällen wird seit einiger Zeit Leuchtgas dargestellt, und Verfasser hat den Theer und das Theerwasser aus einer solchen Fabrik untersucht. Das Theerwasser reagirt schwach sauer, enthält Essigsäure und Holzgeist, aber auch reichliche Mengen Ammoniak, so dass die Flüssigkeit fast neutral erscheint, ferner Homologe der Essigsäure, etwas Blausäure und Methylamin. Der Theer enthält 27 pCt. leichte Oele (bis 210°), unter denen viel Naphtalin sich befindet, aber auch reichlich Benzol (4 pCt.) und Toluol (3 pCt.), er enthält ferner 27 pCt. schwere Oele, welche Phenole nur in geringer Menge enthalten, dann 11 pCt. eines grün fluorescirenden Oels, in welchem reichlich Anthracen enthalten ist. Pinner.

Ueber eine einfache und Zeit sparende Methode zur Darstellung von Pyrogallol zur Trockenplattenentwicklung von T. E. Thorpe (*Chem. News* 48, 109). Die gewöhnliche Methode der Darstellung von Pyrogallol aus Gallussäure durch Erhitzen auf 185—200° giebt eine Ausbeute von höchstens 30 pCt. Bessere Resultate liefert folgendes Verfahren: 10 g trockne Gallussäure werden mit 30 ccm Glycerin in einer weiten Reagenzröhre im Sandbad auf 190—200° erwärmt, so lange sich noch Kohlensäureblasen in der Flüssigkeit entwickeln. Die Gallussäure löst sich leicht und wird in kurzer Zeit in die theoretische Menge von Pyrogallol übergeführt. Die resultirende, braune, zähe Lösung wird mit 1000 ccm Wasser verdünnt. Die Resultate, welche mit dieser Flüssigkeit bei der Entwicklung einer Anzahl meist Swan'scher Platten erzielt wurden, waren nicht verschieden von denen, welche man mit gleich starken, reinen Pyrogallollösungen erhielt. Man muss nur darauf achten, dass die Temperatur 200° nicht übersteigt, damit die Lösung nicht zu dunkel wird. Uebrigens kann auch eine ziemlich stark gefärbte Lösung verwandt werden, wenn die Entwicklungszeit nicht unnöthig verlängert wird. WHI.

Ueber die relative Beständigkeit gewisser organischer Salze von M. Beamer und F. W. Clarke (*Amer. chem. soc.* II, 329). Die Untersuchung des Verhaltens der Baryumsalze der Methylsulfosäure und ihrer Homologen beim Erwärmen bis zu 110° hat dem Verfasser ergeben, dass mit steigendem Molekulargewicht die Zersetzung später eintritt und langsamer zunimmt, aber weiter fortschreitet. Ein dieser, übrigens nicht ganz ungezwungen, abgeleiteten Regel widersprechendes Verhalten zeigt das Salz der Isobutylsulfosäure, indem die verhältnissmässig früh erfolgte Zersetzung bei höherem Erhitzen kaum zunimmt. Schotten.

Sulfoterephtalsäure aus Paraxylolsulfosäure von J. Remsen und M. Kuhara (*Amer. chem. journ.* II, 413). Das aus Parabromtoluol und Jodmethyl nach der Fittig'schen Methode dargestellte Paraxylol wurde mittels rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäure, die letztere, ebenso wie die Cymolsulfosäure, zunächst durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Sulfotoluylsäure, dann durch Kaliumpermanganat in die Sulfoterephtalsäure übergeführt. Schotten.

Essigsaures Benzhydrol von Camille Vincent (*Bull. soc. chim.* 35, 304—305) ist nach Angaben von Linnemann (*Ann. Chem. Pharm.* 133, 1) und von Friedel und Balsohn (*diese Berichte* XIII, 1242) eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung. Verfasser findet, dass sie, wenn genügend von Essigsäure befreit, zu Krystallen vom Schmelzpunkt 41.5° erstarrt. Siedepunkt 300°. Die Krystalle sind orthorhombische, parallel den brachydiagonalen End-

flächen abgeplattete Prismen mit Rhombenoctaëder. Der Prismenwinkel beträgt 109°. Gabriel.

Ueber die fraktionirte Destillation des Rohchinolins und über die Oxydationsprodukte des Lutidins von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 35, 206—304). Um Pyridinbasen, welche sich neben den Chinolinbasen bilden, zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man 1 Theil Cinchonin mit 3 Theilen Kalihydrat gemischt bis zum Auftreten dicker, weisser Dämpfe destillirt, wobei Oele und eine wässrige Flüssigkeit übergehen: die in Wasser gelösten Basen werden durch Alkali abgeschieden und das schliesslich erhaltene Oel fraktionirt. Aus 2.900 kg Rohchinolin wurden gewonnen: 1) die Fraktionen 90—110°; 110—130°; 130—160°; 160—175°; 175—190°; 190—205°; 205—220° und 2) die Fraktionen: 220—230°; 230—235°; 235—250° unter Anwendung des Le Bel-Henninger'schen Dephlegmators (*diese Berichte* VII, 1084). 3) unter vermindertem Druck die Fraktionen: 250—270°; 270—290°; 290—320°. Nach wiederholter Rektification schied man ab die Fraktionen 165—170°; 170—175°; 175—185°; 185—190°; 190—200°; 200—205°; 205—214; 214—221°; 221—225°; 225—230°. Der Ertrag war: Lutidin (Siedep. 165°) und beide Collidine (Siedep. 180 und 195°) je 120 g, und 50 g Parvolin. Die Fraktionen zeigen von 160° an eine beträchtliche Zunahme an Pyridinbasen; gegen 225° bis 300° und darüber macht sich der durchdringende Geruch nach Chinolinbasen bemerklich. Die bei der Rectification auftretenden Dämpfe rufen Kopfschmerz und Schwindel hervor, welcher beim Aufenthalt in frischer Luft bald verschwindet. (Ueber die Untersuchung einzelner Fractionen vgl. *diese Berichte* XIV, 682; auch XIII, 1996). Gabriel.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 2, 139—170). Wie (in *diesen Berichten* XIII, 2086) bereits mitgetheilt ist, ist es Verfasser gelungen, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Glycerin mit Anilin und Nitrobenzol nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 2C_6H_5NH_2 + 3C_3H_8O_3 = 3C_9H_7N + 11H_2O$$

das Chinolin leicht und in grösserer Menge synthetisch darzustellen. Folgendes Verfahren liefert ca. 60 pCt. der theoretischen Ausbeute. 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin werden in einem gegen 2 L fassenden Kolben mit 100 g englischer Schwefelsäure vermischt, die warm gewordene Masse bis zur Lösung des Anilinsulfats geschüttelt und auf dem Sandbade am langen Rückflusskühler vorsichtig erhitzt. Sobald eben bemerkbare Dampfentwicklung beginnt, nimmt man vom Feuer, und nun tritt stürmisches Kochen ein, welches nach einigen Minuten nachlässt, um alsbald wieder zu beginnen, dann wieder zu pausiren u. s. w. Endlich setzt man auf das Sandbad, wo das intermittirende Sieden von Neuem be-

ginnt und erst wenn die Masse ruhiger geworden, setzt man die Flamme wieder unter und hält 2—3 Stunden im Kochen. Man verdünnt darauf die Flüssigkeit mit Wasser, treibt das unveränderte Nitrobenzol mit Wasserdampf über, macht den Rückstand alkalisch und destillirt das Chinolin im Dampfstrom ab, oder zieht dasselbe mit Aether aus, wobei es aber mehr durch Harz verunreinigt gewonnen wird. Die schliessliche Reinigung des Chinolins geschieht entweder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder besser durch Ueberführung desselben in das saure Sulfat, indem man es in ca. 6 Theilen Alkohol löst, die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure hinzufügt und den Niederschlag nach dem Erkalten mit Alkohol weiss wäscht. Das reine Chinolin ist vollkommen farblos und hält sich im Dunkeln lange ungefärbt, aber bei längerem Stehen bildet sich ein nicht basisches Harz, welches die Lichtempfindlichkeit des Chinolins bewirkt und die Base in verdünnten Säuren sich nicht klar lösen lässt. Es siedet bei 237.1° (corr., 746.8 mm Bar.) und hat das spec. Gewicht 1.1081 bei 0°, 1.0947 bei 20°, 1.0699 bei 50°. Das Platinsalz, $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein hellgelber Niederschlag, sehr schwer in kaltem (in ca. 1300 Th. bei 11°, weit leichter in heissem Wasser und in heisser verdünnter Salzsäure löslich. Bei 105—110° wird es wasserfrei, schmilzt bei 225° und zersetzt sich schon beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Chinolin Chinolinsäure, $C_7H_5NO_4$ (vgl. Hoogewerff und van Dorp, *diese Berichte* XII, 747). Das neutrale Kaliumsalz, $C_7H_3NO_4K_2 + 2H_2O$, ist eine äusserst leicht lösliche Krystallmasse, die bei 110° $1H_2O$ verliert, bei 210° wasserfrei wird und bei 230° sich zersetzt. Das saure Kaliumsalz, $C_7H_4NO_4K + 2H_2O$, fällt auf Zusatz von Alkohol zu seiner concentrirten wässrigen Lösung in glänzenden Prismen nieder und krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in grossen rhombischen Tafeln. Bei 100—110° wird es wasserfrei. Bei 230—240° spaltet es Kohlensäure ab und geht in nicotinsaures Salz über. Das Baryumsalz, $C_7H_3NO_4Ba + H_2O$, bildet schwerlösliche, körnige Krystalle.

In gleicher Weise wie Chinolin aus Nitrobenzol und Anilin wurden zwei Lepidine aus Ortho- und Paranitrotoluol und Toluidin mittelst Glycerin und Schwefelsäure dargestellt. 25 g Nitrotoluol, 38 g Toluidin, 120 g Glycerin und 100 g Schwefelsäure wurden auf einander wirken gelassen und im Uebrigen wie bei der Darstellung des Chinolins verfahren. Ausbeute ca. 45—47 pCt. der berechneten Menge. Die beiden Lepidine werden Toluchinoline genannt.

Orthotoluchinolin, $C_{10}H_9N$, ist eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und sehr wenig löslich darin, färbt sich am Licht nur allmählich dunkler, schmeckt brennend, riecht wie Chinolin, siedet bei 247.3—248.3° (corr., 751 mm

Bar.), erstarrt nicht in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether und hat das specifische Gewicht 1.0852 bei 0°, 1.0734 bei 20°, 1.0586 bei 50°. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet dunkel orangegelbe, äusserst schwer lösliche Prismen. Das saure Sulfat, $C_{10}H_9N.H_2SO_4$, fällt auf Zusatz von Schwefelsäure zur weingeistigen Lösung der Base in weissen, leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslichen Prismen nieder. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9N.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet grosse, durchsichtige, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, die schon bei 100° stark flüchtig sind. Das Pikrat, $C_{10}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet intensiv schwefelgelbe, bei 200° schmelzende, sehr schwer lösliche Blättchen. Mit Jodmethyl auf 100° erhitzt, giebt das Toluchinolin, Toluchinomethyljodid, $C_{10}H_9N.CH_3J$, welches leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether löslich ist und durch Kalilauge unter Abscheidung eines Oeles zersetzt wird. Bei der leicht erfolgenden Oxydation mit 3proc. Kaliumpermanganatlösung liefert es dieselbe Chinolinsäure wie das Chinolin selbst.

Das Paratoluchinolin, $C_{10}H_9N$, ist eine schwach gefärbte, schon nach kurzem Stehen röthlich braun werdende Flüssigkeit, riecht dem Chinolin ähnlich, in verdünntem Zustande sehr angenehm und dem spanischen Flieder nicht unähnlich, siedet bei 257.4—258.6° (corr. 745 mm Bar.) und besitzt das specifische Gewicht 1.0815 bei 0°, 1.0671 bei 20°, 1.0560 bei 50°. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet lichtgelbe, haarfeine, sehr wenig lösliche Prismen, die bei 120° wasserfrei werden, das saure Sulfat, $C_{10}H_9N.H_2SO_4 + H_2O$, weisse Prismen, das Chlorhydrat, $C_{10}H_9N.HCl + \frac{1}{2}H_2O$, feine, verfilzte, sehr leicht lösliche Nadeln. Das Pikrat, $C_{10}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist ein gelber, bei 229° schmelzender Niederschlag. Die Jodmethylverbindung, $C_{10}H_9N.CH_3J$, wird durch Stehenlassen einer ätherischen Lösung der Base mit Jodmethyl in gelblichen, feinen Prismen erhalten. Durch Kalilauge wird sie zersetzt. Bei der Oxydation liefert auch das *p*-Toluchinolin Chinolinsäure.

α-Naphtochinolin wurde dargestellt durch 5—6stündiges Erhitzen von 14 g Nitronaphtalin, 30 g Naphtylaminsulfat und 80 g Glycerin mit 30 g Schwefelsäure am Rückflusskühler. Dies Nitronaphtalin wurde durch Erwärmen von je 50 g Naphtalin mit dem doppelten Gewicht concentrirter Salpetersäure, bis rothe Dämpfe auftraten und nach vollständigem Erkalten der Masse durch Fällen mit Wasser dargestellt. Das Naphtylaminsulfat wurde durch Fällen der Lösung der einmal rektificirten käuflichen Base in 8 Theilen Alkohol durch etwas weniger als die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure und Waschen des Niederschlags mit Alkohol, schliesslich mit Wasser gereinigt. Die Verarbeitung des Naphtochinolins geschah in der Weise,

dass die dicke Flüssigkeit mit Wasser versetzt, vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt, mit Aether überschichtet und unter Kühlung mit Aetznatron bis zur alkalischen Reaction versetzt wurde. Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus dem Filtrat die Base wieder in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen. Die mit Aetzkali sorgfältig getrocknete Base wird destillirt, das Destillat in 8 Theilen Alkohol gelöst, durch concentrirte Schwefelsäure als saures Sulfat gefällt und nach dem Waschen mit Ammoniak zersetzt und nochmals destillirt. (Es entsteht nämlich neben dem Naphtochinolin eine erst bei Rothgluth unter starker Zersetzung destillirende Verbindung.) Ausbeute ca. 25%. Die Base erstarrt zu weissen, strahligen Prismen, ist sehr leicht in Aether, Benzol, Alkohol, nur spurenweise in Wasser löslich, besitzt eigenthümlich aromatischen, unangenehmen Geruch, schmilzt bei 50°, siedet bei 747 mm Bar. bei 351° (Luftthermometer) und wird nur schwierig oxydirt. Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag, das saure Sulfat, $C_{13}H_9N.H_2SO_4$, bildet schwach gelbliche, sehr leicht in Wasser, sehr schwer auch in Alkohol lösliche Prismen, das Chlorhydrat gelbliche, sehr leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol lösliche Nädelchen, das Pikrat, $C_{13}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, mikroskopische Prismen. Die Methyljodidverbindung ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Plauer.

Physiologische Chemie.

Zur Kenntniss des Mykoproteïns von F. Schaffer (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 302—304). In Gemeinschaft mit Nencki hatte Verfasser früher (*diese Berichte* XII, 2386) aus Hefe und namentlich aus Fäulnissbacterien ein eigenthümliches Acidalbumin, das Mykoproteïn genannt wurde, dargestellt. Dasselbe ist in den Lösungen neutraler Salze sehr schwer löslich und wird bei einem Gehalte der Lösung von 2 pCt. Chlornatrium fast vollständig ausgeschieden. Beim Schmelzen des Mykoproteïns mit Kali wurden, neben Spuren von Skatol und Indol, Phenol zu 0.15 pCt. vom Gewichte des angewandten Mykoproteïns und fette Säuren, unter diesen vorwiegend Valeriansäure erhalten; in der wässrigen Lösung der Schmelze fand sich ausserdem Leucin und eine in concentrischen Blättchen krystallisirende Substanz, die nicht isolirt werden konnte. Baumann.

Ueber die durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Traubenzucker entstehende reducirende Substanz von A. Emmerling

und G. Loges (*Pflüger's Arch.* 24, 184—188). Trägt man in geschmolzenen, reinen Traubenzucker, der zuvor durch längeres Erhitzen getrocknet wurde, allmählich festes Aetzkali in nicht zu grossen Antheilen ein, so tritt nach jedesmaligem Kalizusatz eine heftige Reaktion unter scharfem Aufschäumen ein und es destillirt eine angenehm riechende Flüssigkeit über. Das Destillat wird durch fraktionirte Destillation in zwei Fraktionen getrennt: 1) eine bei circa 90° siedende, brennbare Flüssigkeit und 2) ein bei 100° siedendes wässeriges Destillat. Das wässerige Destillat schmeckt süsslich und hat die Eigenschaft, Fehling'sche Lösung in der Kälte zu reduciren. Diese letztere Eigenschaft, den Geruch und die Flüssigkeit, hat der aus dem Zucker gewonnene flüchtige Körper gemeinsam mit dem Acetol (*diese Berichte* VI, 22 und XIII, 1984), mit dem er aber jedenfalls nicht identisch ist. Die Verfasser erblicken in der Entdeckung dieses Körpers, der vom Wasser bis jetzt noch nicht getrennt werden konnte, den Schlüssel für das Verständniss der von Kühne, Worm Müller und Hagen gemachten Beobachtung, dass der Traubenzucker, mit Kali kurze Zeit erwärmt und dann wieder abgekühlt, die Fähigkeit annimmt, Kupferoxyd schon in der Kälte zu reduciren. Baumann.

Zur Frage der Ausscheidung gasförmigen Stickstoffs aus dem Thierkörper von M. Pettenkofer und C. Voit (*Zeitschr. f. Biologie* **16**, 508—549). Regnault und Reiset haben zuerst beobachtet, dass bei Versuchen über die Respiration kleinerer Thiere in einem geschlossenen Apparate, in welchem nur der verzehrte Sauerstoff ersetzt und die gebildete Kohlensäure weggenommen wurde, bald eine geringe Vermehrung, seltener eine geringe Verminderung des ursprünglichen Stickstoffgehaltes in dem Apparate eintrat. In neuerer Zeit prüften Seegen und Nowak das Verhalten des Stickstoffs beim Athemprocess an etwas grösseren Thieren und fanden, dass der Stickstoffgehalt im Apparate nicht nur wie Regnault angegeben hatte häufig, sondern immer vermehrt war, woraus sie schlossen, dass gasförmiger Stickstoff von den Versuchsthieren ausgeschieden worden sei. Die Verfasser unterwarfen zunächst einzelne der Bedingungen in der Versuchsanordnung Seegen's und Nowak's einer Prüfung und fanden in denselben nicht unerhebliche Fehlerquellen, durch welche allein die Zunahme des gasförmigen Stickstoffs in den Respirationsversuchen von Seegen und Nowak erklärt werden kann. — Seegen und Nowak hatten ihren Sauerstoffvorrath in einer Glasglocke über Wasser und Oel aufbewahrt, in der Voraussetzung, dass dadurch eine Diffusion des Stickstoffs der atmosphärischen Luft in den Sauerstoff ausgeschlossen sei. Pettenkofer und Voit zeigen nun, dass unter diesen Bedingungen nicht unerhebliche Mengen von Stickstoff aus der Luft in den Sauerstoff übertreten. Frisch bereitetes Sauerstoffgas, das keine merklichen Mengen von Stickstoff enthielt, wurde in einem Gaso-

meter unter Wasserverschluss, auf welchen noch eine 4 cm hohe Schicht Rüböl gegossen wurde, aufbewahrt: nach 7 Tagen enthielt der Sauerstoff im Gasometer 1.52 Vol. Procent, nach 4 Wochen sogar 6.0 Vol. Procent Stickstoff. Die von Seegen und Nowak angegebene Stickstoffausscheidung würde sich auf diese Weise schon erklären lassen, wenn der verwendete Sauerstoff 0.4 Vol. Procent Stickstoff enthielt. Eine andere Quelle für das von Regnault-Reiset und von Seegen-Nowak gefundene Plus an Stickstoff kann auch darin liegen, dass der Sauerstoff, welcher aus Braunstein und chlorsaurem Kali dargestellt wurde, wechselnde Mengen von Stickstoff enthält. Ferner wurde die Luft in dem von Seegen und Nowak benutzten Apparate durch die Verdunstung von zersetztem Harn und Koth ammoniakhaltig; bei der Versuchsanordnung von Seegen und Nowak wurde aber die in dem Apparate befindliche Luft durch glühendes Kupferoxyd von organischen Stoffen befreit; auf diese Weise erhielten sie aber aus dem in der Luft befindlichen Ammoniak Stickstoff. Pettenkofer und Voit führen ausserdem Gründe an, nach welchen es wahrscheinlich erscheinen kann, dass der von Seegen und Nowak benutzte Sauerstoff chlorhaltig war. — Fehlerquellen, die ein Stickstoffplus herbeiführen konnten, ergeben sich endlich auch aus dem Umstande, dass bei der Versuchsanordnung von Seegen und Nowak die Temperatur des ganzen Luftvolums in dem Respirationsapparate nicht genau bestimmt werden konnte; das von Seegen und Nowak gefundene Plus an Stickstoff würde sich vollkommen erklären, wenn sie eine zu niedrige mittlere Endtemperatur durch ihre Thermometer erhalten haben und zwar nur 1—5°.

Baumann.

Analytische Chemie.

Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd von G. Delvaux (*Compt. rend.* 92, 723). Das Gemenge beider Oxyde oder Sulfide wird in salzsäurereichem Königswasser gelöst, die Lösung mit vielem Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt. Alsdann setzt man Kaliumpermanganatlösung bis zur Rothfärbung und reine Kalilauge hinzu. Dadurch wird Nickeloxydhydrat mit Manganoxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag muss wieder in Salzsäure gelöst und nach Uebersättigung mit Ammoniak mit Kaliumpermanganat und Kalilauge gefällt werden. Aus den vereinigten Lösungen wird nach Neutralisation mit Essigsäure das Kobalt durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Gemenge von Nickel- und Manganoxyd wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gesättigt, einige Zeit an der

Luft stehen gelassen, um Manganoxyd sich ausscheiden zu lassen und das Nickel dann nach Neutralisation mit Essigsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt. Pinner.

Ueber Sauer's Methode der Schwefelbestimmung und einige Abänderungen derselben von W. G. Mixter (*Amer. chem. journ.* 2, 396—401). Der Verfasser findet die von Sauer angegebene Methode der Schwefelbestimmung (*Zeitschr. anal. Chem.* 12, 32) befriedigend, wenn die Dämpfe, welche aus den mit salzsaurer Bromlösung beschickten U-Röhren entweichen, bis auf den Boden einer etwa 8 L fassenden Flasche geleitet werden, wo sich dieselben condensiren und dann mit wenig Wasser ausgespült, mit der Hauptmenge der gebildeten Schwefelsäure vereinigt werden. Der Lösung von Brom in Salzsäure wird Bromwasser mit überschüssigem Brom vorgezogen. (Siehe auch Winter: Zur Bestimmung des Schwefels, *Zeitschr. anal. Chem.* 12, 212.) Schertel.

Eine Reaktion der Weinsäure von H. J. Fenton (*Chem. News* 43, 110). Wenn zu einer Lösung von Weinsäure oder weinsaurem Alkali eine kleine Menge Eisensalz, dazu einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und schliesslich ein Ueberschuss von Aetznatron gebracht wird, so erhält man eine schön violette Färbung, welche nicht etwa von einem eisensauren Salz herrührt, denn sie wird augenblicklich durch Chlor oder unterchlorigsaure Salze zerstört. Die Lösung wirkt stark reducirend. Schon in der Kälte werden Silber- und Quecksilbersalze, Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat reducirt. Aus Kupferoxydsalzen wird in der Kälte Kupferoxydul, in der Wärme Metall ausgeschieden. — Bis jetzt ist es nicht gelungen das Umwandlungsprodukt der Weinsäure zu isoliren. — Wenn man vorsichtig jeden Ueberschuss vermeidet, kann man auch Chlorwasser, Natriumhypochlorit oder Kaliumpermanganat anstatt Wasserstoffsuperoxyd anwenden. Salpetrige Säure giebt die Reaktion nicht. Feuchtes Eisentartrat mit überschüssigem Kalihydrat der Luft ausgesetzt, zeigt nach wenig Minuten die violette Färbung. Auch bei der Elektrolyse der Weinsäure, wenn als positiver Pol eine Eisenplatte dient, wird die Reaktion hervorgerufen. Die Flüssigkeit um die Platte wird gelb und auf Zusatz von Alkali violett. Man kann dieses Verhalten leicht zum Nachweis der Weinsäure benutzen, nur dürfen keine oxydirenden Agentien und keine Schwermetalle zugegen sein. Will.

Ueber den Nachweis von Jod im Urin von F. Field (*Chem. News* 43, 109). Weder mit Platinsalz noch mit Palladiumsalz kann das Jod im Urin mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die beste Reaktion ist wohl die Bildung von Jodstärke, wenn der Versuch in der Weise angestellt wird, dass 1—2 Tropfen Salzsäure, eine kleine Quantität Stärkelösung und gleich darauf etwas salpetrigsaures

Kali dem Harn zugesetzt wird. Diese Methode liefert (entgegen der Ansicht von Gianetti) genauere Resultate, als die Prüfung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Um ganz sicher zu sein ist es stets nöthig die organischen Substanzen vor der Reaktion zu zerstören. will.

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe und der nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen in Pflanzen von E. Schulze und J. Barbieri (*Landwirthschaftliche Vers.-Stat.* 26, 213—283). Im wesentlichen ist nach unseren jetzigen Kenntnissen der Stickstoff in Futterpflanzen in Form von Eiweissstoffen und Eiweisszersetzungsprodukten (peptonartigen Stoffen, primären Amidosäuren, Amidosäure-Amiden) enthalten, während stickstoffhaltige Substanzen aus anderen Gruppen (Alkaloïde, Glukoside) darin bis jetzt nur in geringer Quantität aufgefunden worden sind. Auf diese, wie auf Nitrate und Ammoniaksalze fällt in der Regel nur ein sehr geringer Bruchtheil des Stickstoffs der landwirthschaftlichen Culturpflanzen. — Den Gehalt eines Futtermittels an Eiweissstickstoff bestimmt man am zweckmässigsten, indem man dasselbe mit Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel extrahirt, aus den Extrakten das Eiweiss abscheidet, den restirenden Stickstoff bestimmt und die Differenz zwischen diesem und dem Gesammtstickstoffgehalt den Eiweissubstanzen zuschreibt. Aus den Extrakten lässt sich das Eiweiss schon durch Erhitzen auf 80—90° entfernen, doch ist diese Abscheidung nicht immer eine vollständige. Zur Fällung der gelöst gebliebenen, meist nur geringen Eiweissmengen sind eine Reihe von im Original genauer besprochenen Methoden angegeben. Es wird empfohlen, mehrere neben einander zu benutzen, um aus der Vergleichung der Resultate die wahrscheinlichste Zahl festzustellen. Als empfindlichstes Mittel, um die Extrakte zu prüfen, ob die Fällung der Eiweissstoffe vollständig ist, dient, nach Hofmeister (*Zeitschr. phys. Chem.* 2, p. 288) die Reaktion mit Ferrocyankalium und Essigsäure, welche die Peptone nicht zeigen.

Bedient man sich nach Abscheidung der Eiweissstoffe der Dumas'schen Methode der Stickstoff-Bestimmung, so is es gleichgültig, ob dieselbe mit dem Eiweissniederschlag und dem damit vereinigten unlöslichen Rückstand ausgeführt wird oder in einem abgemessenen Theil des eiweissfreien Filtrats. Bei Anwendung von Will-Varrentrapps Methode ist zu berücksichtigen, dass bei der Verbrennung der mit Kupferoxydhydrat oder Bleioxydhydrat vermischten Eiweissniederschläge (Fällungsmethode von Ritthausen), die Resultate etwas zu niedrig ausfallen können. Man benutzt daher zweckmässiger das eiweissfreie Extrakt, aus welchem man die in Lösung gegangenen geringen Mengen von Kupfer oder Blei durch Schwefelwasserstoff entfernen kann. Bei Gegenwart salpetersaurer Salze setzt man (nach Grete, *diese Berichte* XI, 1558) xanthogensaures Natron zu. Auch

dampft man dann nach Kellner (*Landw. Vers.-St.* 14, p. 444) unter Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorür ein.

Da den Peptonen ein gleicher Nährwerth zuzuschreiben ist, wie den Eiweissstoffen, so müssen auch diese, wenn sie in beachtenswerther Menge vertreten sind, bestimmt werden. Man darf sie nicht mit den Eiweisskörpern zusammen durch Phosphorwolframsäure ausfällen, denn hierdurch werden auch peptonartige Stoffe von nicht demselben Nährwerth, sowie Alkaloïde und andere stickstoffhaltige basische Körper (Betaïn, Kreatinin, Sarkin) gefällt. Am besten wendet man das Verfahren von Schmidt-Mülheim an, welcher die echten Eiweisskörper durch Kochen mit essigsaurem Eisen fällt und das Filtrat so lange mit Phosphorwolframsäure versetzt, bis eine Probe mit Natronlauge und Kupfersulfat keine Peptonreaktion mehr giebt.

In den stickstoffreichen Lupinenkeimlingen wurden beträchtliche Mengen von Stickstoffverbindungen gefunden, welche durch Phosphorwolframsäure, nicht aber durch Gerbsäure fällbar waren, welche daher nicht für Peptone, sondern für Zwischenprodukte zwischen diesen und den krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukten anzusehen sind.

Es empfiehlt sich nach diesen Ausführungen bei der Analyse der vegetabilischen Futtermittel folgende Bestimmungen auszuführen:

1) Bestimmung des Gesammtstickstoffs,

2) Bestimmung des Eiweissstickstoffs,

3) Bestimmung des im Filtrat des Phosphorwolframsäureniederschlags enthaltenen Stickstoffs.

Hierdurch wird der Gesammtstickstoff auf drei Gruppen vertheilt.

1) Eiweissstoffe,

2) nicht eiweissartige, durch Phosphorwolframsäure fällbare Körper,

3) nicht eiweissartige Stoffe, welche nicht durch Phosphorwolframsäure fällbar sind.

Durch Fällung mit Gerbsäure liesse sich in Gruppe 2) noch eine Trennung in Peptone und peptonartige Körper erreichen. In Gruppe 2) finden sich dann ausser diesen Alkaloïde und andere Stickstoffverbindungen von basischem Charakter sowie Ammoniaksalze. In der dritten Gruppe finden sich die krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukte. — Zur Untersuchung des auf die krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukte fallenden Stickstoffs wird die Sachse-Kormann'sche Methode empfohlen. Es muss deswegen auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Es zeigt sich, dass der Stickstoffgehalt der mit Phosphorwolframsäure behandelten Extrakte etwas höher ist, als die Stickstoffmenge, welche nach Sachse's Methoden in Amidform (d. h. in Form von Amidosäuren und in dem beim Behandeln mit Mineralsäuren aus Amiden abgespaltenen Ammoniak) gefunden wird, dass also noch

Stickstoffverbindungen vorhanden sind, welche durch salpetrige Säure nicht vollständig zersetzt werden.

Die Verfasser sind bei ihren Versuchen nur einem solchen Körper begegnet, den sie aus jungen Platanenblättern isolirt haben. Sollten grössere Mengen solcher Substanzen vorhanden sein, so würden die nach Sachse-Kormanns Verfahren erhaltenen Resultate fehlerhaft.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht am bequemsten nach der Schlösing'schen Methode, und zwar nach der Modifikation von Emmerling, welcher die zerkleinerten Pflanzenstoffe direkt mit Kalkmilch übergiesst und die Austreibung des Ammoniaks durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes beschleunigt.

Zur Darstellung der Extrakte wird im Allgemeinen empfohlen mit kaltem Wasser auszuziehen, nur bei Gegenwart von viel Asparagin scheint die Anwendung von heissem Wasser empfehlenswerth. Für Rauhfutterstoffe scheint nach Kellner verdünnter Alkohol vor Wasser den Vorzug zu verdienen. — Die Eiweissstoffe können während der Extraktion der Futtermittel durch gleichzeitig vorhandene Fermente nicht wohl in die krystallinischen Zersetzungsprodukte umgewandelt, wohl aber peptonisirt werden. Diese Wirkung könnte durch Anwendung des Extraktionsmittels in der Siedehitze auf ein Minimum reducirt werden. VIII.

Eine indirekte volumetrische Glycerinbestimmung gründet Muter (*Analyst. Vol. VI,* No. 60, 41) auf das bekannte Verhalten des Glycerins, die durch Kalilauge hervorgebrachten Fällungen von Kupferoxydhydrat mit tief blauer Farbe wieder zu lösen. Sein Verfahren beschreibt er folgendermaassen: 1 g Glycerin wird in einem graduirten Cylinder [1]), an welchem bei dem Theilstrich 50 ccm ein mit Glashahn versehenes Abflussrohr angebracht ist, mit 50 ccm Kalilauge (1 : 2) gemischt und hierauf so lange mit einer verdünnten Kupfervitriollösung versetzt, bis Kupferoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. Sobald die restirende tief blaue Flüssigkeit durch Absetzen des Kupferoxydhydrats klar geworden ist, lässt man einen aliquoten Theil davon in ein Becherglas fliessen, versetzt diesen mit einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure und hierauf mit Ammoniak, und lässt schliesslich aus einer Bürette eine titrirte Cyankaliumlösung bis zur eintretenden Wiederentfärbung hinzulaufen. Die gebrauchte Menge Cyankaliumlösung, berechnet auf die ganze Menge der ursprünglichen Flüssigkeit, repräsentirt gerade 1 g Glycerin. Da jedoch eine concentrirte Kalilauge etwas Kupferoxydhydrat löst, so ist es nöthig denselben Versuch ohne Glycerin noch einmal anzustellen und die

[1]) Verfasser bedient sich dazu jener Cylinder, welche er bei Veröffentlichung seiner Methode zur Bestimmung des Oleïns in den Fetten beschrieben hat, Analyst. Vol. II, S. 74.

hierbei gebrauchte Menge Cyankalium von der bei dem vorhergehenden Versuche erlangten abzuziehen. Verfasser hat seine Methode vorläufig mit reinem Glycerin geprüft und gedenkt, nachdem er befriedigende Resultate erlangt, dieselbe auch für die Bestimmung des Glycerins in Gemengen und Verbindungen (Butter) weiter auszuarbeiten. Proskauer.

Zersetzung von Cyanverbindungen durch Wasser von E. A. van der Burg (*Separatabdr. aus Maandb. voor Natuurwetensch.* 10, No. 7). Durch Guajakkupferpapier gelang es dem Verfasser nachzuweisen, dass ein kohlensäurefreier Luftstrom nicht nur aus einer Cyankaliumlösung, sondern auch aus einer Lösung, resp. Aufschüttelung von gelbem und rothem Blutlaugensalz, Zinkcyankalium, Zinkcyanid, Ferrocyanzink und Berlinerblau schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr bei erhöhter Temperatur, Cyanwasserstoff wegführt. Bei Cyanquecksilber und Cyansilber ist dies nicht der Fall. Dagegen geben letztere bei Gegenwart von Weinsteinsäure ebenfalls nachweisbare Mengen von Cyanwasserstoff ab. Gelbes Blutlaugensalz giebt, in Auflösung mit Weinsteinsäure angesäuert an einen Luftstrom, besonders beim Erwärmen, so viel Cyanwasserstoff ab, dass derselbe in vorgelegter Kalilauge durch die Eisenreaktion nachgewiesen werden kann. Der Cyanwasserstoff wird durch schwache Kalilösungen so schwach gebunden, dass er durch Luft, noch schneller durch Verdampfen, daraus entfernt werden kann. Ein quantitativer, mit 0.25 g Cyankalium von 95 pCt. in 50 ccm Wasser ausgeführter Versuch lehrte, dass durch Destillation zur Trockne 12 pCt. Cyanwasserstoff in ameisensaures Ammoniak verwandelt wurden, 68 pCt. zurückblieben und 20 pCt. unzersetzt in das Destillat übergingen. Aus seinen Versuchen schliesst der Verfasser, dass die Methoden zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure neben Ferrocyaniden, welche auf Destillation mit schwachen Säuren oder Durchleiten von Kohlensäure durch das Untersuchungsobjekt beruhen, zu verwerfen sind. Auch die vollkommene Unschädlichkeit der Ferrocyanide bezweifelt derselbe. Hinsichtlich der geringen Gefährlichkeit des Kaliumferrocyanids vergl. aus neuester Zeit Bruneau, *Mon. scientif.* 1880, 1323, auch *diese Berichte* XIII, 2437. Ueber einen Fall der Nachweisung von Blausäure neben Ferrocyankalium siehe *Chem. Centralblatt* 1881, 42, E. Ludwig und J. Mauthner. Mylius.

Alters- resp. Brauchbarkeitsbestimmung der Hühnereier von Oskar Leppig (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 171—180). Da Vogeleier, welche in trockner Luft liegen, Wasser verlieren und dafür Luft aufnehmen, so kann man durch Bestimmung ihres specifischen Gewichts mit einiger Annäherung ihr Alter schätzen und auf ihre Haltbarkeit schliessen. Durch in verschiedenen Jahreszeiten ausgeführte Versuche wurde ermittelt, dass bei Hühnereiern, deren an-

fängliches Volumgewicht normal 1.080 beträgt (Maximum 1.0942, Minimum 1.0784) im April und Mai eine tägliche Verminderung des Volumgewichts um 0.0018, im Juni und Juli um 0.0017 stattfindet. Eier, welche ein Volumgewicht von 1.05 besitzen, sind demnach mindestens 3 Wochen alt und sollten als baldigem Verderben entgegengehend nicht mehr gekauft werden. Wenn das Volumgewicht bis auf 1.015 gesunken ist, so zeigen die Eier schon Zeichen von Fäulniss.

Mylius.

Chemische Untersuchung der Mutterlauge der Saline Allendorf a. Werra von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* 15, 187). 100 Th. Lauge vom Volumgewicht 1.285 enthielten:

Chlornatrium	6.280
Chlormagnesium	15.990
Chlorlithium	0.014
Brommagnesium	0.070
Schwefelsaures Kali . . .	4.020
- Natron . .	3.284
- Kalk . . .	0.068
Kieselsäure	0.004
Organische Substanz . .	0.904

Mylius.

Johnston's flüssiges Ochsenfleisch von B. C. Niederstadt (*Arch. Pharm.* 18, 196 — 197). Das von John L. Johnston in Montreal (Canada) bereitete „flüssige Ochsenfleisch" ergab bei Analyse als Mittel von 8 Untersuchungen: 54.70 pCt. Wasser, 16.93 pCt. Stickstoffsubstanz [= 2.80 pCt. Albumin, 10.05 pCt. Faser etc., 4.08 pCt. Leim], 27.28 pCt. Fett, 1.08 pCt. Asche. Ein Vergleich mit Liebig's Fray Bentos Extract stellt sich wie folgt:

	Johnston Extract	Fray Bentos Extract
Zahl der Untersuchungen:	7	10
Wasser	44 pCt.	13.2 — 29.2 pCt.
Stickstoff	5.8 — 7.2 pCt.	2.6 — 9.04 -
	24 — 28.25 pCt. in Alkohol unlösliche Proteïnstoffe (Albumin)	49.5 — 68.70 - organische Substanz.
In 80 procentigem Alkohol löslich:	22 — 29 pCt.	50.70 pCt.
Asche	9.2 — 10.34 pCt.	10.5 — 21.4 pCt.
	Aschenzusammensetzung	
Kali	32.5 — 34.0 pCt.	30.1 — 32.5 pCt.
Phosphorsäure	21.0 — 23.3 -	36.5 — 38.0 -

Gabriel.

Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der specifischen Wärme fester und flüssiger Körper mit kleinen Mengen Materiales von J. W. Mallet (*Americ. chem. soc.* 2, 361—375). Der Verfasser giebt die Beschreibung eines Calorimeters, mit welchem man binnen 5—7 Minuten eine hinreichend genaue Ermittelung specifischer Wärmen erreichen kann und welches zugleich den Vortheil bietet eine grössere Anzahl Bestimmungen hintereinander ausführen zu lassen. Rücksichtlich aller Details muss auf das Original verwiesen werden. Schertel.

Wirkung des Ozons auf die in der Luft enthaltenen Sporen von E. Chappuis (*Bull. soc. chim.* 35, 290—291). Die Versuche sollen die Fähigkeit des Ozons darthun, die Sporen zu zerstören, welche die Gährung, Fäulniss und Schimmelbildung veranlassen. Zu dem Ende wurde Luftstaub auf Baumwollpfröpfchen gesammelt; einige derselben wurden der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt. Unter geeigneten Vorsichtsmassregeln in Berührung mit flüssiger Bierhefe gebracht, veranlassten die ozonisirten Pfröpfchen selbst nach 20 Tagen (letzte Beobachtung) keine Veränderung der klaren Flüssigkeit, während die nicht ozonisirten bereits nach wenigen Tagen eine Trübung durch Entwicklung gewisser Organismen hervorriefen. Ozon tödtet also die Luftkeime, welche sich in der Bierhefe entwickeln können. Durch ausgedehnte Versuche soll es sich zeigen, ob zwischen dem Ozongehalt der Luft und dem Gesundheitszustand eines Ortes Beziehungen stattfinden, da nach moderner Anschauung die Verbreitung ansteckender Krankheiten durch Sporen resp. niedrige Organismen welche die Luft mit sich führt, bewirkt wird. Gabriel.

Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser nebst einigen Angaben über die Bestimmung der salpetrigen Säure von W. Williams (*Analyst. Vol.* VI, No. 60, 36). Zink, welches sich durch Berührung mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung mit einer Kupferschicht überzogen hat, besitzt, wie dies schon von Gladstone und Tribe gezeigt worden ist, die Fähigkeit, Nitrate in Ammoniak umzuwandeln. Gewisse neutrale Salze, verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, sowie die Temperatur sind auf die schnelle Reduktion von förderndem Einfluss, während die Anwesenheit von Alkalien oder alkalisch reagirenden Salzen die Reaktion hemmt. — Verfasser benutzt diese Eigenschaft des verkupferten Zinks zur Salpetersäurebestimmung im Wasser. Er digerirt damit das zu untersuchende Wasser bei 30° C., oder bei einer etwas höheren Temperatur als diese, in einer verschlossenen Flasche. Ein Ammoniakverlust ist nicht zu befürchten. Zur Beschleunigung der Reaktion kann man dem Wasser ein Salz (0.1 g für 100 ccm) hinzufügen oder Kohlensäure durch dasselbe leiten; kalkreiches Wasser

wird zuvor mit Oxalsäure versetzt. Sobald man durch Metaphenylendiamin keine salpetrige Säure mehr nachweisen kann, ist die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak vollendet; man bestimmt letzteres entweder in der Flüssigkeit selbst durch Nessler's Reagens oder, wenn das Wasser stark gefärbt ist oder Substanzen enthält, welche die Nessler'sche Reaktion beeinflussen, nach dem Destilliren. Bei der Berechnung des Salpetersäuregehaltes aus dem ermittelten Ammoniak ist das bereits im Wasser vorhanden gewesene Ammoniak und die salpetrige Säure in Abrechnung zu bringen. — Für die Bestimmung der salpetrigen Säure eignet sich die colorimetrische Methode mittelst einer $\frac{1}{2}$ procentigen Metaphenylendiaminlösung in verdünnter Schwefelsäure [1]). Als Vergleichstiter dient dem Verfasser eine Lösung von reinem Kaliumnitrit, welche auf 100 ccm Wasser 1 mg des Salzes enthält. Die zu vergleichenden Flüssigkeiten müssten zu derselben Zeit angesetzt werden; die Farbe wird nach 20 Minuten langem Stehen bei derselben Temperatur abgelesen. Verfasser wendet als Beobachtungscylinder zwei gleich weite graduirte Röhren an, deren eine Oeffnung durch eine mit Canadabalsam befestigte Glasplatte geschlossen ist. Erscheint die Flüssigkeit in dem einen Rohr intensiver gefärbt, als in dem andern, so kann man durch Abpipettiren die Flüssigkeitssäule des ersteren verringern und auf diese Weise Farbengleichheit herstellen [2]). Zur Ausführung der Berechnung genügt eine einfache Proportion. Proskauer.

Ueber die Wirkung von Kaliumpermanganat auf Trinkwasser bei verschiedenen Temperaturen geben Wigner und Harland (*Analyst. Vol.* VI, No. 60, 39) eine vorläufige Mittheilung. Für ihre Versuche benutzten die Verfasser ein kalkhaltiges Brunnenwasser und ein Flusswasser; letzteres wurde ausserdem nach Hinzufügen von Urin und von Rohzucker der Einwirkung des Permanganats ausgesetzt. Die Versuche wurden in mit Glaskugeln verschlossenen Glaskolben vorgenommen und zwar wurden die Wasserproben mit den gleichen Mengen von Chamäleon versetzt und damit bei 15.5° C. (60° F.), 26.7° C. (80° F.), 32.2° C. (90° F.) und bei 37.8° C. (100° F.) je 1, 2, 4 und 6 Stunden in Berührung gelassen. Nach dem Zurücktitriren mit Natriumhyposulfit wurde der zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff berechnet. Zur Correktion der Resultate wurden entsprechende Parallelversuche mit destillirtem Wasser angestellt. Die folgende Tabelle zeigt die erlangten Ergebnisse:

---

[1]) Peter Griess, diese Berichte XI, 624; Preusse und Tiemann, ebendaselbst 627.

[2]) Vielfach sind für diesen Zweck Cylinder im Gebrauch, welche circa 30 mm vom Boden entfernt ein Abflussrohr mit Hahn besitzen; die Cylinder sind in 100 ccm eingetheilt und besitzen eine gleiche Weite (circa 27 mm).

Temperatur	Kalkhaltiges Brunnenwasser				Flusswasser				Flusswasser mit 200 g Rohzucker per Gallone				Flusswasser mit 200 g Urin per Gallone			
	1 Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.	1 Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.	1 Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.	1 Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.
15.5° C.	0.002	0.006	0.012	0.018	0.064	0.072	0.080	0.086	0.078	0.104	0.130	0.160	0.350	0.390	0.420	0.478
26.7° C.	0.006	0.010	0.016	0.024	0.070	0.076	0.088	0.110	0.094	0.112	0.192	0.280	0.388	0.400	0.476	0.520
32.2° C.	0.010	0.014	0.020	0.028	0.076	0.084	0.104	0.118	0.110	0.174	0.292	0.486	0.400	0.476	0.524	0.618
37.8° C.	0.012	0.014	0.020	0.030	0.084	0.090	0.110	0.126	0.112	0.260	0.544	0.944	0.460	0.520	0.584	0.674

Proskauer.

Ueber ein neues Mittel zur Analyse von Oelen von E. J. Maumené (*Compt. rend.* **92**, 723). Das Mittel besteht darin, ein gemessenes Oelvolum mit einer titrirten wässrigen Kalilauge zu verseifen und das überschüssige Alkali zurück zu titriren. (Vergl. Köttdörfer, *diese Berichte* XII, 1133.)

Pinner.

180. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

R. S. Newall und F. S. Newall in Newcastle. Apparat zur Ausführung chemischer Zersetzungen. (Engl. P. 2417 vom 15. Juni 1880.) Die Erfindung bezieht sich hauptsächlich auf die Zersetzung von Kochsalz in der Sodafabrikation. Die Zersetzungspfannen von der gewöhnlichen Form sind aus Phosphorbronze hergestellt. Sie besitzen einen doppelten Boden, damit in den Zwischenraum Dampf oder heisse Luft getrieben werden kann, um den Inhalt auf ungefähr 120° zu erhitzen. Die Mischung von Salz und Säure wird durch eigenthümliche Rührvorrichtungen in Bewegung erhalten. Die Zersetzung wird entweder in einem besonderen Ofen vollendet oder in ein und derselben Pfanne, wenn diese auf 350° erhitzt wird. Man bringt dann die Materialien in kleinen Mengen continuirlich hinein unter beständigem Rühren. Nach vollendeter Zersetzung wird das Sulfat mittelst pflugscharartiger Geräthe durch geeignete Oeffnungen von der Pfanne entfernt.

James Pellatt Rickman und J. Baynes Thompson in London. Fabrikation von Ammoniak. (Engl. P. 896 vom 1. März 1880.) Das Ammoniak wird durch langsame Verbrennung von Kohle in Luft und Wasserdampf erzeugt. Wenn Ammoniumsulfat erzeugt werden soll, so können der Kohle Pyrite zugemischt werden. Der dazu benutzte Ofen enthält einen Treppenrost, auf welchem durch zwei einander gegenüberliegende Thüren das Brennmaterial vertheilt wird. Wasser, dessen Zufluss durch einen Hahn regulirt wird, fliesst auf eine unter dem Rost im Aschenfall liegende eiserne Platte, wo es in Dampf verwandelt wird. Eine daselbst angebrachte Oeffnung mit Thür regulirt den Luftzufluss. Die Verbrennungsproducte werden mittelst eines Exhaustors durch gebogene Röhren und eine Reihe von Zellen gesogen. Jene münden unter dem Niveau der Absorptionsflüssigkeit, welche durch eine Röhrenleitung in die Zellen geschafft sind. Letztere sind am Boden mit Hähnen zum Abziehen der Ammoniaksalzlösungen versehen.

W. Ch. Young in Poplar, Middlesex. Fabrikation von Ammoniumsulfat. (Engl. P. 1310 vom 30. März 1880.) Die Destillationsproducte von Gaswasser werden zusammen mit einem Luftstrom durch einen Ofen geleitet, wobei das Schwefelammonium in Sulfit, zum Theil auch in Sulfat verwandelt wird. Die Destillationsproducte gelangen dann in Condensationsapparate. Um alles in der Lösung befindliche Ammoniumsulfit in Sulfat umzuwandeln, wird atmosphärisirte Luft, am besten *erhitzte*, *hindurchgepresst*. Wenn nicht genug Schwefelverbindungen vorhanden waren, so wird schweflige Säure

zugesetzt, entweder bevor oder nachdem die Destillationsproducte den Ofen passirt haben.

Thom. Graham Young in Kelly. Bereitung von Ammoniak. (Engl. P. 1640 v. 26. April 1880.) In einem Gefäss, in welches 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff geleitet wurde, wird deren Verbindung zu Ammoniak durch elektrische Entladung zwischen zwei Polen bewirkt. Das Gefäss selber kann den einen Pol bilden.

Will. Arthur Hills in Saltney. Bereitung von Tricalcium, und Dicalciumphosphat. (Engl. P. 1512 vom 13. April 1880.) Natriumphosphat soll durch Calciumthiosulfat, das aus Sodarückständen gewonnen ist, zersetzt werde. Diese werden in feuchtem Zustande so weit wie möglich durch Luft oxydirt. Durch gleichzeitige Anwendung von schwefliger Säure wird die Löslichkeit der Rückstände beträchtlich erhöht. Das Einleiten von schwefliger Säure mit oder ohne Verbrennungsgase ist besonders bei Gegenwart von Polysulfiden erforderlich. Wenn die Oxydation vollkommen gewesen ist, so erhält man nicht eine gelbe, sondern farblose Auslaugungsflüssigkeit. Zur Darstellung des Tri- und Dicalciumphosphats wird die Lösung mit Tri- bezw. Dinatriumphosphat versetzt und langsam bis auf höchstens 60° erwärmt. Aus dem Filtrat von dem Kalksalzniederschlag wird Natriumthiosulfat durch Krystallisation gewonnen. — Das Calciumthiosulfat kann auch durch Behandlung von Kalk oder Calciumcarbonat, in Wasser suspendirt, mit schwefliger Säure und Digestion der Sulfitlösung mit Schwefel erhalten werde. Gaskalk wird ebenfalls mit schwefliger Säure behandelt.

Charles C. Walker in Lilleshall und Will. Th. Walker in Highgate. Verfahren und Apparate zur Reinigung von Kohlengas. (D. P. 12059 vom 2. April 1880.) Zwischen Condensator und Scrubber ist ein Cylinder eingeschaltet, welcher Siebböden enthält. Während die Oeffnungen der unteren weiter sind, wird ihr Durchmesser in den oberen immer enger. Die obersten Siebböden mit den engsten Maschen sind drehbar angeordnet, um sie erforderlichen Falls ausscheiden zu können. In diesem Behälter werden die vom Gase mitgenommenen Theertheilchen wirksam verdichtet.

Paul Aubo in Paris. Apparat zur gleichzeitigen Gewinnung von Stahl und Leuchtgas. (D. P. 12837 vom 15. April 1880.) Eine Retorte wird mit abwechselnden Schichten von Holzkohle oder Coks und Eisen chargirt. Durch diese Masse wird ein Strahl von im Ofen selber überhitztem Wasserdampf geschickt. Zugleich fliessen auf dem Boden der glühenden Retorte beständig Fettstoffe. Ueber dem Ofen ist ein Kessel angebracht, aus welchem das Wasser in die Siederöhren und den Ueberhitzer fliesst.

Chemische Fabrik „Eisenbüttel“ in Braunschweig. Verfahren zur Darstellung eines Conservesalzes. (D. P. 13545 vom 28. Mai 1880. Man schmilzt 4 Aequiv. krystallisirter Borsäure und 1 Aequiv. Natriumphosphat zusammen. Der Masse wird Salpeter und Kochsalz zugesetzt.

Alex. Watt in London. Neuerungen in Farbstoffen. (Engl. P. 1516 vom 13. April 1880.) Eisenoxydhydrat wird durch Ammoniak gefällt und nicht vollständig ausgewaschen. Durch Erhitzen des Niederschlages auf verschiedene Temperaturen, sowie durch Zusatz von Gyps oder Blancfixe können verschiedene Farbennüancen erzielt werden. Aus dem Filtrat wird das Ammoniak immer wiedergewonnen.

John Cowdery Martin in Bermondcey. Fabrikation einer Anstrichfarbe. (Engl. P. 1318 vom 31. März 1880.) Um Farben wie Zinkweiss, Bleiweiss, Bariumsulfat u. dgl. mehr Körper zu geben, werden sie in feuchtem oder trocknem Zustande mit Kieselsäurehydrat zusammengerieben, entweder allein oder zusammen mit Pulver von Steatit, Talk, Asbest oder einem anderen wasserhaltigen Silicat. Das Kieselsäurehydrat wird durch Fällen einer Wasserglaslösung und gelindes Trocknen des Niederschlages erhalten. Die Zusätze sollen 7 bis 10 pCt. des Farbstoffs betragen.

Ch. Lowe und John Gill in Manchester. Fabrikation von Kohlentheer. (Engl. P. 1456 v. 9. April 1880.) Die Lösungen der Phenole u. s. w., welche durch Behandeln der Theeröle mit Alkali erhalten worden sind, werden mit schwefliger Säure zersetzt. Die Phenole scheiden sich vollkommen ab. Die wässerige Lösung der Bisulfite dient als Quelle für schweflige Säure oder wird zur Krystallisation eingedampft. Die Sulfite und die rohen Phenole sollen auch in Mischung mit Silicaten, Thon, Gyps und dergl. als Desinfectionsmittel dienen.

R. Punshon in Brighton. Explosivstoffe. (Engl. P. 2242 vom 1. Juni 1880. Salpetersäure wird mit gepulvertem Asbest gemischt. Dann wird Pikrinsäure zugesetzt. Die teigige Masse kommt in Zündkapseln aus Papier, die mit einem Cement aus Glaspulver und Wasserglas überzogen sind, oder in Glasröhren, die mit derselben Masse geschlossen sind.

W. P. Thompson in London. Copiren von Plänen, Zeichnungen etc. auf photographischem Wege. (Engl. P. 2304 vom 8. Juni 1880.) Zeichnungen mit nahezu schwarzen Linien auf weissem Grunde sollen mit Hülfe der folgenden lichtempfindlichen Mischung erzeugt werden. Gummi 25 g, Chlornatrium 3 g, Eisenchlorid von 45° B. 10 ccm, Ferrisulfat 5 g, Weinsäure 4 g, Wasser zur Verdünnung auf 100 ccm. Das Entwickelungsbad ist eine saure oder alkalische

Lösung von gelbem oder rothem Blutlaugensalz. Nach dem Entwickeln und Waschen wird die Copie noch mit schwacher Säure behandelt.

C. A. Burghardt in Manchester. Behandlung von Fettstoffen zur Gewinnung verwerthbarer Producte. (Engl. P. 3030 v. 23. Juli 1880.) Das Patent bezieht sich auf die Behandlung von fettigen, Alizarin enthaltenden Abfallstoffen aus Färbereien. Die Masse wird bei 220° auf einem Sand- oder Glycerinbade der Destillation unterworfen und das übergehende Fett oder Stearin gesammelt. Der Rückstand wird mit Methylspiritus extrahirt. Dies geschieht in dem oberen Raum eines Doppelgefässes, in dessen unterem Raum das Lösungsmittel ist. Zwischen beiden Kammern ist ein Filz- oder Asbestfilter angebracht. Das untere Gefäss wird periodisch erhitzt. Beim Zurückfliessen der Alizarinlösung bleiben die Unreinigkeiten im Filter.

B. Auerbach in London. Ersatz für Fischbein. (Engl. P. 2943 vom 16. Juli 1880.) Die Fasern von Piassava, Alfagras u. dgl. werden mit Wasserglas getränkt, dem noch Schwerspath, Feldspath oder Kalk zugesetzt werden kann. Die zusammenhängende Masse wird dann zertheilt. Nach dem Trocknen erhalten die Streifen einen Ueberzug von Celluloid, oder Schellack, oder Hausenblause. Um sie wasserdicht zu machen, überzieht der Erfinder dieselben noch mit einer Lösung von Kautschuk oder Copallack.

S. Spence in Manchester. Reinigung von Abfallwässern. (Engl. P. 2227 v. 1. Juni 1880.) Nachdem das Kanalisationswasser durch Kalk theilweise gereinigt worden ist, wird es mit einer Lösung von Thonerde- oder Thonerde-Eisen-Chlorid oder -Sulfat versetzt. Sobald der entstandene flockige Niederschlag sich abgesetzt hat, wird das Wasser klar und geruchlos abgezogen. Der Niederschlag wird in einem andern Behälter mit Schwefelsäure behandelt, welche Eisenoxyd und Thonerde zu neuem Gebrauch auflöst.

Paul Gondolo in Paris. Verfahren zur Extraction des Tannins. (D. P. 12513 und 12876 vom 2. Juli bzw. 23. August 1880. Zusätze zum D. P. 7864 vom 2. April 1879.) Durch Behandlung der gerbstoffhaltigen Stoffe mit Lösungen von alkalischen Sulfiten oder Bisulfiten werden die nachtheilig wirkenden Kalksalze entfernt. Das Extract, welches gerbsaures Natrium enthält, wird angesäuert, geklärt und eingedampft.

Im D. P. 12513 wird der Apparat beschrieben, den der Erfinder zu seinem Verfahren benutzt. Die Auslaugung wird systematisch in einer Batterie von Bottichen vorgenommen. Die Manipulationen sind ähnlich wie bei einer Diffusionsbatterie.

J. Bennet Mackay in London. Fabrikation einer löslichen Cer-Verbindung für medicinische Zwecke. (Engl. P. 1275 v. 25. März 1880.) Durch Glühen des Oxalats hergestelltes Ceroxyd wird in Salpetersäure gelöst und als Hydroxyd wieder gefällt. Dies wird in Ammoniumcitrat gelöst, so dass sich eine schwach alkalische Lösung von Ammonium-Cer-Citrat bildet.

Nächste Sitzung: Montag, 25. April 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 25. April 1881.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Der Vorsitzende begrüsst das auswärtige Mitglied Herrn Dr. H. Grüneberg aus Köln a./Rh., sowie die als Gäste in der Sitzung anwesenden Herren Dr. Léon Joulin aus Toulouse und Dr. Eduard Hjelt aus Helsingfors.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung macht Hr. Tiemann darauf aufmerksam, dass dem Bureau der Gesellschaft nicht immer die genauen Adressen der Mitglieder mitgetheilt werden, und dass dies zuweilen Unregelmässigkeiten in der Uebersendung der Berichte zur Folge habe. Es sei namentlich erwünscht, dass das Bureau von den genauen Adressen neu vorgeschlagener Mitglieder und besonders auch von deren Vornamen in Kenntniss gesetzt werde.

Hierauf werden zu ausserordentlichen Mitgliedern proclamirt die Herren:

Heinrich Gall, Saint-Denis sur Seine;
J. Lifschütz, Berlin;
Friedrich Runkel, Neuwied a./Rh.;
Albert Cobenzl, Wien;
Wilhelm Loé, München.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. E. Divers, Prof. of Chemistry, Tokio (durch O. Korschelt und Edw. Kinch;
Ludomir Rospendowski, Ecole de Chemie, Mühlhausen i./E. (durch E. Nölting und G. v. Becchi);
Dr. Edw. W. Morley, Prof. of Chemistry and Toxicology, Cleveland (durch F. A. Genth jr., Edg. F. Smith und S. P. Sadtler);

A. Potilitzyn, Prof. a. d. landw. Institut, Nowa Alexandria bei Warschau (durch G. Wagner und Nic. Menschutkin);
Dr. Eduard Hjelt, Univ.-Laborat., Helsingfors (durch H. Wichelhaus und F. v. Dechend).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

25. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. III. Band. Liefrg. 11. (Vom Herausgeber.)
1147. Spring, Walthère. Nouvelles données sur la non-existence de l'acide pentathionique. Bruxelles 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)
1148. Demel, W. Fünfzehn Brunnenwässer der Stadt Troppau. Troppau 1881. (Verf.)

Der Schriftführer A. Pinner. Der Vorsitzende H. Landolt.

Mittheilungen.

191. Hermann W. Vogel: Ueber die Empfindlichkeit trockner Bromsilberplatten gegen das Sonnenspektrum.

(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor acht Jahren veröffentlichte ich die Resultate einer grösseren Reihe von Versuchen über die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze gegen das Sonnenspektrum. Ich wies dabei nach, dass dieselbe sehr wesentlich durch Gegenwart fremder Körper afficirt werden kann, nicht nur farbiger, sondern auch zum Theil farbloser, so dass es durch Beimischung solcher gelingt, die Silberhaloidsalze sogar für solche farbige Strahlen empfindlich zu machen, für welche sie im reinen Zustande wenig empfindlich sind [1]).

Ferner wies ich nach, dass zu verschiedenen Zeiten selbst unter scheinbar gleichen Umständen (gleiche Sonnenhöhe etc.) die chemische Wirkung des Sonnenspektrums sehr merkliche Differenzen zeigt [2]), welche auf Schwankungen in der Durchsichtigkeit der Atmosphäre für die verschieden farbigen Strahlen schliessen lassen [3]).

Jene Versuche wurden ausnahmslos mit Collodiumplatten angestellt und wurde die Lichtwirkung sichtbar gemacht theils durch Be-

---

[1]) Diese Berichte VI, 1303 und VII, 545.
[2]) Diese Berichte VII, 89.
[3]) Siehe photogr. Beobachtungen im rothen und indischen Meere, Poggend. Ann. Bd. 156 S. 319.

handlung mit einer Flüssigkeit, aus welcher sich Silber in Pulverform niederschlägt, welches sich an die belichteten Stellen hängt (physikalische Entwicklung), oder durch Behandlung mit einer stark reducirenden Flüssigkeit (z. B. alkalische Pyrogallussäure), welche die vom Licht getroffenen Stellen zu metallischem Silber reducirt und dadurch dunkel färbt (chemische Entwicklung).

Vor zwei Jahren machte ich wiederum Versuche über denselben Gegenstand mit den jetzt in Aufnahme gekommenen Gelatintrockenplatten, bei denen anstatt des Collodiums Gelatine als Träger des lichtempfindlichen Salzes diente. Letzteres besteht gewöhnlich aus Bromsilber, zuweilen mit Zusatz eines kleinen Quantums Jodsilber und Chlorsilber [1]). Ich erkannte dabei, dass diese Bromsilbergelatineplatten am empfindlichsten gegen Hellblau der Wellenlänge 450 sind, „von hier aus nimmt die Wirkung nach Violett hin langsam, nach Roth hin rasch ab“. Ferner constatirte ich die relativ ausserordentliche Lichtempfindlichkeit dieser Platten im Vergleich zu Bromsilbercollodiumplatten für Ultraviolett einerseits, für Grün, Gelb und Roth anderseits (a. a. O.). Diese Beobachtungen wurden später durch Monkhoven bestätigt [2]).

Schon die ersten Beobachtungen der Art liessen erkennen, dass die Gelatinplatten nicht nur durch ihre Empfindlichkeit im Allgemeinen den Collodiumplatten quantitativ überlegen sind, sondern dass auch die Wirkung der Spektrumfarben auf beide eine wesentlich differente ist. Um diese Differenzen genauer zu constatiren, machte ich eine Reihe vergleichender Versuche mit Bromsilbercollodium- und Bromsilbergelatinplatten mit Hülfe meines grossen Spektrographen [3]). Diese ergaben, dass in der That das Maximum der Wirkung bei Bromsilbercollodium und Bromsilbergelatine nicht an derselben Stelle des Spektrums liegt, dass Bromsilbercollodium sich für Indigo in der Region um G (Fraunhofer) am empfindlichsten zeigt (Wellenlänge 430), dass von hier ab die Empfindlichkeit nach Ultraviolett hin allmählig, nach Grün hin schneller abnimmt, während sie bei Bromsilbergelatinschichten, wie oben erwähnt, bei einem Punkt im Hellblau (Wellenlänge 450) ihr Maximum erreicht, wo Bromsilbercollodium nur noch eine geringe Empfindlichkeit wahrnehmen lässt.

Curve 1 und 2 zeigen diese sehr auffälligen Differenzen, bezogen auf die Sonnenlinien als Ordinaten, in übersichtlicher Weise.

Nun ist es Thatsache, dass die Bromsilbercollodiumplatten das Bromsilber in einer andern Modifikation: als pulverigweisses Bromsilber enthalten als die Gelatinplatten, in welchen, in Folge der eigen-

[1]) Berichte der Berl. Akad. vom 8. Februar 1879. S. 117.
[2]) Bullet. de l'Assoc. belge du phot. 1879 VI, 18.
[3]) Bericht über die wissenschaftlichen Instrumente auf der Berliner Gewerbeausstellung S. 382.

thümlichen Herstellungsmethode sich sehr empfindliches „körnig grünes“ Bromsilber bildet, Modifikationen, auf die Stas zuerst aufmerksam machte [1]) und deren photographisches Verhalten Monkhoven [2]), Eder [3]) und Schreiber dieses [4]) erforschten. Der Unterschied in der Farbenempfindlichkeit resp. Gesammtlichtempfindlichkeit der betreffenden Platten dürfte demnach aus der Verschiedenheit der Bromsilbermodifikationen zu erklären sein.

Meine früheren Versuche lassen es aber wahrscheinlich erscheinen, dass hierbei auch der Bildträger (Gelatine resp. Collodium) einen Einfluss ausübt.

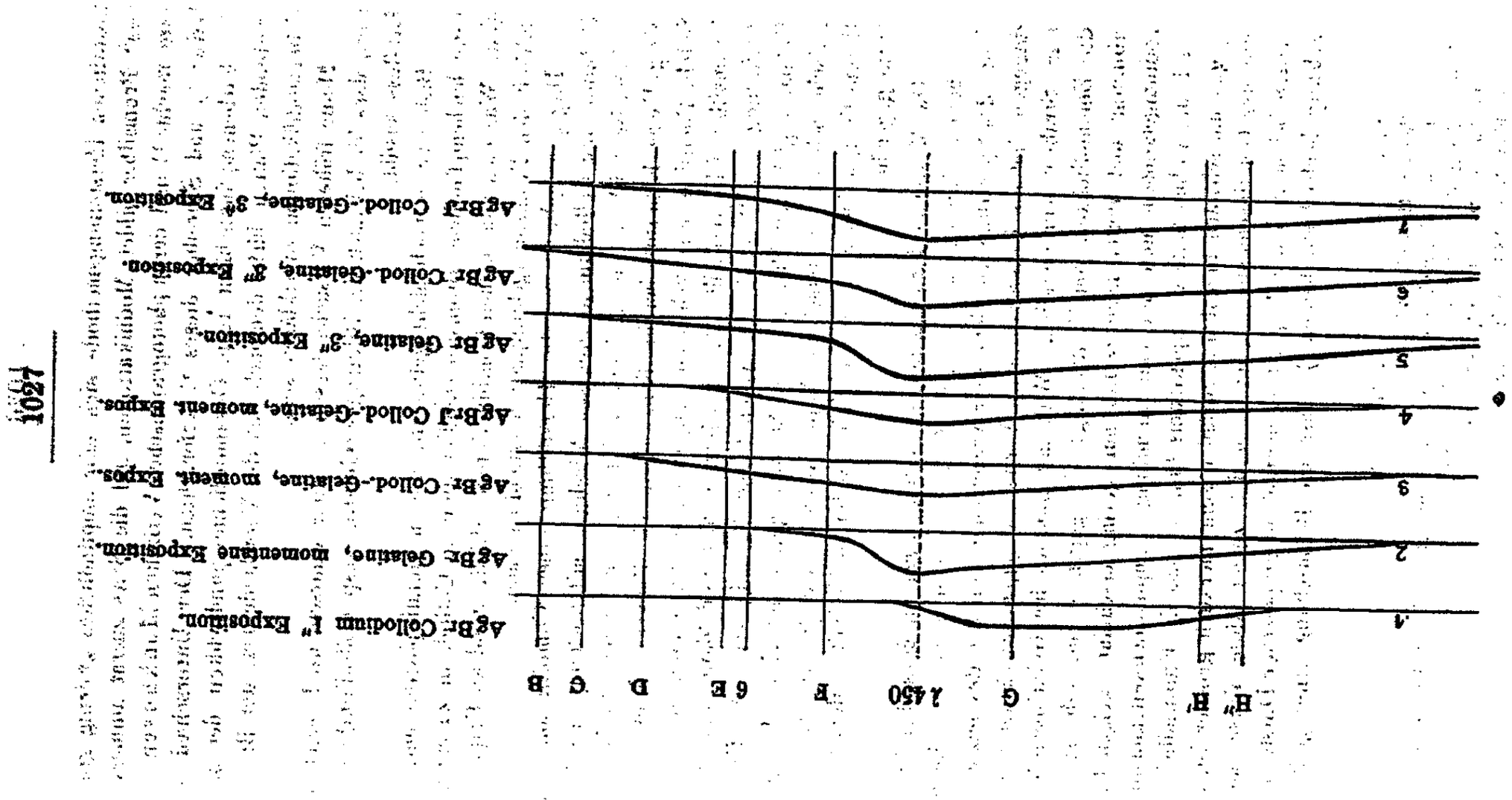
Bisher ist es noch nicht gelungen, die in Gelatinplatten enthaltene hochempfindliche Bromsilbermodifikation in Collodium zu erzeugen. Was man von solchen Combinationen erhielt, stand an Empfindlichkeit den Bromsilbergelatinplatten erheblich nach.

Dagegen gelang mir die Herstellung einer Combination von Gelatine und Collodium in innigster Mischung mit hochempfindlichen grünem Bromsilber, eine mechanische Mischung, die unter dem Namen Vogel'sche Emulsion bereits Eingang in die Praxis gefunden hat. Solche Emulsion lässt sich herstellen, indem man Gelatine, in welcher Bromsilber fein vertheilt ist, in Eisessig löst und dann mit einer Auflösung von Pyroxylin in Alkohol und Eisessig versetzt. Dieses Präparat giebt auf Platten gebracht und getrocknet eine photographische Schicht von derselben Empfindlichkeit wie die ursprüngliche Bromsilbergelatine, aber von merklich anderem Verhalten dem Spektrum gegenüber.

Das Maximum der Empfindlichkeit liegt zwar an derselben Stelle wie bei Gelatinbromsilber, auch die Empfindlichkeit gegen die violette Seite des Spektrums ist nicht sehr verschieden von der des letzteren, dagegen sind die Unterschiede im Verhalten gegen schwächer brechbare Strahlen sehr merklich. Während nämlich bei Gelatinschichten die Empfindlichkeit von Wellenlänge 450 gegen *F* hin sehr schnell abnimmt und weiter nach *D* hin nur gering erscheint, zeigen Collodiumgelatinschichten nur eine allmählige Empfindlichkeitsabnahme nach der rothen Seite des Spektrums hin, so dass die Empfindlichkeit gegen die schwach brechbaren Strahlen sehr merklich grösser ist, als die der Gelatinschichten. Curve 2 und 3 zeigen diese Verschiedenheiten bei momentaner Exposition deutlich in graphischer Darstellung. Abney beobachtete bereits [5]), dass die Beimischung einer geringen

---

[1]) Annal. de chim. et phys. T. III. 1874.
[2]) Photogr. Mittheil. XVI, 105.
[3]) Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilberemulsionen von Dr. Eder. Verlag der phot. Corresp. Wien 1881.
[4]) Photogr. Mittheil. XVI, 187. 164.
[5]) Phot. News 1880, XXIV, 196.


AgBrJ Collod.-Gelatine, moment. Expos.
AgBr Gelatine, 3" Exposition.
AgBr Collod.-Gelatine, 3" Exposition.
AgBrJ Collod.-Gelatine- 3" Exposition.
AgBr Collodium 1" Exposition.
AgBr Gelatine, momentane Exposition.
AgBr Collod.-Gelatine, moment. Expos.
AgBrJ Collod.-Gelatine, moment. Expos.
H" H' G J 450 F 6 E D C B
1
2
3
4
5
6
7

Menge Jodsilber zum Bromsilber die Empfindlichkeit für schwach brechbare Strahlen herabstimmt. Dasselbe constatirte ich auch bei meinen Emulsionsplatten. Das Maximum der Empfindlichkeit bleibt zwar an derselben Stelle, die Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen erstreckt sich aber nicht so weit nach Roth hin als bei reinem Bromsilber. Curve 4 stellt diese Differenz im Vergleich zu Curve 3 bei momentaner Exposition, Curve 7 im Vergleich zu Curve 6 bei einer Exposition von 3 Sekunden dar. Der Jodsilbergehalt war gleich $\frac{1}{14}$ des Bromsilbergehalts.

Der Einfluss des Mediums auf die Farbenempfindlichkeit zeigt sich somit aus diesen Versuchen, die alle unmittelbar nebeneinander bei beständigem Wetter angestellt und oft mit gleichem Resultat wiederholt wurden, in der unzweideutigsten Weise. Aus den Curven ist zu ersehen, dass in der Empfindlichkeit gegen schwach brechbare Strahlen die Collodiumgelatineemulsion mit reinem Bromsilber obenan steht, ihr folgt die Collodiumgelatineemulsion mit Bromsilber und $\frac{1}{14}$ Jodsilber; am geringsten ist diese Empfindlichkeit bei Gelatinebromsilber.

Ein anderer sehr auffälliger optischer Unterschied, der sich zwischen Gelatinplatten und Collodiumgelatinplatten herausstellte, ist der, dass bei sehr starker, hinreichend lange dauernder Belichtung sich das Bild bei ersteren leicht umkehrt, so dass statt eines negativen Bildes ein positives entsteht und dass diese in der Praxis sehr störende Umkehr bei Collodiumgelatinplatten viel schwieriger eintritt [1]). Ueber Details in Bezug auf diesen Punkt werde ich mich später verbreiten.

Berlin, Anfang April 1881.

192. Armand Becker: Ueber das optische Drehungsvermögen des Asparagins und der Asparaginsäure in verschiedenen Lösungsmitteln [2]).

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Landolt.)

I. Asparagin.

Die optische Activität des Asparagins ist zuerst von Pasteur [3]) im Jahre 1850 erkannt worden, und zwar machte derselbe die merkwürdige Beobachtung, dass bei diesem Körper je nach dem ange-

[1]) Die Vortheile, welche Collodiumgelatineschichten für Spectralaufnahmen gewähren, ergeben sich aus den beiden erwähnten Eigenschaften von selbst.

[2]) Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1880.

[3]) Pasteur. Ann. chim. phys. [3] 31, 67. — Journ. f. pract. Ch. [1], 52, 413.

wandten Lösungsmittel die Richtung der Rotation entgegengesetzt sein kann; in alkalischen Lösungen zeigte sich Drehung nach links, in sauren dagegen nach rechts. Die von Pasteur mitgetheilten Beobachtungen, welche sich auf mittlere gelbe Strahlen beziehen, sind folgende:

Lösungsmittel	Proc. Asparagin in 100 Gewichtsth. Lösung	Specifische Drehung $[\alpha]_j$
Natronlauge mit		
4.84 pCt. Na_2O	17.899	-7.84^0
	8.890	-7.50
12.69 pCt. Na_2O	15.211	-7.31
Ammoniak (Gehalt?)	12.719	-11.18
Salzsäure spec. Gewicht 1.0706 bei 23°	11.126	$+34.40$
Salpetersäure spec. Gew. 1.1102 bei 22°	11.083	$+85.09$

Einige weitere Angaben rühren von Champion und Pellet[1]) her, welche Lösungen mit 1.66 Gewichtsprocent Asparagin in folgenden Flüssigkeiten herstellten:

Wasser . . . . . $[\alpha]_D = -6.23^0$
Verdünntes Ammoniak (10 g NH_3 in 100 ccm) $[\alpha]_D = -10.68^0$
- - - - $[\alpha]_j = -11.38^0$
Verdünnte Salzsäure (10 g HCl in 100 ccm) . $[\alpha]_D = +37.43^0$

Da hiernach das Beobachtungsmaterial über das Drehungsvermögen des Asparagins noch ein sehr spärliches war, so habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Landolt eine eingehendere Reihe von Versuchen unternommen, und mir namentlich dabei die Aufgabe gestellt, den Einfluss wechselnder Mengen von Alkalien und Säuren zu prüfen.

Das angewandte Asparagin wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren eines käuflichen Präparates gereinigt. Es zeigte blos einen Aschengehalt von 0.022 pCt., und gab bei zwei Krystallwasserbestimmungen die Zahlen 11.96 und 11.92; die Formel, $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$, verlangt 12.00 pCt. Wasser.

[1]) Champion und Pellet. Compt. rend. 82, 819.

Zur Bestimmung der Drehungswinkel war ich in der Lage, zwei Instrumente [1]) benutzen zu können, nämlich: 1) einen Laurent'schen Halbschattenapparat von Dr. Hofmann in Paris. Rohrlänge 300.08 mm, 2) einen grossen Mitscherlich'schen Apparat von Dr. Meyerstein in Göttingen, für Röhren bis zu 1 m Länge. Die Flüssigkeitsröhren dieser Instrumente waren mit Wasserbadmantel umgeben, durch welche die Temperatur während der Beobachtungen constant auf 20° erhalten wurde. Bei schwach drehenden Flüssigkeiten nahm ich 40 Einstellungen mit gefüllter und ebenso viele mit leerer Röhre vor, bei stärker activen genügte die Hälfte. Die specifischen Gewichte der Lösungen, deren vierte Decimalstelle noch als genau verbürgt werden kann, wurden mittelst eines Pyknometers bei der Temperatur 20° bestimmt und beziehen sich auf Wasser von 4° als Einheit. Sämmtliche Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt worden.

1) Asparagin in Wasser. Betreffs der Löslichkeit, worüber sehr abweichende Angaben vorliegen, habe ich zunächst als Mittel mehrer Bestimmungen folgende Zahlen gefunden:

Temperatur:	1 Theil wasserfreies Asparagin braucht zur Lösung	100 Theile der gesättigten Lösung enthalten:
10°	82 Theile Wasser	1.105 wasserfreies Asparagin
20°	47 - -	2.128 - -

In Folge dieser geringen Löslichkeit der Substanz liessen sich nur nachstehende Flüssigkeiten herstellen, deren Ablenkungswinkel mit Hülfe einer Röhre von 1000.6 mm Länge im Mitscherlich'schen Apparate bestimmt wurden.

No.	In 100 Gewichtsth. Lösung $C_4H_8N_2O_3$	In 100 Gewichtsth. Lösung H_2O	Anzahl Mol. H_2O auf 1 Mol. $C_4H_8N_2O_3$	Spec. Gewicht d^{20}_4	Ablenkung α_D für l = 1000.6 mm	Spec. Drehung bei 20° $[\alpha]_D$
I.	0.352	99.648	2076.0	0.9996	— 0.29°	— 8.24°
II.	0.705	99.295	1033.2	1.0010	— 0.42	— 5.95
III.	1.049	98.951	692.0	1.0025	— 0.57	— 5.42
IV.	1.409	98.591	513.5	1.0043	— 0.75	— 5.30

Aus den vorstehenden Zahlen ergiebt sich mit Sicherheit, dass das Asparagin in wässerigen Lösungen nach links dreht. Ferner scheint die specifische Rotation sich mit zunehmender Concentration zu vermindern, indess kann der Einfluss verschiedener Wassermengen

[1]) Dieselben sind näher beschrieben in: Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 98 und 118.

wegen der sehr kleinen Ablenkungswinkel nicht genau festgestellt werden.

Um den Einfluss von Alkalien und Säuren auf die specifische Drehung der Substanz kennen zu lernen, wurden die zu untersuchenden Flüssigkeiten in der Weise zusammengesetzt, dass das Molekularverhältniss zwischen Asparagin und Wasser constant blieb, während man die Anzahl Moleküle Alkali oder Säure nach einfachen Zahlen steigen liess. Die letztern Stoffe wurden in der Form wässeriger Lösungen von bekanntem Gehalt zu einer abgewogenen Menge Asparagin zugesetzt, und die Gewichtsmenge Wasser berechnet, welche noch beizugeben war, um zu dem gewünschten Verhältnisse zu gelangen.

Bei den nachfolgenden Tabellen findet sich in der obern Hälfte zunächst die procentische Zusammensetzung der Lösungen angegeben, nebst den gefundenen Beobachtungsresultaten (specifisches Gewicht und Drehungswinkel), in der untern sodann das Molekularverhältniss zwischen den Bestandtheilen und die berechnete specifische Drehung [1]).

2) Asparagin in verdünnter Natronlauge. Asparagin ist in Natronlauge viel leichter löslich als in Wasser, indessen zeigten einige Vorversuche, dass wenn man zu Asparagin und Wasser in dem Molekularverhältniss 1 : 65 weniger als 1 Molekül Na O H hinzusetzt, keine vollständige Lösung der Substanz stattfindet. Ferner machte ich bei der Bestimmung der specifischen Gewichte die Beobachtung, dass wenn eine alkalische Asparaginlösung im Pyknometer stehen gelassen wird, das Volum sich erheblich vermindert, also eine Vermehrung der Dichte eintritt. So nahm bei einer Lösung, welche auf 1 Molekül Asparagin 3 Molecüle Na O H und ungefähr 60 Molekülen Wasser enthielt, das specifische Gewicht in folgender Weise zu.

1) Lösung frisch dargestellt		d^{20}_4 = 1.1166
2) Nach 6 Stunden		1.1181
3) - 2 Tagen		1.1239
4) - weitern 3 Tagen		1.1251
5) - - 5 -		1.1251
6) - - 8 -		1.1251

Bei einer andern Lösung, auf 1 Molekül $C_4H_8N_2O_3$ blos 1 Molekül Na O H und 46 Moleküle Wasser enthaltend, trat ebenfalls Vermehrung der Dichte ein, jedoch in weit geringerm Grade als bei

[1]) Die in der vorliegenden Abhandlung angegebenen Werthe für die specifischen Drehungen weichen in der zweiten Decimalstelle häufig etwas von denjenigen ab, welche ich in meiner Dissertation angab. Es rührt dies davon her, dass bei der Berechnung der letztern der Procentgehalt der Lösungen an activer Substanz mit vier Decimalen genommen worden waren, während ich mich hier auf drei Decimalen beschränke. Die Unterschiede sind unerheblich.

der obigen stärker natronhaltigen Flüssigkeit. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass durch die Einwirkung des Alkalis das Asparagin allmälig in Asparaginsäure übergeführt wird, was sich auch durch den auftretenden Geruch nach Ammoniak kund giebt. Es geht demnach diese Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich.

In Folge dieser Veränderung des Asparagins ist es nicht möglich, das Drehungsvermögen desselben in alkalischen Flüssigkeiten mit Sicherheit zu bestimmen, und ich musste mich auf folgende drei Lösungen beschränken, welche möglichst bald nach ihrer Darstellung untersucht wurden.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d^{20}_4	Drehungswinkel $[\alpha]_D$
	$C_4H_8N_2O_3$	NaOH	H_2O		
I.	10.007	3.033	86.960	1.0584	—9.16° für l = 1000.6mm
II.	10.007	6.065	83.928	1.0915	—7.31 „ l = 1000.6 „
III.	10.007	9.098	80.895	1.1232	—3.57 „ l = 500.4 „

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	63.8	— 8.64°
II.	1	2	61.5	— 6.69
III.	1	3	59.3	— 6.35

Aus den erhaltenen Zahlen ergiebt sich, dass: 1) das Asparagin in natronhaltigen Flüssigkeiten nach links dreht, und zwar scheint die specifische Rotation nicht erheblich stärker zu sein als in reinen wässerigen Lösungen. 2) Die specifische Drehung nimmt bei Vermehrung des Alkalis erst stark, dann in schwächerm Grade ab. (In Bezug hierauf ist zwar zu bemerken, dass die Wassermenge in den drei Lösungen nicht in völlig constantem Verhältniss zu dem Asparagin stand, doch können die kleinen Abweichungen nicht von wesentlichem Einfluss sein.)

3) Asparagin in verdünnter Salzsäure. Um zu prüfen, ob nicht auch durch Salzsäure das Asparagin schon bei gewöhnlicher Temperatur verändert wird, wurde eine Lösung, welche in 100 Gewichtstheilen 1.5 Asparagin und 9.0 HCl enthielt, sofort nach ihrer Darstellung und sodann im Verlauf mehrerer Tage auf ihr spec. Gewicht geprüft. Es zeigte sich, dass dasselbe völlig unverändert blieb.

Die folgenden Flüssigkeiten wurden in der Weise zusammengesetzt, dass auf 1 Molekül Asparagin constant 300 Moleküle Wasser

vorhanden waren, während die Salzsäure von 1 bis 20 Moleküle HCl stieg:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifisches Gewicht d^{20}_4	Ablenkung für l = 800.08 mm
	$C_4H_8N_2O_3$	HCl	H_2O		
I.	2.372	0.656	96.972	1.0102	+ 1.90°
II.	2.365	0.980	96.655	1.0119	+ 2.18
III.	2.357	1.303	96.340	1.0136	+ 2.26
IV.	2.342	1.944	95.714	1.0166	+ 2.28
V.	2.312	3.197	94.491	1.0224	+ 2.29
VI.	2.240	6.197	91.563	1.0373	+ 2.32
VII.	2.172	9.016	88.812	1.0516	+ 2.31
VIII.	2.110	11.672	86.218	1.0650	+ 2.31

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	300	+ 26.42°
II.	1	1.5	300	+ 30.36
III.	1	2	300	+ 31.52
IV.	1	3	300	+ 31.91
V.	1	5	300	+ 32.28
VI.	1	10	300	+ 33.27
VII.	1	15	300	+ 33.70
VIII.	1	20	300	+ 34.26

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass: 1) das Asparagin, welches in wässerigen Lösungen Linksdrehung zeigt, schon bei Gegenwart kleiner Mengen Salzsäure stark rechtsdrehend wird, und dass: 2) die specifische Rotation bei Vermehrung der Salzsäure zuerst rasch, dann langsam zunimmt.

Was den direkt beobachteten Drehungswinkel betrifft, so zeigt sich, dass derselbe von Lösung IV an trotz der wechselnden Mischungsverhältnisse fast völlig unverändert bleibt.

4) Asparagin in verdünnter Schwefelsäure. Auch hier wurde das Molekularverhältniss zwischen Asparagin und Wasser constant auf 1 : 300 gehalten, und die Anzahl Moleküle Schwefelsäure allmälig vermehrt.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifisches Gewicht	Ablenkung für
	$C_4H_8N_2O_3$	H_2SO_4	H_2O	d^{20}_4	l = 200.08 mm
I.	2.367	0.873	96.760	1.0141	+ 1.66
II.	2.357	1.312	96.331	1.0169	+ 1.96
III.	2.346	1.742	95.912	1.0196	+ 2.12
IV.	2.268	5.051	92.681	1.0413	+ 2.27
V.	2.194	8.145	89.661	1.0625	+ 2.40
VI.	2.028	15.057	82.915	1.1124	+ 2.40

No.	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	0.5	300	+ 23.05°
II.	1	0.75	300	+ 27.25
III.	1	1	300	+ 29.54
IV.	1	3	300	+ 32.03
V.	1	5	300	+ 34.31
VI.	1	10	300	+ 35.45

Die Schwefelsäure ruft somit schon in kleinen Mengen ebenfalls starke Rechtsdrehung des Asparagins hervor, und es nimmt, wenn die Anzahl der Säuremoleküle steigt, die specifische Drehung zuerst in rascherm, dann langsameren Grade zu.

Bei gleicher Anzahl Moleküle bewirkt, wie aus den zwei vorstehenden Tabellen ersichtlich, die Schwefelsäure eine etwas stärkere Rechtsdrehung des Asparagins als die Salzsäure.

5) Asparagin in verdünnter Essigsäure. Bei dem Verhältnisse von 1 Molekül Asparagin, 300 Moleküle Wasser und 1 bis 20 Moleküle Essigsäure ergaben sich folgende Resultate:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifisches Gewicht	Ablenkung für
	$C_4H_8N_2O_3$	$C_2H_4O_2$	H_2O	d^{20}_4	l = 200.08 mm
I.	2.362	1.074	96.564	1.0097	— 0.25°
II.	2.338	2.125	95.537	1.0111	— 0.22
III.	2.266	5.150	92.584	1.0151	— 0.10
IV.	2.220	7.064	90.716	1.0177	— 0.04
V.	2.154	9.795	88.051	1.0211	0
VI.	2.054	14.007	83.939	1.0264	+ 0.07
VII.	1.963	17.844	80.193	1.0311	+ 0.16

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	300	+ 8.49°
II.	1	2	300	— 3.10
III.	1	5	300	— 1.45
IV.	1	7	300	— 0.59
V.	1	10	300	0
VI.	1	15	300	+ 1.11
VII.	1	20	300	+ 2.68

Hiernach wirkt die Essigsäure in viel schwächerem Grade auf das Drehungsvermögen des Asparagins ein, als die Schwefelsäure und Salzsäure, und zwar zeigt sich die interessante Erscheinung, dass mit Leichtigkeit eine Umkehrung der Rotationsrichtung hervorgebracht werden kann. Bei allmäliger Zunahme der Essigsäuremoleküle nimmt die specifische Drehung des Asparagins, welche in reiner wässriger Lösung (1 : 300 Moleküle) nach den früher angegebenen Versuchen ungefähr — 5° betragen wird, immer mehr ab; man gelangt dann bei 10 Moleküle Essigsäure zu einem Punkte, wo die Activität vollständig verschwunden ist, und wenn endlich die Menge der Säure noch weiter steigt, so tritt Drehung nach rechts in wachsendem Grade auf. — Die Vernichtung der Activität durch 10 Moleküle Essigsäure gilt natürlich nur für den Fall, dass auf 1 Molekül Asparagin 300 Moleküle Wasser vorhanden sind. Wenn das Verhältniss zwischen diesen beiden letztern Stoffe ein anderes wäre, so würde ohne Zweifel auch eine andere Menge Essigsäure nöthig sein, um Inactivität hervorzubringen.

Diese allmälige Umkehrung der Linksdrehung des Asparagins in Rechtsdrehung ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Es liegt nur eine Angabe von Champion und Pellet[1]) vor, nach welcher das Rotationsvermögen des Asparagins durch hinreichenden Zusatz von Essigsäure sich vernichten lassen soll, was geschieht, wenn auf 1.66 g Asparagin 10 g Essigsäure von 50 pCt gefügt und dann mit Wasser zu 100 ccm verdünnt wird. Dass bei grösserer Essigsäuremenge von Neuem Activität und zwar Rechtsdrehung auftritt, ist von den genannten Beobachtern nicht wahrgenommen worden.

II. Asparaginsäure.

Die ersten Angaben über das Drehungsvermögen der aus activem Asparagin dargestellten Asparaginsäure rühren ebenfalls von Pasteur[2]) her, und zwar theilte derselbe folgende Beobachtungen mit:

[1]) Champion und Pellet, Compt. rend. 82, 819.
[2]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 31, 78—84, 80.

Lösungsmittel	pCt. Asparaginsäure in 100 Gewichtsth. Lösung	Spec. Drehung $[\alpha]_j$
Natronlauge mit 4,84 pCt. Na_2O .	9.99	— 2.22°
Ammoniak mit 10 pCt. NH_3 . .	4.02	— 11.67
Salzsäure von 9.5° pCt. Bé. . . .	5.094	+ 27.68
	10.874	+ 27.86
Salpetersäure verdünnt	17.18	+ 38.86

Ferner wurde eine aus Legumin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte Asparaginsäure von Ritthausen [1]) geprüft. Er ergiebt für eine Lösung in verdünnter Salpetersäure, welche 4.711 pCt. active Substanz enthielt, bei der Temperatur 20° die specifische Drehung $[\alpha]_D = +25.16°$.

Ich hielt es zunächst für nöthig zu entscheiden, ob die aus Asparagin entstehende Asparaginsäure optisch identisch ist mit der aus Legumin erhaltenen. Die beiden betreffenden Präparate wurden in reinem Zustande hergestellt und hierauf von jedem mit Hülfe von Natronlauge eine Lösung von folgender Zusammensetzung bereitet:

$C_4H_7NO_4$	2.502 pCt.
$NaOH$	2.257 -
H_2O	95.241 -

Die beiden Flüssigkeiten gaben bei der Prüfung im Mitscherlich'schen und Laurent'schen Apparate folgende Zahlen:

Asparaginsäure aus:	Specifisches Gewicht der Lösung d_4^{20}	Mitscherlich'scher Apparat		Laurent'scher Apparat	
		Ablenkung für C = 500.4 mm	$[\alpha]_D$	Ablenkung für l = 800.08 mm	$[\alpha]_D$
Asparagin	1.02915	— 1.172°	— 9.10°	— 0.703°	— 9.10
Legumin	1.02913	— 1.174	— 9.11	— 0.705	— 9.13

Aus der Uebereinstimmung dieser Resultate geht hervor, dass die beiden Asparaginsäuren vollständig identisch sind.

1) Asparaginsäure in Wasser. In Folge der Schwerlöslichkeit der Substanz lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur Lösungen mit höchstens 3 pCt. Asparaginsäure herstellen. Hierdurch

[1]) Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. (1) 107, 227.

ergaben sich sehr kleine Ablenkungswinkel, und es war die Bestimmung der specifischen Drehung mit einer Unsicherheit behaftet, welche bis zu 1° gehen kann. Es wurden folgende Lösungen untersucht:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung		Anzahl Mol. Wasser auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$	Spec. Gewicht der Lösungen	Ablenkung für l = 800.08 mm	Spec. Drehung $[\alpha]_D$
	$C_4H_7NO_4$	H_2O				
I.	1.201	98.799	606.1	1.0034	— 0.14°	— 3.87°
II.	1.601	98.399	453.5	1.0051	— 0.19	— 3.93
III.	1.801	98.199	402.5	1.0059	— 0.23	— 4.23
IV.	2.001	97.999	361.6	1.0068	— 0.28	— 4.63
V.	2.401	97.599	300.3	1.0084	— 0.33*)	— 4.22
VI.	2.802	97.198	256.5	1.0101	— 0.40	— 4.71

Aus diesen Beobachtungen lässt sich nur entnehmen, dass die Asparaginsäure in wässerigen Lösungen eine schwache Linksdrehung zeigt, und dass die specifische Rotation mit wachsender Concentration sich etwas zu vermehren scheint.

2) Asparaginsäure in verdünnter Natronlauge. Die Menge des Natrons wurde so gewählt, dass 1—5 Molekül NaOH auf 1 Molekül Säure vorhanden waren.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d^{20}_4	Ablenkung für l = 800.08 mm
	$C_4H_7NO_4$	NaOH	H_2O		
I.	2.502	0.753	96.745	1.0132	— 0.69°
II.	2.502	2.258	95.240	1.0292	— 0.70
III.	2.502	3.762	93.736	1.0458	— 0.71

	Molekular Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	285.4	— 9.07°
II.	1	3	280.9	— 9.06
III.	1	5	276.5	— 9.04

Aus diesen drei Beobachtungen folgt, dass 1) die Asparaginsäure durch die Ueberführung in das Natriumsalz eine Vermehrung ihrer Linksdrehung erfährt; 2) grössere Mengen von Natron (wenigstens bis zu 5 Molekülen) keine weitere Veränderung der specifischen Rotation mehr hervorbringen.

*) Im Mittel aus 3 Versuchen.

3) **Asparaginsäure in verdünntem Ammoniak.** Die untersuchten Lösungen waren folgende:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d^{20}_4	Ablenkung für l = 800.08mm
	$C_4H_7NO_4$	NH_3	H_2O		
I.	2.380	0.307	97.313	1.0078	— 0.66°
II.	2.366	0.915	96.719	1.0053	— 0.67
III.	2.352	1.515	96.133	1.0026	— 0.68
IV.	2.282	4.409	93.309	0.9895	— 0.75
V.	2.249	5.792	91.959	0.9885	— 0.80

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	302	— 9.17°
II.	1	3	302	— 9.39
III.	1	5	302	— 9.61
IV.	1	15.1	302	— 11.07
V.	1	20.2	302	— 12.05

Die Asparaginsäure erfährt demnach durch Sättigung mit Ammoniak fast genau dieselbe Steigerung ihrer Linksdrehung wie durch Natron. Durch Ueberschuss von Ammoniak wird ferner die specifische Rotation vergrössert.

4) **Asparaginsäure in verdünnter Salzsäure.** Eine erste Beobachtungsreihe gab nachstehende Resultate:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d^{20}_4	Ablenkung für l = 800.08mm bei V für l = 99.98 mm
	$C_4H_7NO_4$	HCl	H_2O		
I.	10.006	2.747	87.247	1.0500	+ 9.47°
II.	10.006	4.123	85.871	1.0567	+ 10.35
III.	10.006	5.498	84.496	1.0639	+ 10.67
IV.	10.006	8.240	81.754	1.0789	+ 11.00
V.	10.006	13.733	76.261	1.1064	+ 3.75
VI.	10.006	16.492	73.502	1.1215	+ 11.45

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	64.4	+ 30.04°
II.	1	1.5	63.4	+ 32.62
III.	1	2	62.4	+ 33.40
IV.	1	3	60.4	+ 33.96
V.	1	5	56.3	+ 33.90
VI.	1	6	54.3	+ 34.00

Bei Gegenwart von Salzsäure nimmt somit die Asparaginsäure eine starke Drehung nach rechts an. Die specifische Rotation scheint nicht weiter zuzunehmen, wenn mehr als 3 Moleküle Salzsäure auf 1 Molekül $C_4H_7NO_4$ vorhanden sind. Um zu prüfen, ob dies wirklich der Fall ist, wurden noch folgende Lösungen untersucht, bei welchen man gleichzeitig die Mengen von Salzsäure und Wasser steigen liess.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d^{20}_4	Ablenkung für l = 300.06mm
	$C_4H_7NO_4$	HCl	H_2O		
I.	8.005	13.733	78.262	1.0986	+ 8.92°
II.	6.004	13.733	80.263	1.0906	+ 6.75
III.	4.003	13.733	82.264	1.0826	+ 4.86
IV.	2.001	13.733	84.266	1.0748	+ 2.19

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	6.3	72.3	+ 33.80°
II.	1	8.3	98.8	+ 34.35
III.	1	12.5	151.8	+ 33.53
IV.	1	25.0	311.0	+ 33.93

Zufolge der geringen Abweichungen in den specifischen Rotationen kann man annehmen, dass eine Vermehrung der Salzsäure über 3 Moleküle auf 1 Molekül Asparaginsäure keine weitere Veränderung der Aktivität der letzteren mehr bewirkt, wenigstens wenn zugleich die Anzahl der Wassermoleküle in dem oben angeführten Verhältnisse steigt.

Eine dritte Versuchsreihe ist endlich unter Anwendung sehr kleiner Salzsäuremengen ausgeführt worden. Da die Asparaginsäure in wässerigen Lösungen linksdrehend ist, in saurer aber Rechtsdrehung zeigt, so war zu erwarten, dass bei einem gewissen sehr geringen Säuregehalt Inaktivität auftritt. Bei der Untersuchung folgender Lösungen hat sich diese Vermuthung bestätigt.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifisches Gewicht d^{20}_4	Ablenkung für l = 300.08mm
	$C_4H_7NO_4$	HCl	H_2O		
I.	2.001	0.300	97.699	1.0077	+ 0.90°
II.	1.667	0.100	98.233	1.0056	+ 0.18
III.	2.001	0.100	97.899	1.0070	+ 0.15
IV.	2.401	0.100	97.499	1.0088	+ 0.08
V.	2.802	0.100	97.098	1.0104	+ 0.03
VI.	3.002	0.100	96.898	1.0112	0
VII.	2.502	0.100	96.398	1.0132	− 0.06

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung [α]
I.	1	0.55	360.5	+ 14.87°
II.	1	0.22	434.7	+ 3.58
III.	1	0.18	361.3	+ 2.48
IV.	1	0.15	300.0	+ 1.10
V.	1	0.13	256.2	+ 0.35
VI.	1	0.12	238.7	0
VII.	1	0.10	203.4	— 0.56

Es zeigt sich also in der That, dass man bei genügender Verminderung der Salzsäuremenge eine Abnahme der Drehung bis zur Umkehrung in Links erhalten kann.

Die erwähnten kleinen Ablenkungswinkel sind die Mittel aus über 40 Ablesungen an den beiden Halbkreisen des Laurent'schen Instrumentes.

5) Asparaginsäure in verdünnter Schwefelsäure. Es wurden nachstehende Flüssigkeiten untersucht:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifisches Gewicht d^{20}_4	Ablenkung für l = 800.08 mm
	$C_4H_7NO_4$	H_2SO_4	H_2O		
I.	2.367	0.873	96.760	1.0141	+ 1.57°
II.	2.362	1.045	96.593	1.0151	+ 1.74
III.	2.357	1.304	96.339	1.0168	+ 2.06
IV.	2.347	1.730	95.923	1.0196	+ 2.07
V.	2.268	5.015	92.717	1.0411	+ 2.23
VI.	2.194	8.079	89.727	1.0621	+ 2.24
VII.	2.031	14.961	83.008	1.1119	+ 2.27

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	0.5	302	+ 21.80°
II.	1	0.6	302	+ 24.18
III.	1	0.75	302	+ 28.64
IV.	1	1	302	+ 28.83
V.	1	3	302	+ 31.47
VI.	1	5	302	+ 32.03
VII.	1	10	302	+ 33.50

Die Schwefelsäure bringt hiernach ebenfalls eine starke Rechtsdrehung der Asparaginsäure hervor, und zwar scheint bei grösseren Säuremengen der nämliche Werth für die specifische Rotation erreicht zu werden, wie bei Anwendung von Salzsäure.

6) **Asparaginsäure in verdünnter Essigsäure.** Die ausgeführten Beobachtungen erstreckten sich auf folgende Lösungen:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifisches Gewicht d^{20}_4	Ablenkung für l = 800.08 mm
	$C_4H_7NO_4$	$C_2H_4O_2$	H_2O		
I.	2.502	1.129	96.369	1.0104	— 0.24°
II.	2.474	2.233	95.293	1.0119	— 0.08
III.	2.447	3.313	94.240	1.0133	— 0.08
IV.	2.420	4.369	93.211	1.0147	— 0.01
V.	2.394	5.402	92.204	1.0162	+ 0.01
VI.	2.343	7.403	90.254	1.0185	+ 0.09
VII.	2.271	10.251	87.478	1.0223	+ 0.12

	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	285	— 3.16°
II.	1	2	285	— 1.07
III.	1	3	285	— 0.40
IV.	1	4	285	— 0.14
V.	1	5	285	+ 0.14
VI.	1	7	285	+ 1.26
VII.	1	10	285	+ 1.72

Die Essigsäure wirkt also auf die Aspagarinsäure in sehr viel schwächerem Grade ein als die Mineralsäuren. Lösungen von Aspagarinsäure in Wasser (1 : 285 Moleküle) besitzen nach der früher angegebenen Tabelle eine specifische Drehung von etwas über 4° nach links; durch gesteigerten Zusatz von Essigsäure nimmt dieselbe allmälig ab und geht durch einen inactiven Punkt, welcher bei dem Verhältniss von 1 Molekül $C_4H_7NO_4$, $4\frac{1}{2}$ Molekül $C_2H_4O_2$ und 285 Molekül H_2O auftritt, sodann in schwache Rechtsdrehung über. Es zeigt sich also ein ganz ähnliches Verhalten, wie bei der Einwirkung von Essigsäure auf Asparagin.

Zur Vervollständigung der obigen Versuche hätte noch gehört, den Einfluss verschiedener Wassermengen bei gleich bleibendem Verhältniss zwischen Asparagin, resp. Asparaginsäure, und der zugesetzten Mineralsäure zu prüfen. Es war mir indess nicht mehr möglich, diese Arbeit weiter fortzusetzen.

Die vorstehende Arbeit wurde zu Aachen in dem früheren Laboratorium des Hrn. Prof. Landolt ausgeführt.

193. A. Grupe und B. Tollens: Ueber das Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammon.

Dritte Mittheilung.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit[1]) haben wir eine Notiz über das Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammonium publicirt und vor Kurzem eine andere[2]) Mittheilung über das Verhalten von Phosphaten zu Citronensäurelösung, in welcher wir unserer Ansicht Ausdruck gaben, dass das letztere Reagens gegenüber dem erstgenannten einige Vorzüge besitzt, folgen lassen. Wir sehen uns genöthigt, eine neue Mittheilung zu geben, weil nach Absendung der zweiten Abhandlung über den besagten Gegenstand von Herzfeld und Feuerlein[3]) eine Arbeit erschienen ist, in welcher diese Chemiker die Beobachtungen unserer ersten Abhandlung bestätigen, jedoch in Betreff einer der Fragen, welche wir uns gestellt hatten, zu anderen Schlüssen als wir gelangt sind. Wir hatten auf eine Reihe von Thatsachen hin geäussert: „wir glauben gefunden zu haben, dass die Phosphate, welche sich in dem genannten Reagens lösen, in citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium umgewandelt werden; ersteres wird darauf von dem Ueberschuss der Lösung aufgenommen.“ Herzfeld und Feuerlein geben zu, dass unsere Ansicht nach den vorhandenen Thatsachen viel Wahrscheinliches habe, und führen weiter von Bolton gebrachte Thatsachen an, welche diese Wahrscheinlichkeit noch erhöhen sollen, ziehen jedoch trotzdem die Ansicht vor, dass beim Lösen von Dicalciumphosphat ($\frac{2}{3}$ phosphorsaurer Kalk) in Ammoniumcitrat keine solche Umsetzung stattfinde, sondern dass das Phosphat sich in citronensaurem Ammonium unter Bildung eines Doppelsalzes (Verbindung von phosphorsaurem Calcium und citronensaurem Ammonium) löse.

Zur Stütze ihrer Ansicht führen Herzfeld und Feuerlein an, dass aus Lösungen von phosphorsaurem Calcium in ihrem Ammoniumcitrat[4]) durch Ammoniak ein phosphorsaures Ammoniumcalcium,

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1267.
[2]) Diese Berichte XIV, 754.
[3]) Fresenius' Zeitschr. f. analytische Chemie XX, 1881, No. 2, 191.
[4]) Herzfeld und Feuerlein bereiten das Ammoniumcitrat nicht auf die von Fresenius, Neubauer und Luck, Joulie, Millot, sowie besonders Petermann angegebene Weise mittelst Ammoniakflüssigkeit, sondern durch Sättigen von Citronensäure mit kohlensaurem Ammonium, sie machen es weiter nicht schwach oder stark alkalisch wie die früheren Beobachter, sondern neutral. Es giebt dies jedenfalls ein von dem früher sowie von uns angewandten verschiedenes Reagens, und vermehrt die schon sehr grosse Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der von den einzelnen Beobachtern benutzten Lösungen. Die Anwendung von Citronensäure würde diese Verwirrung beseitigen.

welches dem phosphorsauren Ammoniummagnesium, sowie einem von Herzfeld hergestellten phosphorsauren Ammoniumnatrium[1]) entspricht, ausgefällt werde, und glauben, dass, da ein solches Phosphat ausfalle, es schon vorher in Lösung gewesen sein müsse.

Herzfeld und Feuerlein schliessen auf die Existenz dieses Salzes $Ca.NH_4.PO_4$ in dem phosphorsauren Ammoniummagnesium der Citratanalysen aus der von uns gefundenen von ihnen bestätigten Thatsache, dass in dem betreffenden Niederschlage Kalk enthalten ist. Dieser Kalk ist nach Herzfeld und Feuerlein nicht als citronensaures Calcium in dem ursprünglichen Niederschlage und nicht als orthophosphorsaures Calcium (Tricalciumphosphat) oder kohlensaures Calcium in dem geglühten Niederschlage, denn die Verfasser haben in dem letzteren mittelst der „Silberreaktion" keine Orthophosphorsäure nachweisen können.

Wie Herzfeld und Feuerlein die Silberreaction angestellt haben, wissen wir nicht, wenn auch die letzten Zeilen auf Seite 195 der betreffenden Abhandlung darauf schliessen lassen, dass der geglühte Niederschlag in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silber und Ammoniak versetzt worden ist, wobei ein gelber Niederschlag Orthophosphorsäure anzeigt. Die Verfasser geben an, dass die Silberreaktion „nicht übermässig scharf" sei, und wir können dies für Gemenge von pyrophosphorsaurem und orthophosphorsaurem Natrium bestätigen, denn es ist die Reaktion, wenn salpetersaures Silber zu den letztgenannten Lösungen zugegeben wird, in der Kälte erst bei circa 10 pCt. Gehalt an orthophosphorsaurem Natrium in dem pyrophosphorsauren Natrium deutlich gelblich (wenn man erwärmt, ist die Reaktion empfindlicher und besonders in dem Moment des bei genügender Menge von Silbernitrat eintretenden Verschwindens der alkalischen Reaktion tritt eine gelbliche Färbung schon bei geringem Gehalt an Orthophosphat auf, doch ist die Reaktion launisch, und sie trat einige Male sogar mit reinem Pyrophosphat[2]) auf).

Auf andere Weise angestellt, nämlich mit dem nicht vorher aufgelösten Phosphat ist dagegen die Reaktion mit Silbernitrat sehr brauchbar zur Erkennung von Beimengungen des pyrophosphorsauren Magnesiums. Uebergiesst man nämlich dieses Salz oder auch pyrophosphorsaures Calcium mit einer Lösung von salpetersaurem

---

[1]) Siehe übrigens Uelsmann, Archiv der Pharmacie 2. Ser., Bd. 99, 143.

[2]) Uebrigens wäre aus dem positiven Resultate der auf diese Weise angestellten Silberreaktion noch keineswegs auf die Existenz der Orthophosphorsäure in dem geglühten pyrophosphorsauren Magnesium zu schliessen, weil während der Lösung in Salpetersäure, welche zuweilen sehr lange Zeit erfordert, schon Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure eintritt (siehe z. B. R. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie XIX, 1880, S. 149).

Silber, so tritt weder in der Kälte noch in der Wärme sichtbare Veränderung ein. Uebergiesst man dagegen ein Orthophosphat, z. B. Magnesiumammoniumphosphat, Trimagnesiumphosphat [1]) oder Dicalciumphosphat[2]) mit Silberlösung, so tritt sofort intensive Gelbfärbung auf, indem sich phosphorsaures Silber bildet, und Tricalciumphosphat färbt sich sogar gelbbraun (siehe unten). Mit Trimagnesium- und Tricalciumphosphat tritt die resp. Reaktion fast ebenso gut ein, wenn dieselben vorher im Gebläse geglüht sind, Dicalciumphosphat und Magnesiumammoniumphosphat dagegen zeigen dann natürlich keine Farbenänderung. Ist dem Ammoniummagnesiumphosphat[3]) also Trimagnesiumphosphat oder Tricalciumphosphat beigemengt, so erhält man nach dem Glühen im Gebläse eine weisse Masse, welche sich nach dem Uebergiessen mit Silbernitrat rascher beim Erwärmen, in einigen Stunden in der Kälte mehr oder weniger gelb färbt, und direkte Versuche mit im Mörser unter Befeuchten mit Wasser zusammengeriebenen abgewogenen Gemengen haben uns gezeigt, dass schon 1 pCt. des Ammoniummagnesiumphosphats an beigemengtem Trimagnesiumphosphat sich auf diese Weise in dem geglühten Niederschlage leicht nachweisen lässt, ebenso verrathen sich Beimengungen von $\frac{1}{2}$—1 pCt. Tricalciumphosphat in dem Dicalciumphosphat nach dem starken Glühen des letzteren sehr deutlich.

Ebenso wie eine Beimengung von Triphosphat im pyrophosphorsauren Magnesium Gelbfärbung mit Silberlösung veranlasst, bewirkt dieses auch Beimengung von Aetzkalk oder Magnesia, und zwar ist ebenfalls 1 pCt. dieser Beimengungen mit Sicherheit an der eintretenden Gelbfärbung zu erkennen[3]). Ob die beigemengten Basen in dem geglühten Niederschlage noch frei oder aber als Triphosphat

---

[1]) Das Trimagnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, war von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Stein bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung über die Phosphate des Harns dargestellt (siehe Liebigs Annalen der Chemie 187. Bd., S. 84).

[2]) Das Dicalciumphosphat, $Ca.HPO_4 + 2H_2O$, war aus einer Lösung von Knochenasche in Salzsäure durch Zusatz von essigsaurem Natrium erhalten, und es ist klar, dass auf diese Weise dargestellt, nämlich aus essigsaurer Flüssigkeit und bei nicht übermässig langer Berührung mit Wasser (siehe Bulletin de la Société chimique (2) 35. Bd., S. 358) keine nennenswerthe Spur Tricalciumphosphat darin sein kann. Durch kurzes Glühen in der einfachen Flamme wird es nicht vollständig in Pyrophosphat umgewandelt, wohl aber bei 2—3 Minuten langem Glühen im Gebläse. Hierbei darf jedoch die Temperatur nicht bis zum Schmelzen des Salzes gesteigert werden.

[3]) Phosphorsaures Ammoniummagnesium, welches zu anderen Zwecken ohne besondere Vorsicht hergestellt war, gab nach dem Glühen im Gebläse eine mit Silberlösung gelb werdende Masse. Nach dem Auflösen in Salzsäure und Wiederfällen mit Ammoniak (wobei durch phosphorsaures Natrium im Filtrat leicht Magnesia nachgewiesen werden konnte, Magnesiamixtur dagegen keine Phosphorsäure anzeigte) dagegen einen mit Silberlösung weissbleibenden Glührückstand.

vorhanden sind, vermögen wir nicht zu entscheiden [1]), das Letztere möchte aber das Wahrscheinlichere sein.

Prüft man auf die oben angegebene Weise das geglühte phosphorsaure Ammoniummagnesium aus der Petermann'schen Citratlösung, so findet man sehr starke Gelbfärbung, und dies beweist, dass neben Pyrophosphat entweder Orthophosphat oder aber Kalk oder Magnesia als freie Basen vorhanden sind [2]).

Löst man den aus der Citratlösung mit Magnesiamixtur erhaltenen nicht geglühten Niederschlag wieder in Salzsäure und fällt mit Ammoniak, so findet man im Filtrate Kalk und, wie wir ebenfalls in unserer ersten Abhandlung angaben, Magnesia, denn das Filtrat giebt mit phosphorsaurem Natrium einen sehr erheblichen Niederschlag.

In dem ursprünglichen Niederschlage aus der Citratlösung ist ferner nicht unbedeutend organische Substanz enthalten, wie die entschiedene Schwarzfärbung des Niederschlages beim Erhitzen, welche sehr von der häufig eintretenden Dunkelfärbung des phosphorsauren Ammoniummagnesium beim Glühen absticht, beweist, und der Sicherheit halber haben wir sie auch als Kohlensäure durch Eintragen von Partien des getrockneten Niederschlages in ein vorher erwärmtes Gemenge von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und Einleiten der Gase in Barytwasser nachgewiesen, hierbei verursachten die eingeworfenen Stückchen des Niederschlages Grünfärbung der Chromsäurelösung.

Es ist also erwiesen, dass das durch direktes Ausfällen aus der ammoniakalischen Citratlösung der Phosphate erhaltene phosphorsaure Ammoniummagnesium Beimengung von

Organischer Substanz
Kalk
Magnesia } als Orthophosphat frei oder,

enthält, wovon die organische Substanz nichts anderes als Citronensäure sein kann. Wenn nun aber dies erwiesen ist, so ist klar, dass die aus der entgegengesetzten Behauptung, dass keine Citronensäure

---

[1]) Tricalciumphosphat, welches aus Chlorcalcium, phosphorsaurem Natrium und Ammoniak dargestellt war, gab nach wie vor dem Glühen mit Silberlösung gelbbraune Färbung, es erklärt sich dies leicht dadurch, dass, wie u. A. Warrington gefunden hat (diese Berichte VI. Jahrg. 826, siehe auch Kraut, Handbuch der unorg. Chemie 2. Bd., I. Abth. S. 865), dieser Niederschlag fast stets mehr Kalk enthält als der Formel, $Ca_3(PO_4)_2$, entspricht und dass Kalk wie Magnesia in ätzendem Zustande mit Silberlösung dunkelbraune Färbung annehmen.

[2]) Auf unsere Bitte hatte Hr. Dr. v. Grote die Güte, auf die von uns angegebene Weise einige von ihm im Verlauf der Phosphat-Controle-Analysen erhaltenen Niederschläge zu prüfen. Auch hier blieben die sorgfältig mit vorschriftsmässigen Mengen Magnesiamixtur gefällten Niederschläge von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium nach dem Glühen im Gebläse und dem Uebergiessen mit Silberlösung weiss, während sämmtliche nach dem Petermann'schen Verfahren erhaltenen Niederschläge bei gleicher Behandlung sich hochgelb färbten.

in dem ursprünglichen und kein Orthophosphat (resp. Carbonat) in dem geglühten Niederschlage vorhanden seien, gezogene Schlussfolgerung Herzfeld's, dass der Kalk des Niederschlages als Calciumammoniumphosphat vorhanden sei, unerwiesen ist, und weiter natürlich die hieraus gezogene Folgerung von Herzfeld und Feuerlein, dass sich das Dicalciumphosphat als solches in Ammoniumcitrat löse.

Wenn man aber trotzdem Herzfeld und Feuerlein's Angabe, dass der Kalk als Ammoniumcalciumphosphat etwa neben Magnesiumcitrat und Magnesiumtriphosphat oder dergl. niedergefallen sei, gelten lassen will, so entscheidet das doch nichts über die Eingangs dieser Abhandlung berührte Hauptfrage nach der Art, wie das citronensaure Ammon auf Phosphate wirkt.

Es ist dies eine Frage, welche mit dem bekannten von Bergmann und Berthollet an bis jetzt discutirten Problem der Gruppirung von in Lösung befindlichen Salzen zusammenhängt (welches u. A. bei Gruppirung der in Analysen mannigfacher Stoffe gefundenen Säuren und Basen eine so grosse Rolle spielt).

Wenn mehrere Säuren und Basen, also Salze, zugleich in Lösung sich befinden, ist bekanntlich schwer zu entscheiden, wie sie gruppirt sind, ob, wenn z. B. ursprünglich Chlornatrium und schwefelsaures Kalium aufgelöst sind, noch diese Salze oder aber schwefelsaures Natrium und Chlorkalium sich in Lösung befinden, und erst in neuester Zeit ist durch die Untersuchung der physikalischen Erscheinungen, wie der Lösungs-, Volum- und Wärmeverhältnisse bei diesen Reaktionen etwas Licht über das Gebiet verbreitet worden [1]). Es geht aus den Arbeiten hervor, dass bei Säuren von annähernd gleicher Stärke, wie Salpetersäure und Salzsäure, ziemlich gleichmässige Vertheilung der Basen auf beide stattfindet, bei Säuren verschiedener Stärke, wie Schwefelsäure und Salzsäure, eine ungleichmässige; jedenfalls findet Theilung statt, und es entsteht dasselbe Gemenge von Chlornatrium, schwefelsaurem Natrium, Salzsäure und Schwefelsäure gleichgültig, ob vorher Kochsalz und Schwefelsäure oder Glaubersalz und Salzsäure aufgelöst wurden [2]).

---

[1]) S. hierüber besonders die Arbeiten von J. Thomsen, Poggendorff's Annalen 138, 65; 140, 504 sowie die Zusammenstellung der Arbeiten von Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie (2) 21, 46.

Berthelot. Ausser sehr vielen Originalarbeiten: Essai de mécanique chimique Paris 1879, II, Mécanique.

Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) 16, 385, wo eine Zusammenstellung der älteren Literatur, Citirung der Arbeiten von Guldberg und Waage u. s. w.

[2]) Die verschieden starke diesbezügliche Wirkung verschiedener Säuren bezeichnet Thomsen bekanntlich mit Avidität (Poggend. Annalen 138, 90);

Die Ausscheidungen und Niederschläge, welche sich bei solchen Reaktionen zeigen, geben keine sicheren Aufschlüsse über die vorher vorhanden gewesenen Gruppirungen, indem die Tendenz zur Ausscheidung eines Niederschlages (ob dieser Erscheinung die in solchen Fällen grössere Ausscheidung von Wärme zu Grunde liegt, wollen wir nicht entscheiden) zuweilen erst die Bildung der sich niederschlagenden unlöslichen Substanz veranlassen mag, und die Concentrationsverhältnisse der Lösungen von grossem Einflusse sind. Wir brauchen als Beispiel nur daran zu erinnern, dass aus Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und Chlornatrium bei niederer Temperatur schwefelsaures Natrium, bei höherer Temperatur durch Verdunstung Chlornatrium erhalten wird.

Eine sehr grosse Rolle spielen bei allen diesen Reaktionen die Mengen oder Massen der aufeinander wirkenden Körper, und in den reciproken oder umgekehrten Reaktionen sind die Vorgänge je nach der Quantität der in Wechselwirkung tretenden Stoffe ganz entgegengesetzt, so entsteht aus gleichen Molekülen Alkohol und starker Essigsäure eine gewisse Menge Essigäther (etwas mehr als $\frac{2}{3}$ der den Materialien entsprechenden Menge) neben Wasser[1]); wenn mehrere Moleküle Essigsäure auf ein Molekül Alkohol wirken, entsteht mehr Essigäther, wenn aber Essigäther mit viel Wasser erhitzt wird, äussert letzteres seine zersetzende Thätigkeit.

Wenn phosphorsaures Calcium und citronensaures Ammonium auf einander wirken, sind die unten folgenden 4 Combinationen möglich, (von welchen übrigens nur die vierte bekannt ist, nämlich das von uns untersuchte Doppelsalz von citronensaurem Calcium mit citronensaurem Ammonium, während von den übrigen unerwiesen ist, ob sie löslich sind), und je nachdem der eine oder andere der ursprünglichen Bestandtheile, also Calciumphosphat oder Ammoniumcitrat im Ueberschusse ist, wird sich vorzugsweise die eine oder die andere der folgenden Gruppirungen bilden:

I. Phosphorsaures Calcium und citronensaures Ammonium.
II. Phosphorsaures Calcium und phosphorsaures Ammonium.
III. Citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium.
IV. Citronensaures Calcium und citronensaures Ammonium.

---

siehe dagegen Berthelot: Essai II Mécanique 641; siehe auch Rathke: Ueber die Principien der Thermochemie und ihre Anwendung, Halle 1881, 24.

Einige weitere Beispiele der Austreibung von starken Säuren durch schwache sind folgende: Salpetersäure durch Oxalsäure, siehe Emmerling, diese Berichte V, 782; X, 658. Salzsäure durch Milchsäure, siehe Maly, Ann. d. Chemie 173, 257. Nitrobenzoësäure durch Benzoësäure, siehe Hübner und Wiesinger, diese Berichte VIII, 462; Wartze, Inauguraldissertation 1879.

[1]) Berthelot und Péan de Saint-Gilles, Zeitschrift f. Chemie 1862, 135, 408, 468; siehe auch Menschutkin, diese Berichte XI, 1507.

In dem Falle der Analyse mittelst Ammoniumcitrates ist nun den wenigen Gramm Phosphat gegenüber das citronensaure Ammon der angewandten 100 ccm concentrirter Lösung in grossem Ueberschuss, somit wird sich vorzugsweise citronensaures Calcium bilden, welches dann in der Combination IV in Lösung bleibt. Für dies Doppelsalz spricht weiter, dass es als in Wasser sehr leicht lösliche Masse mittelst Alkoholfällung von uns hergestellt worden ist, und dass man citronensaures Calcium entstehen sieht, wenn man phosphorsaures Calcium mit Petermann'schem Reagens übergiesst.

Etwas anderes ist es, wenn nicht ein Ueberschuss von citronensaurem Ammon auf wenig phosphorsaures Calcium, sondern umgekehrt viel phosphorsaures Ammonium auf wenig citronensaures Calcium wirkt, dann geht die entgegengesetzte Reaktion vor sich, und wir haben gefunden, dass, wenn man 1 g citronensaures Calcium mit einer Lösung von 20 g phosphorsaurem Ammonium und etwas Ammoniak in 100 ccm übergiesst, das citronensaure Calcium im Laufe einiger Tage in gallertartiges phosphorsaures Calcium übergeführt wird. Das erhaltene abfiltrirte und gewaschene Produkt verlor beim Glühen, wobei kaum etwas Bräunung auftrat, 18.03 pCt. und der geglühte Rückstand enthielt 49.9 pCt. Phosphorsäure.

Wir halten somit, indem wir uns hüten, unsere Ansicht als Gewissheit hinzustellen, welche eben den heutigen Kenntnissen nach kaum zu erlangen ist, den Ausspruch auf Seite 1267 unserer Abhandlung aufrecht: „wir glauben gefunden zu haben, dass die Phosphate, welche sich in dem genannten Reagens lösen, in citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium umgewandelt werden; ersteres wird darauf von dem Ueberschuss der Lösung aufgenommen", und fügen nur hinzu, dass neben dieser hauptsächlich stattfindenden Reaktion vielleicht in geringem Maasse Nebenreaktionen eintreten, wie es eben das Gleichgewicht der in Lösung befindlichen Substanzen verlangt.

Agricultur-chemisches Laboratorium in Göttingen, 21. April 1881.

---

194. H. Landolt: Ueber die Th. Thomsen'schen Gesetze der multiplen Drehungen.

(In der Sitzung vom 25. April vorgetragen vom Verfasser.)

(Eingegangen am 29. April.)

Hr. Th. Thomsen hat in Heft 6, Seite 807 auf meine Bemerkungen (Heft 3, S. 296) über die von ihm aufgestellten Gesetze eine lange Erwiderung veröffentlicht, in welcher er bei seinen frühern

Ansichten beharrt. Ich halte es in Folge dessen für nöthig, nochmals auf den Gegenstand zurückzukommen.[1])

I. Meine erste Bemerkung bestand darin, dass bei Vergleichungen activer Substanzen nur diejenigen specifischen Rotationen in Betracht gezogen werden dürfen, welche vom Einflusse des Lösungsmittels befreit sind und dass ferner jeder Beweis für die Zulässigkeit der für die grösste Verdünnung geltenden Zahlen, wie sie Thomsen benutzt, fehlt. Wie ich hinzufügte, kann man bei Rohrzucker und Dextrose, wo die specifische Drehung für $q = 0$ und $q = 100$ bekannt ist, prüfen, ob die fraglichen Gesetze auch für die wasserfreien Substanzen gelten und hierbei zeigt es sich nun, dass die bezüglichen Rechnungen zu ganz verschiedenen Resultaten führen.

Hr. Thomsen hat in der Abhandlung Heft 2, S. 203, von welcher er glaubt „dass es wohl der Mühe werth gewesen wäre, sich mit dem Inhalte derselben bekannt zu machen“ die Rechnung ebenfalls angestellt. Mit Zugrundelegung der beiden Gränzwerthe für die molecularen Drehungen von Rohrzucker und Dextrose (Tollens'sche Beobachtungen [2])) giebt er folgende Zahlen:

	A. Unendliche Verdünnung. Mol. Rot.	B. Wasserfreie Substanzen. Mol. Rot.
Rohrzucker	$228.3 = 12 \times 19$	$218.5 = 12 \times 18.9 - 8.4$
Dextrose	$94.9 = 5 \times 19$	$105.7 = 6 \times 19.0 - 8.4$.

Aus den Werthen für unendliche Verdünnung hatte Thomsen (XIII, 2264) das Gesetz abgeleitet, dass die Molecularrotationen von Rohrzucker und Dextrose Multipla der Constanten 19 mit den Zahlen 12 resp. 5 seien.

Dieses Verhalten stimmt nun für die wahren molekularen Drehungen (B.) nicht mehr und um das Gesetz zu retten, d. h. die Constante 19 noch in den Zahlen zu finden, muss erstens das frühere Verhältniss von 12 : 5 in 12 : 6 umgesetzt und ferner von den Produkten die Zahl 8.4 abgezogen werden. Um diese letztere Operation zu entschuldigen, stellt Thomsen folgende Hypothese auf:

„Es geht also mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dieser Berechnung hervor, dass diese Zuckerarten zwei drehende

---

[1]) Als Mitglied der Publikationscommission war mir die Erwiderung des Hrn. Thomsen im Manuscript zugekommen. Ich glaubte, als älterer Fachgenosse, ihm zunächst brieflich den Rath geben zu dürfen, entweder von der Veröffentlichung der Notiz abzusehen oder wenigstens den Gegenstand besser zu begründen, indem ich sonst in die Nothwendigkeit versetzt würde, diese unerquickliche Sache weiter zu verfolgen. Hr. Thomsen bestand aber auf der Aufnahme seiner Erwiederung in unveränderter Form.

[2]) Dass ich die Schmitz'sche Rotationsconstante für Rohrzucker für genauer ansehe als diejenige von Tollens, wie Thomsen S. 812 behauptet, habe ich nirgends ausgesprochen.

Gruppen enthalten und dass somit ihre Molecularrotation durch eine Summe zweier Multipla auszudrücken ist. Nur wenn q = 100 (d. h. bei grösster Verdünnung mit Wasser) verschwindet die Constante 8.4 ganz. In dem hier besprochenen Falle entsteht dann eine Wasserverbindung, welche einfache Verhältnisse zeigt und je verdünnter die Lösung, desto mehr von dieser Verbindung enthält sie und desto weniger von der ursprünglichen. Bei den Zuckerarten findet man nun in der Aldehydgruppe COH eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff; von dieser rührt nach aller Wahrscheinlichkeit die Constante 8.4 her."

Zu diesen Phantasien habe ich Folgendes zu bemerken: 1) Wenn man von Wahrscheinlichkeiten spricht, so hat man Gründe für dieselben anzugeben; Hr. Thomsen führt nirgends solche an. 2) Wenn die Constante 8.4 bei steigendem Zusatz von Wasser zu Zucker allmälig verschwindet, so muss somit die Ursache, d. h. die Doppelbindung zwischen C und O sich lösen. Es giebt keine chemische Reaktion des Zuckers, welche hierfür spricht. 3) Von dem Vorhandensein von Verbindungen des Zuckers oder der Dextrose mit Wasser in den Lösungen ist absolut nichts bekannt. — Durch die obige Hypothese, welche nach Hrn. Thomsen (Heft 6, S. 808) „nicht wie ein blosses Gedankenexperiment dahinsteht, sondern recht logisch begründet ist", soll also der Umstand, dass das sogenannte Gesetz der Multiplen für die wahren Drehungsconstanten nicht mehr stimmt, erklärt werden.

II. Was den Einfluss verschiedener Lösungsmittel betrifft, durch welchen bekanntlich die specifische Drehung einer activen Substanz sehr ungleich ausfallen kann, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösungen sind, so glaubt Hr. Thomsen nachgewiesen zu haben, dass sein sogenanntes Gesetz der einfachen Beziehungen auch in diesen Fällen gilt. Um den Beweis zu führen, prüft er, ob sich aus den betreffenden Molekulardrehungen eine seiner Constanten 3.8 oder 8.4 auf irgend eine Weise herausrechnen lässt. Dies gelingt ihm z. B. bei den Chinaalkaloïden (Heft 1, 32 und Heft 2, 204) auf folgende Weise:

	Lösung in Salzsäure	Lösung in Alkohol
	Mol.-Rot.	Mol.-Rot.
Chinamin	367 = 2.48.3.82	327.6 = 7.12.3.90
Cinchonidin	554 = 3.48.3.85	324 = 7.12.3.86
Conchinamin	715 = 4.48.3.72	641 = 14.12.3.82
Cinchonin	761 = 4.48.3.96	656.5 = 14.12.3.91
Chinin	905 = 5.48.3.77	550.8 = 12.12.3.82
Chinidin	1056 = 6.48.3.67	827.5 = 18.12.3.83

Dass Rechnungen dieser Art, welche Hr. Thomsen S. 204 „einfache Relationen“ nennt, nichts weiter als Zahlenspielereien sind, welche jeder wissenschaftlichen Begründung entbehren, wird jeder Unbefangene zugeben. Aufserdem weichen die erhaltenen Quotienten in den meisten Fällen von der wahren Constante 3.8 so ergeblich ab, dass wenn man mit Hülfe der letzteren die specifischen Drehungen der Substanzen berechnet, dieselben mit den Beobachtungen auf keine zulässige Weise mehr übereinstimmen. Wenn ferner das Thomsensche Gesetz richtig wäre, so müssten z. B. Conchinamin und Cinchonin genau gleiche Molekular-Rotation haben, was ebenfalls mit den Beobachtungen im Widerspruche steht.

Hr. Thomsen hätte Gelegenheit gehabt, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel genau zu prüfen, und zwar bei einer Anzahl in dieser Hinsicht ausführlich untersuchter Substanzen (Terpentinöl, Nicotin, Aethyltartrat und Campher. Optisches Drehungsvermögen, S. 62—83). Dies ist nicht geschehen. Es sind nämlich weder einfache noch complicirte Beziehungen nachzuweisen.

III. Meine frühere Behauptung, dass ebenso wie die gewählten Beobachtungen auch die von Thomsen ausgeführten Rechnungen vollständig willkührlich sind, muss ich wiederholen. Es ergiebt sich dies zum Theil schon aus dem Vorstehenden, noch mehr aber aus dem Verfahren, durch welches die sogenannten Gesetze und Constanten abgeleitet worden sind. Hr. Thomsen sagt zwar wörtlich: „Auf welche Weise ich zu dem von mir aufgestellten Gesetze gelangt bin, ist eine verhältnissmässig untergeordnete Frage.“ Meines Erachtens sind alle exacten Naturforscher darüber einig, dass die strenge Angabe des Weges, welcher zu einem Gesetze geführt hat, für dessen Begründung ganz unerlässlich ist, und dass ferner die Beobachtungen, auf welche sich dasselbe stützt, an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen dürfen. Hr. Thomsen giebt nun den Gang seiner „Entdeckungen“ S. 809 an. Er findet zunächst, dass die Molekularrotationen von Rohrzucker, Milchzucker und Dextrose in verdünntesten wässrigen Lösungen sich durch 12, 10 und 5 mal 19 ausdrücken lassen. Dieses bloss auf drei Substanzen sich stützende „Gesetz der einfachen Beziehungen“ stimmt aber, wie schon oben erwähnt, nicht mehr, sowie die wahren Drehungsconstanten zu Grunde gelegt werden. Sodann wird Heft 2, S. 134, eine Sammlung von 50 ganz unvollständig untersuchten Kohlehydraten nebst Derivaten derselben aufgeführt, deren Molekularrotationen zwischen den Zahlen 61 und 669 schwanken und die sich als Produkte von 3 bis 36 mal 19 (d. h. 18.1 bis 20.3) darstellen lassen. Hr. Thomsen meint, dass solche Uebereinstimmungen nicht dem Zufalle zugeschrieben werden können. Nun kann aber jede Reihe von Zahlen mehr oder minder annähernd in Multipla irgend einer Constanten aufgelöst werden, und

zwar geht dies bekanntlich um so besser, je kleiner man die letztere wählt. Statt der Zahl 19 würde sich ebenso gut eine andere herausrechnen lassen. Ausserdem verliert das obige Resultat alle Bedeutung, wenn man bedenkt, dass die zu Grunde gelegten specifischen Drehungen sich auf die verschiedensten Concentrationen beziehen und bei vielen der betreffenden Substanzen noch einer grossen Variation fähig sind. Es lässt sich daher nicht rechtfertigen, solche einzelne Beobachtungen zur Ableitung von Gesetzen zu benutzen. Wenn Hr. Thomsen (Heft 6, S. 813) meint, es liege schon jetzt ein so grosses Beobachtungsmaterial bezüglich des optischen Drehungsvermögens vor, dass man wohl Speculationen vornehmen dürfe, so ist darauf zu bemerken, dass in Wirklichkeit unter den circa 300 aktiven Kohlenstoffverbindungen bis jetzt bloss 7 bekannt sind, deren specifische Rotation im reinen Zustande, sowie in allen möglichen Verdünnungen mit verschiedenen Lösungsmitteln untersucht worden ist. Diese sind: Weinsäure (Biot), Rohrzucker (Schmitz u. Tollens), Dextrose (Tollens), Terpentinöl, Nicotin, Aethyltartrat und Campher (Landolt). Bei allen übrigen activen Substanzen existiren bloss Bestimmungen, welche sich auf eine beschränkte Zahl von Concentrationen und Lösungsmitteln beziehen; in vielen Fällen, namentlich bei den Kohlehydraten, kennt man sogar nur eine einzige Beobachtung.

Die Ableitung der Constante 8.4 habe ich schon in meiner ersten Kritik gerügt, und wie sehr meine Erwartungen bezüglich der für Asparagin und Asparaginsäure gewählten specifischen Drehungen gegründet waren, geht aus der in diesem Hefte sich findenden Arbeit des Hrn. Armand Becker noch schlagender hervor.

Hr. Thomsen hält seine sogenannten Gesetze für einfach. Ich glaube nicht, dass, wenn man eine Constante mit Factoren multiplicirt, die bis 36 und höher gehen, sich in diesem Falle noch von einfachen Beziehungen sprechen lässt. Noch weniger ist dies der Fall, wenn zwei Constanten angewandt und Formeln wie: $n \cdot n' \cdot 3.8 + 8.4$ (Chinasäure. Heft 1, 30) oder $n \cdot 8.4 + n' \cdot 3.8$ (Tartrate. Heft 1, 34) benutzt werden. Wie wenig Sinn aber auch die einfachen Formeln $n \cdot 8.4$ oder $n \cdot 3.8$ haben, sowie die Multipla grösser werden, zeigt der Umstand, dass ausser dem optischen Drehungsvermögen jede beliebige andere Zahlenreihe, wie z. B. Atomgewichte, Siedepunkte, Schmelzpunkte oder selbst Börsencourse, sich mittelst derselben berechnen lässt. Ich erlaube mir hier nur die Atomgewichte anzuführen.

Alkoholconstante 3.8.			Amidconstante 8.4.		
Fluor	19	= 5 × 3.80	Cobalt	58.6	= 7 × 8.37
Natrium	23	= 6 × 3.83	Yttrium	93	= 11 × 8.45
Zink	64.9	= 17 × 3.82	Zinn	117.8	= 14 × 8.41
Brom	79.8	= 21 × 3.80	Jod	126.5	= 15 × 8.44
Strontium	87.2	= 23 × 3.79	Erbium	169	= 20 × 8.45
Molybdän	95.6	= 25 × 3.82	Wolfram	184	= 22 × 8.36
Palladium	106.2	= 28 × 3.79	Quecksilber	199.8	= 24 × 8.33
Zinn	117.8	= 31 × 3.80	Thallium	203.6	= 24 × 8.48
Antimon	122	= 32 × 3.81	Wismuth	210	= 25 × 8.40
Jod	126.5	= 33 × 3.83			Mittel 8.41
Caesium	133	= 35 × 3.80			
Baryum	136.8	= 36 × 3.80			

Die Atomgewichte der übrigen Elemente können leicht mittelst einer der obigen zweigliedrigen Formeln berechnet werden.

Was schliesslich die Bemerkung des Hrn. Thomsen betrifft, ich hätte in meiner Kritik ganz von der chemischen Seite der Frage abgesehen, so ist dieselbe unverständlich, denn es folgt in der Erwiderung gar nichts, was auf diesen Mangel Bezug hätte. Wenn etwa der Einfluss der freien Valenzen auf die Drehung oder die Bildung von Verbindungen der activen Substanzen mit dem Lösungsmittel gemeint sein sollte, so ist es allerdings besser, darüber zu schweigen, da alle Beweise über diese Punkte fehlen.

Auf Grund des Obigen wiederhole ich meine frühere Behauptung: „dass die von Thomsen aufgestellten Gesetze vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren.“

---

195. G. L. Ciamician: Ueber Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben die von Körner vorgeschlagene Pyridinformel ausserordentlich wahrscheinlich gemacht, so dass man jetzt wohl die Pyridinreihe mit der Benzolreihe vergleichen kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich auch vom Pyrrol eine ähnliche Reihe von Verbindungen werde ableiten lassen, obwohl noch bis vor ganz kurzer Zeit nur äusserst wenig Repräsentanten derselben bekannt waren. Weidel und ich haben vor einem Jahre in diesen Berichten [1]) die zwei ersten wirklichen Homologen des Pyrrols be-

[1]) Diese Berichte XIII, 65.

schrieben (Homo- und Dimethylpyrrol) und damit die Ausgangspunkte für den Aufbau der Pyrrolreihe geliefert.

Ich werde mich hier auf eine kurze Beschreibung einiger neuer Verbindungen beschränken und behalte mir vor, sobald es diese mit vielen Schwierigkeiten verknüpften Untersuchungen erlauben werden, an anderem Orte ausführlich über diese Körper zu berichten.

Ich habe vor einiger Zeit [1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass das im Thieröl enthaltene Homopyrrol ein Gemenge von zwei isomeren Verbindungen sei und bin jetzt in der Lage, den Beweis dafür zu liefern.

Das Ausgangsmaterial bildete die zwischen 140 und 150° siedende Fraktion des von den Pyridinbasen befreiten Thieröles. Dieselbe wurde durch wiederholtes Kochen mit gepulvertem Aetzkali von den Nitrilen der Fettsäuren befreit, um dann daraus mit metallischem Kalium das Homopyrrol, nach der von Weidel und mir angegebenen Methode, zu gewinnen. Dasselbe wurde aledann einer sorgfältigen fraktionirten Destillation unterworfen, um alles das, was unter 140° (Pyrrol) und über 150° (Dimethylpyrrol) siedet, abzuscheiden, und dann wieder in die Kaliumverbindung verwandelt.

Ich habe schon vor einigen Monaten [2]) angedeutet, dass unter Verschmelzen des Homopyrrolkaliums mit Aetzkali Pyrrolcarbonsäuren entstehen. Diese Operation wird am besten folgendermassen ausgeführt: Man trägt 20 g Homopyrrolkalium in 100 bis 120 g schmelzendes (entwässertes) Kali ein. Anfangs schwimmt die geschmolzene Kaliumverbindung auf dem fliessenden Kalihydrat, aber nach kurzer Zeit löst sich letztere unter lebhafter Wasserstoffentwickelung darin auf. Es ist sehr schwer, den richtigen Augenblick zu treffen das Schmelzen zu unterbrechen, um nicht zu viel unzersetztes Homopyrrolkalium zurückzubehalten, oder durch zu langes Erhitzen die gebildete Säure nicht zu zerstören (es bildet sich neben Kohlensäure und Kohle durch Blausäure). Man unterbricht am besten dann, wenn eine herausgenommene Probe der Schmelze beim Lösen im Wasser nur Spuren von Homopyrrol liefert und beim Ansäuren einen ganz schwachen Geruch nach Blausäure wahrnehmen lässt.

Nach beendeter Operation löst man die Masse in Wasser, neutralisirt mit sehr verdünnter Schwefelsäure (um nicht die Carbonsäure zu verharzen), filtrirt von ausgeschiedenen harzigen Substanzen ab und schüttelt rasch, um Zersetzung [3]) zu vermeiden, fünf oder sechs Mal mit Aether aus. Die Abdampfrückstände werden vereinigt und bilden

---

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie I, Bd. 494, und diese Berichte XIII, 2235.
[2]) l. c.
[3]) Lässt man die angesäuerte Lösung einige Zeit stehen, so färbt sie sich roth und trübt sich durch harzige Ausscheidung.

eine gelblichrothe, krystallinische Masse, die sich aber bald dunkelrothbraun färbt.

Sie ist ein Gemenge von zwei isomeren Säuren, die man durch Bleizuckerlösung trennen kann.

Zur Reinigung des Gemenges löst man dasselbe in Wasser auf und schüttelt mit Thierkohle. Das fast farblose Filtrat behandelt man mit Bleizuckerlösung. Man erhält einen reichlichen, schleimigen, weissen Niederschlag A., das durch Filtration von der Lösung B. getrennt wird. A. und B. werden mit Schwefelwasserstoff entbleit und jedes für sich fünf bis sechs Mal mit Aether ausgeschüttelt. Die Abdampfrückstände sind noch roth gefärbt und werden durch Lösen in Wasser und Schütteln mit Thierkohle gereinigt.

Die farblose wässrige Lösung, welche von der mit B. bezeichneten Flüssigkeit stammt, wird im Vacuum über Aetzkalk abgedampft und man erhält so anfangs farblose, später grau werdende Krystallblättchen, welche alle Eigenschaften der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure besitzen. Sie schmelzen im geschlossenen Röhrchen bei 191°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2$
C	54.00	54.05 pCt.
H	4.65	4.50 -

Um die zweite, vom Niederschlage A. stammende Säure zu erhalten, kann man nicht, ohne sie theilweise zu zersetzen, ihre wässrige Lösung abdampfen. Man zieht deshalb dieselbe mit Aether aus und erhält so eine weisse oder rosaroth gefärbte Masse, die aus feinen Nadeln besteht und sich bei 161—162° verflüssigt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2$
C	54.58 [1])	54.05 pCt.
H	4.77	4.50 -

Diese Säure ist die von mir durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Pyrrolkalium synthetisch dargestellte β-Carbolpyrrolsäure [2]).

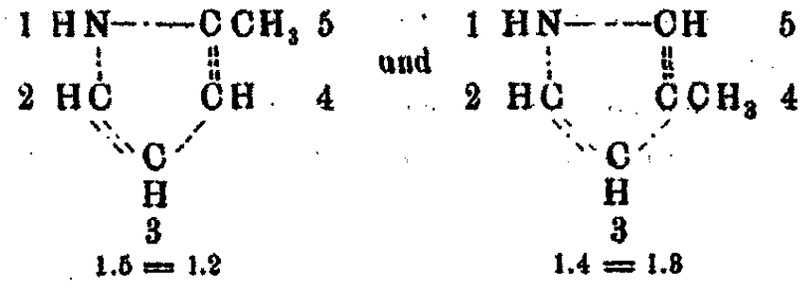
Es ist noch hervorzuheben, dass die Ausbeute an dieser zweiten Säure weit schlechter ist als an der ersten, was natürlich in der Leichtigkeit, mit welcher dieser Körper in Pyrrol und Kohlensäure zerfällt, seinen Grund hat.

---

[1]) Diese etwas zu gross gefundene Zahl für den Kohlenstoff erklärt sich leichter durch die grosse Schwierigkeit diese Substanz vollkommen rein zu erhalten in Folge ihrer grossen Neigung in Kohlensäure und Pyrrol zu zerfallen.

[2]) Diese Berichte XIII, 2285.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass das im Thieröl vorkommende Homopyrrol bei der Oxydation zwei isomere Pyrrolcarbonsäuren liefert, dass somit das Homopyrrol wirklich ein wahres Homologe des Pyrrols ist, und dass wahrscheinlich der zwischen 140 und 150° siedende Antheil des animalischen Theers zwei isomere Homopyrrole enthält, welche nach der Pyrrolformel von Baeyer[1]) folgende Constitution haben müssten:



Letztere Frage wurde gelöst durch Verwandlung der Homopyrrole in Homocarbopyrrolsäuren.

Wenn man das aus dem Thieröl dargestellte Homopyrrolkalium in einem Strome von trockener Kohlensäure auf 180—200° erhitzt, so erhält man zwei isomere Homocarbopyrrolsäuren, aus welchen man leicht die zwei isomeren Homopyrrole darstellen kann.

Die Operation wird auf folgende Art ausgeführt: Man erhitzt je 20 g der Kaliumverbindung in einer weiten, in einem Luftbad sich befinden Glasröhre auf 180 bis 200°, während man einen Strom trockener Kohlensäure durchleitet. Die Masse schmilzt im Anfang, bläht sich auf und erstarrt dann wieder nach und nach, während ein Theil des Homopyrrols abdestillirt. Die Operation dauert ungefähr zwei Stunden. Der Röhreninhalt wird dabei in eine spröde, zerfliessliche Masse verwandelt.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Homopyrrolkalium}}{2C_4H_3(CH_3)NK} + CO_2 = \underset{\text{Basisches Homocarbopyrrols. Kali}}{C_4H_2(CH_3).COOK.NK} + \underset{\text{Homopyrrol}}{C_4H_3CH_3NH},$$

welcher auch der Menge des erhaltenen Homopyrrols entspricht.

Das Reaktionsprodukt muss die Formel „$C_4H_2 . CH_3 . COOK . NK$“ haben und zerfällt wahrscheinlich mit Wasser nach der Gleichung:

$$C_4H_2CH_3COOKNK + H_2O = C_4H_2CH_3 . COOK.NH + KOH.$$

Die Trennung und Reinigung der beiden isomeren Säuren erfolgt in derselben Weise wie die Trennung und Reinigung der γ- und β-Carbopyrrolsäure.

Man entzieht der angesäuerten wässrigen Lösung des Säurengemisches dasselbe mittelst Aether, löst den Abdampfrückstand wieder

[1]) Diese Berichte III, 517.

in Wasser auf und entfärbt mit Thierkohle. Die Trennung erfolgt durch Ueberführung in die Bleisalze. Man erhält zwei Säuren, deren Schmelzpunkte stark von einander differiren und wovon die eine leichter zersetzlich ist als die andere.

Der Körper, den ich γ-Homocarbopyrrolsäure nennen will, schmilzt bei 169.5° und gibt ein leichtlösliches Bleisalz; während die zweite Säure, β-Homocarbopyrrolsäure, bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt, nämlich bei 142.4°, und ein schwerlösliches Bleisalz liefert.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Gefunden für α-Homocarbopyrrols.	Gefunden für β-Homocarbopyrrols.	Berechnet für $C_6H_7NO_2$
C	57.45	57.83	57.60 pCt.
H	5.63	5.89	5.60 -

Die α-Homocarbopyrrolsäure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet farblose Blättchen.

Die β-Homocarbopyrrolsäure erhält man durch Abdampfen ihrer ätherischen Lösung in Form von weissen Krystallkrusten. Beim Kochen oder Eindampfen ihrer wässrigen Lösung erfolgt partielle Zersetzung.

Wenn man die Kalksalze dieser beiden Säuren mit gelöschtem Kalk destillirt, oder die beiden Säuren für sich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erhält man die zwei correspondirenden, isomeren Homopyrrole, die ich als α- und β-Homopyrrol entsprechend den α- und β-Homocarbopyrrolsäuren bezeichnen will. Damit soll jedoch vorläufig nicht gesagt sein, dass das α-Homopyrrol der α-Carbopyrrolsäure und das β-Homopyrrol der β-Carbopyrrolsäure entspricht, dieses wird man erst durch die Oxydation der beiden isomeren Homopyrrole entscheiden können.

Das α-Homopyrrol siedet bei 147—148° bei 750 mm Barometerstand.

Das β-Homopyrrol siedet bei 142—143° bei 742.7 mm Barometerdruck.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Gefunden für α-Homopyrrol	Gefunden für β-Homopyrrol	Berechnet für C_5H_7N
C	74.07	73.68	74.07 pCt.
H	8.99	8.73	8.64 -

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass wirklich in der zwischen 140° und 150° siedenden Fraktion des Thieröles zwei isomere Homopyrrole enthalten sind, entsprechend den zwei isomeren Carbonsäuren, welche man durch Oxydation des Gemisches erhält.

Ich kann zuletzt noch hinzufügen, dass es mir gelungen ist durch oftmalige Destillation des Gemisches zwei Fraktionen von einander zu sondern, wovon die eine ziemlich constant zwischen 140° und 144° und die andere constant zwischen 145° und 148° überging.

Rom, Istituto Chimico, April 1881.

196. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber einige Derivate der Brenzschleimsäure.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht aus der Furfurreihe zur Pyridinreihe zu gelangen, haben wir schon vor längerer Zeit das bisher unbekannte Furfurylamin darzustellen versucht, um daraus durch Wasserabspaltung vielleicht zum Pyridin zu gelangen [1].

$$\underset{\text{Furfurylamin}}{C_5H_7NO} - H_2O = \underset{\text{Pyridin}}{C_5H_5N}.$$

Wir haben in einer, der Academie dei Lincei am 8. April vorgelegten kurzen Mittheilung vorläufig das Nitril der Brenzschleimsäure und das Furfurylamin beschrieben.

Die im letzten, uns eben zugekommenen Hefte (No. 6) dieser Berichte enthaltene Mittheilung des Hrn. O. Wallach zwingt uns unsere noch unvollständigen Versuche den deutschen Fachgenossen bekannt zu machen.

Wir haben das Nitril der Brenzschleimsäure, das man auch füglich „Furfuronitril“ oder „Cyanfurfur“ nennen kann, aus dem Pyromucamid dargestellt. Letzteres haben wir aus dem Brenzschleimsäurechlorid von Lies-Bódart durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgase in ätherischer Lösung erhalten. Man zieht aus dem erhaltenen Niederschlage das Amid mit absolutem Alkohol aus, weil das Pyromucamid in Aether schwer löslich ist. Es sublimirt in grossen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, deren Schmelzpunkt bisher fälschlich in den Handbüchern zu 130—132° angegeben wird, während sie sich bei 142—143° verflüchtigen. O. Wallach fand 140—142°.

Daraus wurde das Furfuronitril durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Man erhält es auch durch Destillation über Zinkstaub, obwohl durch partielle Zersetzung hiebei auch Blausäure auftritt. Man destillirt je 5 g des Amids mit einem Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid aus kleinen Glasretorten Anfangs gelinde, schliesslich bis zur schwachen Rothgluth. Die Ausbeute ist befriedigend: aus 35 g Pyromucamid erhielten wir 15 g Cyanfurfur.

[1]) Siehe auch Ramsay, Phil. Mag. 1878.

Das braune Destillat geht fast vollständig zwischen 146° und 148° über. Der Siedepunkt ist bei 757,8 mm Barometerstand 147° C. O. Wallach fand 146—148°.

Es ist eine farblose, nach Bittermandelöl riechende, süsslich schmeckende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und sich in kurzer Zeit beim Stehen an der Luft bräunt. Mit wässerigem Kali gekocht, liefert sie Brenzschleimsäure und Ammoniak.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet für $C_4H_3O.CN$
C	64.18	64.22	—	64.53 pCt.
H	3.36	3.38	—	3.22 -
N	—	—	15.22	15.05 -
Dampfdichte			46.3	46.5

Durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure erhielten wir das Furfurylamin, $[C_4H_3OCH_2NH_2]$, allerdings bis jetzt in so geringer Menge, dass wir noch nicht eine genaue Siedepunktsbestimmung machen konnten. Es bildet eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche einen lebhaft an Coniin erinnernden Geruch besitzt. Mit concentrirter Salzsäure scheint sie sich theilweise zu verharzen. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Platinchlorid behandelt, liefert sie ein in feinen, lichtgelben Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz.

Wir erhielten bei der Analyse der freien Base und des Platindoppelsalzes Zahlen, welche, da wir die Substanz der kleinen Menge halber nicht vollkommen rein erhalten konnten, von den berechneten etwas abweichen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_7NO
C	61.21	61.85 pCt.
H	7.54	7.22 -

Für das Platindoppelsalz:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_7NOHCl)_2PtCl_4$
C	20.38	19.79 pCt.
H	2.72	2.63 -
Pt	31.80	32.54 -

Wir hoffen in Bälde das Furfurylamin eingehender beschreiben zu können und möchten uns daher das Studium dieser Base vorbehalten.

Roma, Istituto Chimico.

197. E. Mulder: Einwirkung von Brom auf Uramil.

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

Als Ausgangspunkt folgender Versuche diente schön krystallisirtes Uramil (das nach der gewöhnlichen Art erhaltene ist ziemlich unrein und ungeeignet dazu). Auf 1 Gewichtstheil Uramil (meistens wurde von 1 g ausgegangen) wurden 6 Gewichtstheile Brom angewendet und im zugeschmolzenen Rohre ungefähr 24 Stunden auf 85° erhitzt. Nach Oeffnung der Röhre wurde letztere abgeschnitten und der Inhalt einen Tag in einen mit Aetzkali beschickten gläsernen Exsiccator gestellt und darauf in einem U-förmigen Röhrchen (Kautschukpfropfen sind anzurathen) etwa 2½ Stunden bei etwa 100° C. trockne Kohlensäure durchgeleitet.

Von verschiedenen Bereitungen ergab die Analyse:

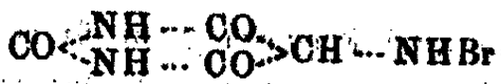
	I	II	III	IV	V	
Kohlenstoff	21.0	21.2	19.7	—	—	pCt.
Wasserstoff	2.3	2.1	2.1	—	—	-
Brom	—	—	—	38.0	36.0	-
Stickstoff	—	17.7	—	—	—	-

Das Produkt besitzt eine orangerothe Farbe und giebt mit Wasser eine mit einem Stich ins grünliche fluorescirende Flüssigkeit von blendender Farbe. Ausnahmsweise wurde ein Produkt erhalten, dessen Lösung viel Aehnlichkeit mit der Farblösung des Eosins von Baeyer hat. Stets verschwindet die ursprüngliche Farbe ziemlich schnell, um einer schwachblauen Farbe (wenn die Lösung verdünnt ist) Platz zu machen.

Der Stoff wird von Wasser und Alkohol zersetzt, ist unlöslich in Chloroform und Aether u. s. w., auch nicht sublimirbar, so dass kein Mittel zur weiteren Reinigung gefunden wurde. Erhitzt man im Kohlensäurestrom auf 150°, so entweicht viel Bromwasserstoff. Anilin wirkt heftig ein, wendet man indessen eine ätherische Lösung an (nothwendig zur Mässigung der Reaktion), so entsteht eine prachtvoll purpurviolette Verbindung, welche sich durch Alkohol reinigen lässt. Ammoniak wirkt heftig ein und bildet eine purpurrothe Masse. Mit Schwefelharnstoff scheint keine Reaktion stattzufinden, wonach es scheint mit Berücksichtigung früherer von mir angestellter Versuche, dass das Brom nicht mit Kohlenstoff verbunden ist (siehe unten). Der Körper bildet mit Harnstoff keine Pseudoharnsäure. Schwefelwasserstoff macht bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Bromwasserstoff frei.

Bereitung, Zusammensetzung, Eigenschaft und zu gleicher Zeit die bei der Reaktion gebildete Menge machen es wahrscheinlich, dass

das ebengenannte Produkt der Hauptsache nach Monobromamidobarbitursäure



ist, welches erfordert:

Kohlenstoff	21.6 pCt.
Wasserstoff	1.8 -
Stickstoff	18.9 -
Brom	36.0 -

Mit Cyankalium, Cyanwasserstoff und Cyan gelang es nicht Brom durch Cyan zu ersetzen und wurde also keine Cyanamidobarbitursäure gebildet, zu welchem Zweck diese Arbeit unternommen wurde.

Utrecht, 20. April 1881.

---

198. Fr. Graeff: Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg.]

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

Nach längerer, durch anderweitige Berufsgeschäfte verursachter Pause habe ich meine Untersuchungen über die Produkte der trocknen Destillation verschiedener Salze der Azonaphtoësäure [1]), welche seiner Zeit wegen Mangel an Material aufgegeben werden mussten, wieder aufgenommen.

Im Besitze grösserer Quantitäten von Rohmaterial, mit dessen Reinigung ich eben beschäftigt bin, möchte ich mir erlauben, der Gesellschaft schon jetzt Mittheilung zu machen über einige Ergebnisse bei der Darstellung und Verarbeitung eines Theiles dieses Materiales.

Gleich bei Beginn dieser Arbeiten [2]) wurde ganz besonders darauf geachtet, Methoden ausfindig zu machen, welche gestatten würden, den ziemlich weiten und umständlichen Weg, der bei Ueberführung von Naphtalin in Nitro- respektive Azonaphtoësäure zurückzulegen ist, zu kürzen und die nach dem seither üblichen Verfahren häufig sehr wenig befriedigende Ausbeute nach Möglichkeit zu erhöhen.

Das scharf getrocknete Gemisch von α- und (wenig) β-naphtalinsulfonsaurem Natrium, wie man es leicht nach den Angaben von Merz [3]) durch mehrstündiges Erwärmen von Naphtalin mit englischer

---

[1]) Graeff, Inauguraldissertation, Freiburg 1879.

[2]) Es wurden 5 k Naphtalin in Arbeit genommen.

[3]) Merz, diese Berichte III, 195, 710. — Zeitschr. Ch. N. F. IV, 84; N. F. VI, 396.

Schwefelsäure auf dem Wasserbade, darauf folgendes Neutralisiren der sauren Lösung mit kohlensaurem Baryt und Umsetzen des Barytsalzes mit kohlensaurem Natrium erhält, wurde nach dem Vorschlage von Kopp mit vollständig entwässertem, gelben Blutlaugensalz an Stelle von Cyankalium aus flachen Kupferretorten der Destillation bei mässiger Temperatur unterworfen.

Diese sehr flachen Retorten, im hiesigen Laboratorium eigens zum Gebrauch bei trocknen Destillationen eingeführt, bewährten sich auch hierbei in hohem Maasse, indem eine sehr zufriedenstellende Ausbeute an rohem Naphtonitril erzielt werden konnte.

Letzteres stellte nach dem Waschen mit Wasser, wodurch es von beigemengtem Cyanammonium getrennt wurde, und nach der durch fraktionirte Destillation bewirkten Scheidung von reichlich vorhandenem Naphtalin, ein hellgelbes Oel vom Siedepunkt 280—290° dar [1]). Zur Ueberführung des Nitrils in die entsprechende Carbonsäure, Naphtoësäure, bediente man sich früher meist der Verseifung mit alkoholischem Aetzkali. Da indess diese Reaktion hier äusserst langsam und allmälig, erst im Verlauf mehrerer Tage, vor sich zu gehen pflegt, hatte man schon frühzeitig versucht, diesem Uebelstande entweder durch Modificationen derselben oder aber durch Einführen neuer Methoden zu steuern.

So nahm beispielsweise A. W. Hofmann, [2]) der Entdecker der Naphtoësäure, die Verseifung in einem mit Rückflusskühler versehenen eisernen Cylinder vor. Aus demselben Grunde schlug Hausamann [3]) an Stelle von Aethylalkohol den höher siedenden Amylalkohol vor, während Merz und Mühlhäusser [4]) unter Anderem auch mässig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bei 160—180° als Verseifungsmittel in Anwendung brachten.

Ich [5]) selbst verseifte kleinere Quantitäten von Nitril stets durch Erhitzen mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,16—1,17 im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120—130°, welche Methode gleich der von Merz und Mühlhäusser angeführten die theoretische Ausbeute an reiner Carbonsäure, jedoch in sehr viel kürzerer Zeit, schon nach 2—3 Stunden, liefert. Leider wird aber auch diese für Verseifungen in kleinem Maassstabe so bequeme und rasch zum Ziele führende

---

[1]) Eine Trennung der beiden isomeren Nitrile wurde bei der Hauptmasse des Materials nicht wahrgenommen. Erst in Folge der zuletzt zu beschreibenden Ergebnisse wurden Beide auch getrennt aus den isomeren sulfonsauren Baryumsalzen dargestellt.

[2]) Hofmann, Ber. d. Berl. Acad. 1866. — Annal. Ch. Ph. 142, 127. — Journ. pr. Ch. 104, 65.

[3]) Hausamann, diese Berichte VIII, 1505. — Diese Berichte IX, 1513.

[4]) Merz und Mühlhäusser, Jahresber. 1869, 481. — Zeitschr. Ch. 1869, 70.

[5]) Loc. cit. pag. 18.

Methode zu umständlich und zeitraubend, sobald es sich um Verarbeitung grösserer Quantitäten handelt.

Aus diesem Grunde wurde von mir, meines Wissens zum erstenmale, auch Salpetersäure mit in den Kreis der Versuche gezogen, indem dabei zugleich noch die Möglichkeit mit in Betracht gezogen wurde, dass durch diese Säure, namentlich bei eventuellem Zusatze von rauchender Salpetersäure, neben der Verseifung zugleich auch Nitrirung eintreten könnte; eine Eventualität, deren Eintreten uns um so erwünschter sein musste, als dadurch die Vereinigung zweier seither getrennt ausgeführten Operationen zu einer einzigen in Aussicht gestellt wurde.

Der Versuch bestätigte die Erwartungen, so zwar dass, wenn es bis jetzt auch noch nicht gelungen ist, die ganze Menge des angewandten Nitrils in einer Operation in die Nitrocarbonsäure überzuführen, dies unzweifelhaft durch entsprechende Aenderung der Versuchsbedingungen zu erreichen sein wird, indem es jetzt schon gelang, allein durch Aenderungen in der Dauer der Einwirkung eine bis zu gewissem Grade willkürliche Verschiebung im Verhältnisse der Ausbeute an Nitronitril einerseits und Nitrosäure andrerseits zu erzielen. Das Studium dieser Reaktion soll unter auf verschiedene Weise abgeänderten Bedingungen quantitativ verfolgt werden, da dieselbe nicht uninteressante Einblicke geben dürfte auf den Einfluss veränderter äusserer Bedingungen auf den Verlauf einer Reaktion.

Ich werde mich daher im Folgenden vorläufig darauf beschränken zu zeigen, dass die Reaktion wirklich in dem erwarteten Sinne verlaufen ist, und anhangsweise eines der als Nebenprodukt bei derselben entstandenen isomeren Nitronaphtonitrile zu beschreiben.

Beim Eintragen von Naphtonitril in ein kaltes Gemisch von 200 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,33 und 50 ccm rauchender Säure vom specifischen Gewicht 1.48 tritt an den Berührungsstellen von Oel und Säure vorübergehend intensiv violette Färbung ein, welche beim Umschütteln, rascher beim Erwärmen verschwindet, indem sich dann das seither auf der Säure schwimmende Oel in dieser mit intensiv dunkelrother Farbe löst. Das Erwärmen geschieht zweckmässig auf einem v. Babo'schen Luftbade am Rückflusskühler. Nach beendigter Reaktion scheidet man durch Eingiessen in viel Wasser einen Körper als schwefelgelbe Flocken ab, welcher durch Versetzen mit Potaschelösung bis zur stark alkalischen Reaktion und längeres Digeriren in zwei Theile zerlegt werden kann: in einen mit rother Farbe in Lösung gehenden Theil (A) und einen ungelöst bleibenden Rückstand (B). Aus der rothen Lösung (A) scheiden verdünnte Säuren wieder gelbe Flocken aus, welche nach dem Waschen und Trocknen ein leichtes, gelbes Pulver darstellen. Aus Benzol umkrystallisirt und dann der Sublimation unterworfen, erhält man diesen

Körper in feinen, gelben Nädelchen, deren Schmelzpunkt meist wenig über 200° liegt. Sein Verhalten gegen Basen bestätigt, dass eine Säure, die Analyse, dass Mononitronaphtoësäure vorliegt.

Die Formel, $C_{10}H_6NO_2CO_2H$, verlangt folgende Werthe:

		Berechnet	Gefunden
C_{11}	132	60.82	61.06
H_7	7	3.22	3.36
N	14	6.45	6.24
O_4	64	—	—
	217.		

Der ungelöste Rückstand (B), die entstandenen Nitronaphtonitrile enthaltend, stellte nach dem Auswaschen und Trocknen ein ungemein leichtes, gelbes Pulver dar, im Aussehen dem unter A beschriebenen vollständig ähnlich, sich aber sofort durch den Mangel jeder sauren Eigenschaft von jenem scharf unterscheidend.

Von den von der Erlenmeyer-Gräbe'schen [1]) Naphtalinformel in Aussicht gestellten 10 Nitronaphtonitrilen war bis jetzt nur ein einziges, welches von Welkow [2]) beschrieben wurde, bekannt. Dieser Autor erhielt dasselbe durch Nitriren von α-Naphtonitril als bei 81° schmelzenden, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden Körper. Von einer auf dieselbe Weise aus β-Naphtonitril erhaltenen, aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden Verbindung gab derselbe weder den Schmelzpunkt, noch andere entscheidende Unterschiede an.

Da nun dieser oder isomerer Verbindungen in der mir zugänglichen Literatur sonst nirgendwo Erwähnung geschieht, glaubte ich das in Händen befindliche, als Nebenprodukt erhaltene Material um so eher einer Untersuchung unterziehen zu sollen, als ich einmal in absolutem Aether alsbald ein Mittel gefunden hatte, die vorhandenen Isomeren vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in diesem Lösungsmittel zu trennen, dann aber eine Isolirung derselben mir deshalb nicht ohne Interesse zu sein schien, weil man die durch Verseifen jedes einzelnen zu erhaltenden Nitronaphtoësäuren vergleichen konnte mit den von Ekstrand [3]) auf anderem Wege mit grossen Opfern an Zeit, Mühe und Material getrennten Säuren. Auch hier glaubte ich jedoch nicht erst den Abschluss der Untersuchung sämmtlicher vorhandenen Isomere abwarten zu sollen, sondern mir durch Veröffentlichung der Resultate bei der Durchführung der Untersuchung des einen derselben die ungestörte Durchführung bei den übrigen wahren zu sollen.

[1]) Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 137, 346. — Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 149, 1.

[2]) Welkow, diese Berichte II, 407. — Zeitschr. Ch. 1869, 692.

[3]) Ekstrand, diese Berichte XII, 1898.

Mononitronaphtonitril vom Schmelzpunkt 205°. Durch häufig wiederholtes fraktionirtes Lösen in absolutem Aether und Krystallisirenlassen der einzelnen Lösungen konnte das oben beschriebene Isomerengemisch zunächst in 3 grössere Parthien von charakteristischen unter einander verschiedenen Eigenschaften getrennt werden. Es resultirten Körper von konstanten Schmelzpunkten bei 205°, bei 148—149° und bei circa 100°, für welch letztere Fraktion es indessen sehr wahrscheinlich geworden ist, dass dieselbe sich durch geeignete Lösungsmittel wird noch weiter zerlegen lassen.

Der bei 205° schmelzende Theil, stets die Hauptmasse der Ausbeute betragend und sowohl aus diesem Grunde, als auch weil im Aether am schwersten löslich, zuerst im reinen Zustande erhalten, krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in feinen, weissen Nädelchen, welche meist baumartig zusammengesetzte Aggregate bilden, und sich weich wie Wolle anfühlen.

Auch in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff ist der Körper schwer löslich, während Weingeist und Eisessig besonders beim Erwärmen reichliche Mengen desselben aufnehmen und beim Erkalten in hübschen Nädelchen ausscheiden. In Benzol und Chloroform löst er sich mit grosser Leichtigkeit und sehr reichlich, sehr schwierig und nur spurenweise in heissem Wasser. Durch Sublimation erhält man leicht ziemlich grosse, kielfederähnlich geformte, citronengelbe Krystallflitter. Kohlensaures Kali oder Natron lässt denselben auch beim Kochen vollständig unverändert. Er verbrennt ungemein schwierig vollständig nur in lebhaftem Strome von Sauerstoffgas.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2CN$		Gefunden		
C_{11}	132	66.66	66.74	—	pCt.
H_6	6	3.03	3.20	—	-
N_2	28	14.14	13.54	13.92	-
O_2	32	—			
	198				

Bei der Verseifung musste von alkoholischem Kali abgesehen werden, da, vermuthlich in Folge einer Einwirkung auf die Nitrogruppe (Bildung eines Azokörpers?), starke Rothfärbung, später Bräunung eintrat, ohne dass eine Entwicklung von Ammoniakgas bemerkt werden konnte. Bei Anwendung eines mässigen Ueberschusses in ziemlich viel Wasser gelösten Kalis konnte dieser Uebelstand zwar vermieden werden, die Einwirkung war aber selbst nach viertägigem Kochen am Rückflusskühler noch nicht vollständig beendigt.

Der Körper zeigte sich also nach der Nitrirung nicht minder schwierig verseifbar als vor derselben, der Eintritt einer Nitrogruppe

in das Molekül hatte letzteres in seiner Reaktionsfähigkeit genanntem Reagens gegenüber nicht verändert.

Mit rauchender Salzsäure auf 120—130° erhitzt, war die Verseifung nach wenigen Stunden beendet. Der Röhreninhalt, theilweise aus schönen Krystallen der neuen Säure bestehend, wurde in kohlensaurem Kali gelöst, die Säure aus dieser Lösung in schneeweissen Flocken durch verdünnte Mineralsäuren abgeschieden.

Durch Sublimation konnte dieselbe in reinem Zustande erhalten werden. Sie löste sich mit gelber Farbe, das Kalisalz bildend, in kohlensaurem Kali, lieferte mit salpetersaurem Silber einen eigelben Niederschlag und zeigte den constanten Schmelzpunkt von 238°.

Eine Stickstoffbestimmung der sublimirten Säure lieferte der Formel

$$C_{10}H_6NO_2CO_2H$$

entsprechende Werthe:

	Theorie	Versuch
N	6.45	6.60 pCt.

Die Säure ist löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, aus welchem Lösungsmittel man zu Büscheln vereinigte, flache Nädelchen erzielen kann.

Sämmtliche Verhältnisse stimmen demnach sehr gut für die von Ekstrand als Mononitro-α-naphtoësäure 2 bezeichnete Säure vom Schmelzpunkt 233°.

Um einen weiteren Beleg für die Identität zu erhalten, wurde der Aethylester dargestellt.

Derselbe wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° erhalten, und zeigte, aus Alkohol umkrystallisirt, die von Ekstrand angegebenen Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt lag bei 93°, während Ekstrand denselben bei 92° liegend fand.

Freiburg i. B., 19. April 1881.

---

199. Ad. Claus: I. Cyankalium und Dichloressigsäureäther.

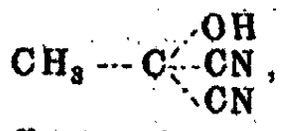
(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Mittheilung der auf diese Reaktion bezüglichen Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Weiss ausgeführt habe, (diese Ber. XI, 496) mussten wir die Frage noch offen lassen, ob bei der Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigsäureäther ausser Oxalsäure und Essigsäure nicht auch Glycolsäure, wenigstens in geringen Mengen, gebildet wird. Unsere schon damals (Weiss: Inaug.-

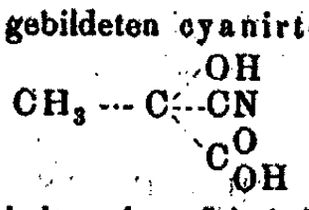
Dissertation, Freiburg 1878) beendigten Versuche haben ergeben, dass das letztere nicht der Fall ist, wenn das Cyankalium rein ist, namentlich nicht bedeutendere Mengen Aetzkali enthält. Geringe Mengen dieser Verunreinigung sind ohne Bedeutung, da sie zu der, durch das Cyankalium doch bewirkten Verseifung des Esters dienen. Wir haben es nicht für überflüssig gehalten, die Einwirkung von Kalihydrat und Cyankalium auf Dichloressigester in wässrig-alkoholischer Lösung unter gleichen Bedingungen nebeneinander zu studiren: durch Kali wird, wie zu erwarten war, glatt Oxalsäure und Glycolsäure, aber keine Spur Essigsäure, gebildet — bei einem Versuch, der ohne besondere Genauigkeit ausgeführt wurde, erhielten wir aus 5 g Dichloressigester nach 6stündigem Kochen der weingeistigen Lösung mit überschüssigem Kalihydrat 1.24 g Oxalsäure als Kalksalz, während nach der Berechnung 1.43 g verlangt werden. Die Einwirkung des Cyankaliums geht viel langsamer vor sich und dabei bilden sich massenhaft braune, humusartige Zersetzungsprodukte; durch Chlorcalcium werden diese zum grossen Theil gefällt, und man muss daher, um den oxalsauren Kalk rein zu erhalten, den Kalkniederschlag mehrmals in Salzsäure aufnehmen und nach Abfiltriren der ausgeschiedenen Humussäuren jedesmal wieder mit essigsaurem Natron fällen, so lange bis der entstehende Niederschlag weiss ist. Auf diese Weise erhielten wir aus 5 g Dichloressigäther nach 6 bis 8stündigem Kochen mit überschüssigem Cyankalium in weingeistiger Lösung nur 0.146 g oxalsauren Kalk, also nur 0.1 g Oxalsäure: das ist nur der neunzehnte Theil der Menge Oxalsäure, welche sich aus den 5 g Ester bei vollständiger Umsetzung der Dichloressigsäure (3 Moleküle) in Oxalsäure (2 Moleküle) und Essigsäure (1 Molekül) nach der Berechnung bilden sollte; in der That findet sich im Filtrat vom Kalkniederschlag der grösste Theil der Dichloressigsäure als Kalisalz neben etwas essigsaurem Kali vor. In dem gleichen Sinn verläuft die Reaktion, wenn Cyankalium und Dichloressigester sei es mit 50procentigem, sei es mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° C. erhitzt wird, und der Verlauf ist auch der gleiche in der Kälte, nur ist dann monatelanges Stehen nöthig, bis die Blausäureentwicklung aufhört. Verseift man die verschiedenen Reaktionsmassen mit Kali, so wird aus allen Glycolsäure erhalten: durch Zersetzung des noch unverändert vorhandenen dichloressigsauren Kalis durch das Alkali ein cyanirtes Derivat der Essigsäure konnte, wie schon früher erwähnt, unter keinen Umständen erhalten werden!

Mit diesem Nachweis, dass die Darstellung der Dicyanessigsäure aus dem Dichloressigester auf dem gewöhnlichen Weg nicht gelingt, hatte ich meine Untersuchungen über den aus anderen Versuchen abgeleiteten Satz, „dass nicht mehr als eine Cyangruppe an

daeselbe Kohlenstoffatom angelagert werden kann“ (Lieb. Ann. 191, 34) vorläufig abgeschlossen. In dem letzten Hefte dieser Berichte 730 glaubt Hr. Böttinger die Richtigkeit dieses Satzes in Zweifel ziehen zu dürfen, denn anders ist die Redewendung: „so will es mich bedünken, als ob die Wissenschaft den sogenannten Claus'schen Satz entbehren könne“ nicht wohl zu verstehen. Als Argumentation wird dort zunächst die von Hrn. Claisen ausgeführte Umwandlung des Acetylcyanids in Brenztraubensäure und die Ueberführung dieser Säure in Methyltartronsäure angezogen und dazu bemerkt, dass man sich die letztere aus der „allerdings bis jetzt noch nicht isolirten“ Verbindung:



in welcher ein Kohlenstoffatom mit zwei Cyangruppen belastet ist, entstanden denken könne. Von rein theoretischem Gesichtspunkt aus kann man sich das allerdings denken; aber die Annahme, die sich durch unzweifelhaft in dem Ausdruck „allerdings bis jetzt noch nicht isolirt“ ausspricht, dass bei dieser Darstellung der Methyltartronsäure das genannte Dicyanid als intermediäres, wirklich entstandenes Zwischenprodukt zu denken sei, beruht auf einem grossen Irrthum! Die Thatsachen liegen vielmehr so, dass aus Acetylchlorid durch Cyansilber und Cyanquecksilber nur das Acetylcyanid erhalten wurde, dass man aber an dieses Blausäure zu addiren bis jetzt nicht im Stande war,[1]) sondern dass erst, nachdem die Cyangruppe weggeschafft, nämlich in die Carboxylgruppe übergeführt ist, die Addition von Cyanwasserstoff gelungen und also aus der so gebildeten cyanirten Säure:

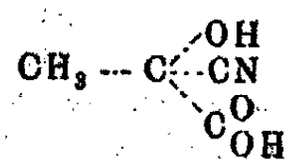


die Methyltartronsäure erhalten ist. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass man durch geeignetes Behandeln von Acetylcyanid mit Cyankalium und Salzsäure direkt, ohne dass die Brenztraubensäure erst isolirt zu werden braucht, wird Methyltartronsäure darstellen können, so dass schon beim längeren Kochen von Acetylcyanid mit

[1]) Wenn man bedenkt, dass z. B. beim Kochen von Dichlorglycid mit alkoholischer Cyankaliumlösung die Blausäureaddition recht leicht vor sich geht, so könnte man daraus, dass beim Acetylchlorid, wo bei der Blausäureaddition die zweite Cyangruppe zu der ersten an dasselbe Kohlenstoffatom treten musste, die analoge Reaktion nicht erfolgt (Claisen: diese Ber. X, 1565), wohl eher einen Schluss zu Gunsten des von mir aufgestellten Satzes ziehen! Dass die Addition in dem einen Fall durch Vereinfachung der Bindung C = C, in dem anderen Fall der Bindung C = O erfolgt, kann nach sonstigen Erfahrungen wohl nicht als wesentlich den Unterschied bedingend betrachtet werden.

alkoholischer Cyankaliumlösung kleine Mengen dieser Säure entstehen können! Allein Beides würde noch lange nicht als ein Beweis für die intermediäre Bildung des erwähnten Dicyanids angesehen werden können, da immerhin die Erklärung mindestens ebenso berechtigt wäre, dass die Verseifung der Cyangruppe des Acetylcyanids der additionellen Anlagerung des Cyanwasserstoffs vorausgegangen ist, die Addition der, zur Bildung der Methyltartronsäure nöthigen Blausäure also nicht zum Acetylcyanid, sondern erst zu der aus ihm gebildeten Brenztraubensäure stattgefunden hat. Ja selbst wenn es gelingen sollte, aus dem Acetylchlorid auf die eine oder andere Weise ein Dicyanid von der gewünschten Zusammensetzung darzustellen, so müsste immer erst noch nachgewiesen werden, dass in demselben die beiden Cyangruppen wirklich an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind, und dass nicht, wie in so manchen ähnlichen Fällen, auch bei seiner Bildung eine Umlagerung stattgefunden hat — ehe man von einer Widerlegung des so vielseitig geschätzten Satzes, die Anlagerung der Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gelingt nicht, reden könnte!

In der citirten Abhandlung des Hrn. Böttinger heisst es dann weiter (diese Ber. XIV, 730): „die Versuche, aus welchen dieser Satz gefolgert worden ist, hatten aber, wie ich hervorhebe, nicht sowohl den Zweck, Verbindungen, in welchen zwei Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gefesselt sind, darzustellen, sondern vielmehr den, die Verseifungsprodukte dieser gar nicht isolirten Substanzen kennen zu lernen.“ „Da ich dieses Ziel (?!) durch Bereitung der Methyltartronsäure und Tartronsäure in zwei Fällen vollkommen erreicht habe, mir ferner die Gewinnung eines Körpers von der Constitution:



möglich war, so will es mich bedünken, als ob .....“. Man wird es mir, so hoffe ich, verzeihen, wenn ich auf den Versuch, einen logischen Gedankenzusammenhang in dieser Argumentation zu erfinden, verzichte: die Darstellung einer cyanirten Säure, wie der citirten, in welcher die Cyan- und die Carboxyl-Gruppe an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, hat mit der Entscheidung der Frage nach der Anlagerung mehrerer Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom, absolut Nichts zu thun; übrigens habe ich ja gerade darauf schon vor 3 Jahren (Lieb. Ann. 191, 36) aufmerksam gemacht und damals bei der Besprechung der Frage nach der Darstellbarkeit derartiger cyanirter Säuren Schlussfolgerungen gezogen,

für welche die Resultate von Böttingers Versuchen in jeder Beziehung lediglich eine vollkommene Bestätigung liefern! –

Die im ersten Theil des obigen Citates ausdrücklich hervorgehobene Behauptung endlich („meine Versuche, aus denen ich den besprochenen Satz gefolgert habe, hätten nicht sowohl den Zweck gehabt, die Cyanverbindungen darzustellen, sondern seien vielmehr auf die Gewinnung der Verseifungsprodukte derselben gerichtet gewesen") ist unrichtig! Um das zu belegen brauche ich wohl nur auf die Versuche zur Darstellung des Cyanoforms (Lieb. Ann. 191, 35), auf die Versuche über die Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigäther (diese Berichte XI, 496) u. s. w. zu verweisen. Ausserdem aber, das darf ich wohl nicht unerwähnt lassen, scheint mir der Verfasser beim Aufstellen seiner eben citirten Behauptung ganz vergessen zu haben, dass es sich bei einer ganzen Reihe meiner Untersuchungen gar nicht mehr um die Darstellung von Cyanverbindungen handeln konnte, dass vielmehr die Aufgabe die war, nachzuweisen, dass solche Cyanverbindungen bei der Cyankaliumreaktion nicht entstehen; dass aber, um diesen Nachweis zu liefern, Versuche über die Einwirkung von Kali auf die Reaktionsedukte werthvoller und angezeigter erscheinen mussten, als vergebliche Anstrengungen, Verbindungen darzustellen, an deren Existenz gerechte Zweifel vorlagen — darüber brauche ich wohl kein Wort weiter zu verlieren. —

Freiburg, 16. April 1881.

---

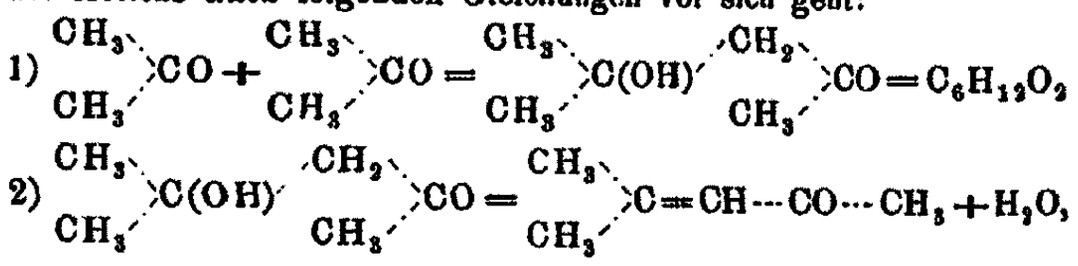
200. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

I. Mittheilung.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 25. April.]

(Eingegangen am 29. April.)

Trotz der vielfachen Untersuchungen über die Condensation des Acetons haben wir noch keinen klaren Einblick in den chemischen Mechanismus dieser Reactionen gewinnen können. Da nach den klassischen Untersuchungen von Wurtz über das Aldol es mehr wie wahrscheinlich ist, dass (zum Theil wenigstens) die erste Condensation des Acetons nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



dass also zunächst eine Vereinigung zweier Acetonmolecüle eintritt, um Acetol[1]) entstehen zu lassen, d. h. eine zum Aceton in derselben Beziehung stehende Verbindung, wie Aldol zum Acetaldehyd, dass alsdann dieses hypothetische Acetol durch Wasseraabspaltung in $C_6H_{10}O$, Mesityloxyd, übergeht, dass ferner das entstandene $C_6H_{10}O$ wiederum in derselben Weise sich mit einem Acetonmolecül zu einer Verbindung, $C_9H_{16}O_2$, vereinigt u. s. w., schien es nicht nur wünschenswerth, diese Zwischenproducte zu fassen, sondern namentlich eine Aufklärung über die Constitution der drei Isomeren Mesityloxyd, Dumasin[2]) und Metaceton[3]) und ebenso der verschiedenen Phorone zu erlangen, und ich habe daher eine eingehende Untersuchung über die Condensationsvorgänge beim Aceton begonnen. Die ersten Resultate dieser Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Hörmann gewonnen habe, erlaube ich mir der Gesellschaft hiermit vorzulegen.

Sättigt man Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäuregas, so entstehen, wie bereits Baeyer[4]) gefunden hat, Salzsäureverbindungen des Mesityloxyds und des gewöhnlichen Acetonphorons. Diese Verbindungen, welche Baeyer vergeblich in reinem Zustande darzustellen sich bemühte, haben auch wir nicht reinigen können. Wir haben mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton 10—12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit durch Waschen mit Soda von freier Salzsäure befreit und das Product im Vacuum destillirt. Allein auch hierbei findet eine so starke Salzsäureabspaltung statt, dass es nach wenigen Destillationen leicht gelingt, wenigstens das Phoron in reinem Zustande, von sämmtlicher Salzsäure befreit, zu gewinnen.

Da demnach eine Reindarstellung der Chlorverbindungen aussichtslos erschien, haben wir dieselben in haltbarere Derivate überzuführen gesucht und dazu eine von Simpson[5]) im Jahre 1868 ausgeführte, aber nicht weiter verfolgte Reaction benutzt. Simpson hat nämlich das rohe, durch Stehenlassen von mit Salzsäuregas gesättigtem Aceton gewonnene Product nach dem Waschen mit Soda mit dem gleichen Gewicht Cyankalium und vielem Alkohol am Rückflusskühler gekocht und dadurch zwei Körper gewonnen, von denen er jedoch nur den einen näher untersucht hat. Der Kolbeninhalt wurde nämlich nach dem Erkalten filtrirt, der Niederschlag erst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gut ausgewaschen und so ein in der Kälte in Wasser und Alkohol unlösliches, in heissem Alkohol wenig lösliches

[1]) Ich bin mit der Isolirung dieser Verbindung beschäftigt.
[2]) Vergl. u. A. Fittig, Ann. 110, 21.
[3]) Vergl. Benedict, Ann. 162, 308.
[4]) Ann. 140, 297.
[5]) Ann. 148, 351.

Pulver erhalten, welches bei hoher Temperatur (ca. 300°) anscheinend ohne Zersetzung sublimirte, sich als stickstoffhaltig erwies und beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge kein Ammoniak entwickelte. Die Verbindung ist nicht weiter untersucht worden.

Die von diesem Körper abfiltrirte alkoholische Lösung wurde mit etwas Kaliumhydrat erhitzt, so lange sich Ammoniak entwickelte, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure neutralisirt, stark eingedampft und dann mit überschüssiger Säure versetzt. Es schied sich eine aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln krystallisirende Säure ab, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_3$ besass, bei 171° schmolz, mit Eisenchlorid eine Rothfärbung gab und durch salpetrige Säure ihres Stickstoffs nicht beraubt werden konnte.

Wir haben zuerst genau nach der von Simpson gegebenen Vorschrift operirt, haben aber im Laufe unserer Untersuchung gefunden, dass das Kochen mit Kalilauge überflüssig ist, und sind schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

Das mehrfach erwähnte, durch Salzsäure aus dem Aceton[1]) gewonnene und mit Soda gewaschene dunkelbraune Oel wurde mit ca. 6—8 Theile 75—80proc. Alkohol und etwas mehr als seinem halben Gewicht reinen Cyankaliums 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht (wobei kurz nachdem die Mischung fast kochend heiss geworden war, ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit beobachtet wurde), erkalten gelassen und die Masse filtrirt. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wurde erst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Silberlösung nicht mehr reagirte und dann wie unten beschrieben weiter verarbeitet.

Das alkoholische Filtrat wurde eingedampft, der stark alkalisch reagirende Rückstand in Wasser gelöst, von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert und 1 bis 2 Tage stehen gelassen. Es krystallisirt allmählich die Säure $C_8H_{13}NO_3$ heraus, schneller wenn man einen Krystall der Säure hineinwirft, während die Mutterlauge noch eine zweite Säure enthält, welche man durch Ausschütteln mit Aether der wässrigen Lösung entziehen kann. Diese Säure, die wir zuerst beschreiben wollen, hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers als dicker gefärbter Syrup, der nur zuweilen nach längerem Stehen erstarrt. Wir haben ihn zuerst durch Destillation zu reinigen versucht, wobei er bei 230—240° übergeht, haben es jedoch später vorgezogen, ihn wieder in Wasser zu lösen, wobei ein grosser Theil der Verunreinigungen zurückbleibt, das Filtrat, wenn nöthig, mit Kohle zu entfärben und die Säure wieder

[1]) Wir haben nach einigen Vorversuchen stets das von Kahlbaum bezogene Aceton Siedep. 54—56° benutzt, da dasselbe fast gleiche Ausbeute liefert wie das chemisch reine Aceton.

mit Aether auszuschütteln. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt jetzt ein farbloser Syrup, der innerhalb 24 Stunden meist zu einer grossblätterigen glänzenden Krystallmasse erstarrt, aus Wasser in kleinen Prismen, aus Aether in grossen durchsichtigen Platten krystallisirt, ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether, Benzol, schwer in Petroleumäther löslich ist und bei 90° schmilzt.

Die Zusammensetzung der Säure wurde zu $C_7H_{12}O_3$ gefunden.

0.2625 g Substanz gaben 0.5608 g CO_2 und 0.1980 g H_2O.

	Theorie	Versuch
C_7	58.33	58.18 pCt.
H_{12}	8.33	8.38 -
O_3	33.34	—

Das Auftreten dieser Säure ist leicht zu erklären. Ihr Cyanid muss durch Addition von Blausäure zu Mesityloxyd entstanden sein, allein da die Säure ohne Zersetzung destillirbar ist, kann sie kaum zum Mesityloxyd in demselben Verhältniss stehen, wie die Acetonsäure zum Aceton, sie kann keine Milchsäure $(CH_3)_2 . C = CH . C(OH)<^{CH_3}_{CO_2H}$ sein, sondern muss vielmehr eine Ketonsäure von der Constitution $(CH_3)_2 . \begin{matrix} C \cdots CH_2 . CO . CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$ oder $(CH_3)_2 . \begin{matrix} CH . CH . CO . CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$ sein.

Wenn wir die Einwirkung des Salzsäuregases auf Aceton, d. h. die Entstehung der sog. Salzsäureverbindung des Mesityloxyds in der Weise auffassen, dass das zunächst entstandene hypothetische „Acetol“ $(CH_3)_2 . C(OH) . CH_2 . CO . CH_3 = C_6H_{12}O_2$ durch die Salzsäure in das Chlorid $(CH_3)_2 CCl . CH_2 . CO . CH_3 = C_6H_{11}ClO$ übergeführt würde, und dass dieses Chlorid, welches nach allen unseren Erfahrungen über derartige tertiäre Chloride sehr unbeständig, also auch sehr reactionsfähig sein muss, durch die Einwirkung von Cyankalium in das sehr leicht verseifbare Cyanid $(CH_3)_2 . C(CN) . CH_2 . CO . CH_3$ und in die entsprechende Säure $(CH_3)_2 . C(CO_2H) . CH_2 . CO . CH_3 = C_7H_{12}O_3$ verwandelt würde, so würde nicht nur die Entstehung der Säure, sondern auch deren Constitution eine einfache Erklärung gefunden haben.

Zu erwähnen wäre noch, dass die Säure $C_7H_{12}O_3$, die vielleicht als Mesitonsäure zu bezeichnen wäre, nur sehr leicht lösliche Salze zu bilden vermag. Wir haben vorläufig sie nicht weiter untersucht.

Die allmählich aus der stark sauren, wässrigen Lösung auskrystallisirende Säure $C_8H_{13}NO_3$ ist, wie erwähnt, von Simpson etwas

näher untersucht worden. Wir können seine Angaben fast vollständig bestätigen. Die Säure krystallisirt aus Wasser mit 1 H_2O in grossen, breiten, flachen Prismen, die bei mässiger Wärme verwittern und matt werden; sie wird schon unter 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 174° (die wasserhaltige Säure erweicht theilweise bei ca. 80°, um ebenfalls bei 174° vollends zu schmelzen). Sie kann in hoher Temperatur destillirt werden, erleidet durch Kochen mit concentrirter Salzsäure durchaus keine Veränderung, wird auch durch concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure beim Erhitzen nur schwierig angegriffen, besitzt ausgesprochen saure Eigenschaften, löst sich aber auch leicht in concentrirten Säuren, aus denen sie durch Wasser gefällt wird und wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung selbst nicht beim Kochen, in stark saurer Lösung aber schon in der Kälte oxydirt.

Wir haben die Säure noch einmal analysirt und folgende Zahlen erhalten:

0.2938 g lufttrockener Krystalle gaben 0.5474 g CO_2 und 0.2060 g H_2O.

0.4138 g verloren bei 100° 0.0402 g H_2O.

Für die Verbindung $C_8H_{15}NO_4 = C_8H_{13}NO_3 + H_2O$ berechnen sich folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	50.8 pCt.	50.8 pCt.
H	7.8 -	7.8 -
H_2O	9.52 -	9.71 -

Ihre Salze sind, wie bereits Simpson gefunden hat, sämmtlich leicht löslich. Ihr Aethyläther wurde durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Bromäthyl dargestellt und bildet farblose, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und in verdünnten Säuren lösliche Prismen, die bei 90° schmelzen.

0.2302 g gaben 0.5134 g CO_2 und 0.1827 g H_2O
0.2306 g - 0.5098 g CO_2 und 0.179 g H_2O

	Theorie	Versuch	
C	60.3	60.8	60.3 pCt.
H	8.5	8.8	8.6 -

Den Aether mit noch einem Molekül Bromäthyl zu vereinigen gelang nicht, es ist daher kaum anzunehmen, dass an dem Stickstoff noch ein ersetzbares H sich befindet. Diese Säure, deren empirische Zusammensetzung $= C_7H_{12}O_3 + HCN$ ist, kann nach allen ihren Eigenschaften durchaus kein Cyanid sein, und wir haben durch eine Reihe von Reactionen Aufschluss über ihre Constitution zu erlangen gesucht, ohne bis jetzt vollkommen zum Ziele gelangt zu sein. Beim Erhitzen für sich destillirt die Säure fast ohne Zersetzung über, er-

hitzt man sie mit Kalk, so erhält man sehr geringe Mengen eines theerigen, stark ammoniakalischen Destillates, und mit Zinkstaub erhitzt liefert sie ein theerigee Product, in welchem Pyrrol vorherrschend zu sein scheint, wie aus der Reaction mit einem Holzspahn hervorging. Auf diesem Wege gelang demnach ein glatter Abbau nicht.

Erhitzt man die Säure $C_8H_{13}NO_3$ mit stark rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°, so wird sie nicht verändert, aber beim andauernden Erhitzen auf 130—140° spaltet sich Salmiak und Kohlensäure ab und es entsteht eine durch Aether der wässerigen Lösung entziehbare Verbindung, welche bei verschiedenen Darstellungen verschiedene Zusammensetzung zeigte und über deren Natur wir vorläufig noch keine Rechenschaft geben können. Immerhin aber können wir bereits jetzt constatiren, dass die entstehende Verbindung stickstofffrei ist, und dass demnach diese Reaction kaum geeignet erscheint, über die Natur der Säure $C_8H_{13}NO_3$ Licht zu verbreiten.

Etwas bessere Resultate lieferte die Oxydation mit Kaliumpermanganat, die wir in der Weise ausgeführt haben, dass wir die Säure in heissem Wasser lösten, so viel Schwefelsäure hinzufügten, dass das Kalium des Permanganats saures Salz bilden konnte, und nach dem Erkalten eine kalte 5 — 6 procentige Lösung des Oxydationsmittels in mässig grossen Antheilen hinzufügten. Wir bedurften zur Oxydation so viel Permanganat, dass 5 Atome Sauerstoff zur Oxydation verwendet wurden. Die Oxydation findet unter Kohlensäureentwickelung statt. (Eine alkalische Lösung der Säure $C_8H_{13}NO_3$ wird auch bei anhaltendem Kochen mit Kaliumpermanganat nicht im Geringsten verändert, ebenso hört bei nicht genügendem Säurezusatz die Oxydation sofort auf, wenn das aus dem Permanganat frei werdende Kaliumhydrat nicht mehr Mineralsäure zur Bildung von saurem Salz vorfindet.) Wir haben auch mit Chromsäuregemisch die Verbindung $C_8H_{13}NO_3$ zu oxydiren versucht. Allein da hierbei die Oxydation nur bei tagelangem Kochen und unter steter Kohlensäureentwickelung und unter Bildung von Ammoniak erfolgt, haben wir bis jetzt die Oxydationsproducte, die lediglich ein Gemenge von Fettsäuren zu sein scheinen, nicht weiter verfolgt.

Das von dem abgeschiedenen Braunstein erhaltene und durch etwas schweflige Säure entfärbte Filtrat enthält wenigstens zwei Verbindungen, von denen die eine eine leicht unter Kohlensäureentwickelung sich zersetzende Säure, die andere indifferent und sehr leicht sublimirbar ist. Wir haben, nachdem wir die Natur der Oxydationsproducte erkannt haben, die vom Braunstein abfiltrirte Lösung mit Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt und mit Aether 8 — 10 mal ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt die indifferente Verbindung in weissen, glänzenden, stark lichtbrechenden Blättchen, die bei 105 — 107° schmelzen, schon bei ca. 60° zu subli-

miren beginnen, unzersetzt destillirt werden können und ziemlich leicht in Wasser, nicht allzuleicht in Aether löslich sind.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $C_6H_9NO_2$ gefunden worden:

0.1802 g Subst. gaben 0.3726 g CO_2 und 0.1160 g H_2O,
0.1534 g Subst. gaben bei 11.5° C und 748 mm Bar. 14.8 ccm N.

	Theorie	Versuch
C	56.69	56.39 pCt.
H	7.09	7.16 -
N	11.01	11.3 -

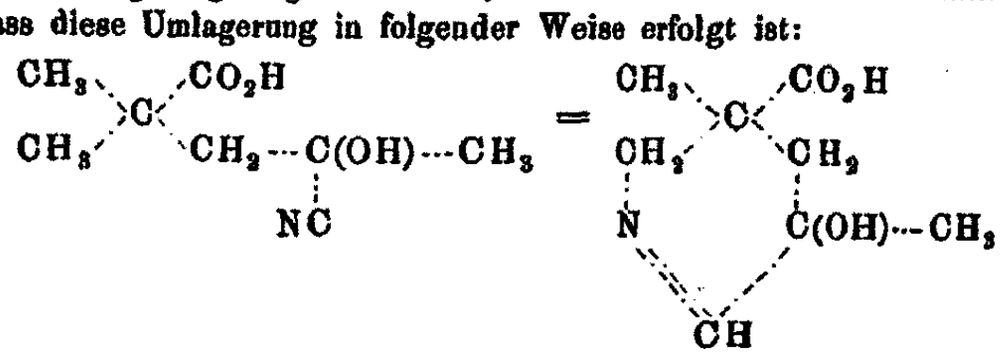
Die zweite Verbindung schmilzt bei ca. 84—87°, zersetzt sich unter Aufschäumen bei 135° und scheint dabei Kohlensäure abzuspalten.

Es mag jedoch gleich hier erwähnt sein, dass die Säure äusserst unbeständig sein muss. Denn wenn die Säure, wie wohl kaum zu bezweifeln, $C_7H_9NO_4$ zusammengesetzt ist, so würde sie 49.12 pCt. C enthalten. Wir haben nun eine Säure gewonnen, die nach dem Trocknen 48.57 pCt. C enthielt und haben dieselbe in kaltem Wasser gelöst und im Vacuum auskrystallisiren lassen. Jetzt ergab jedoch die Analyse 51.4 pCt. C, so dass schon durch das Umkrystallisiren aus kaltem Wasser eine erhebliche Kohlensäureabspaltung stattgefunden haben muss. Wir beabsichtigen gerade die Oxydationsproducte der Säure $C_8H_{13}NO_3$ einer sorgfältigeren Untersuchung zu unterziehen.

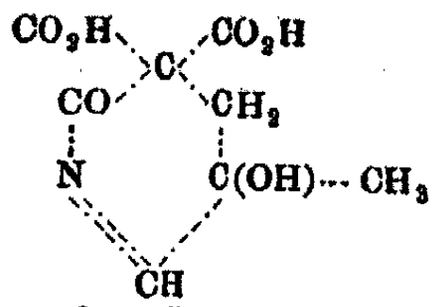
Da aus den angeführten Thatsachen die Säure $C_8H_{13}NO_3$, die wir uns durch Anlagerung von Blausäure zu der Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ entstanden denken müssen:

$$C_7H_{12}O_3 + HCN = C_8H_{13}NO_3,$$

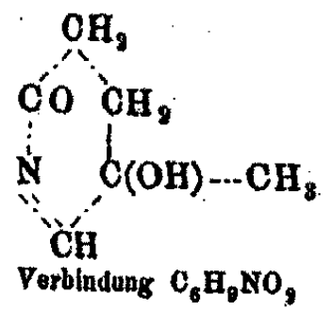
in keinem Falle ein Cyanid sein kann, so muss bei ihrer Entstehung eine Umlagerung eingetreten sein, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Umlagerung in folgender Weise erfolgt ist:



so dass ein reducirtes Pyridinderivat entstanden ist. Bei der Oxydation würde alsdann zunächst die Säure $C_8H_9NO_6$ entstehen, welche sich sofort in $C_7H_9NO_4$ und CO_2, dann weiter in $C_6H_9NO_2$ und CO_2 zerlegt:



Säure $C_8H_9NO_6$



Verbindung $C_6H_9NO_2$

Es versteht sich von selbst, dass weitere Versuche die Haltbarkeit dieser Hypothese zu stützen angestellt werden sollen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Säure $C_8H_{12}NO_3$ in ihrer Zusammensetzung einem Spaltungsproduct des Cocaïns sehr nahe kommt. Das in den Cocablättern enthaltene Alkaloid Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4$ spaltet sich nach Lossen [1]) beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Benzoësäure, Methylalkohol (Methylchlorid) und Ecgonin $C_9H_{15}NO_3$. Wir haben daher den Aethyläther der Säure $C_8H_{12}NO_3$ mit Benzoylchlorid erhitzt, wobei unter starker Salzsäureentwickelung Reaction eintrat, das Reactionsproduct mit Sodalösung behandelt, den ungelösten Theil in Aether aufgenommen und durch längeres Stehenlassen des nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstandes zum Krystallisiren gebracht. Die von uns analysirte nicht vollkommen reine, bei 74° schmelzende Substanz ergab in der That die Zusammensetzung des Cocaïns $C_{17}H_{21}NO_4$. Sie ist jedoch keine Base.

0.1303 g Subst. gaben 0.325 g CO_2 und 0.0804 g H_2O.

	Theorie	Versuch
C	67.33 pCt.	68.01 pCt.
H	6.93 -	6.85 -

Cyanid $C_{11}H_{18}N_2O_2$.

Der oben erwähnte, kaum in kaltem, sehr schwer in kochendem Alkohol und in Aether lösliche Körper, welchen man nach dem Erkalten des Einwirkungsproducts von Cyankalium auf Aceton-Salzsäure gemengt mit Chlorkalium und unverändertem Cyankalium als Niederschlag erhält, wurde nach dem Waschen aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

1) 0.1387 g Subst. gaben 0.1152 g H_2O und 0.3192 g CO_2,

2) 0.1850 g Subst. gaben bei 762 mm Bar. und 10.5° C 20.7 ccm N.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung $C_{11}H_{18}N_2O_2$.

	Theorie	Versuch
C_{11}	62.85 pCt.	62.76 pCt.
H_{18}	8.6 -	9.22 -
N_2	13.3 -	13.40 -

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 352.

Seine Entstehung aus dem Aceton wird durch die Gleichung: $3C_3H_6O + 2HCN = C_{11}H_{18}N_2O_2 + H_2O$ ausgedrückt. Es krystallisirt in stark glänzenden, kleinen, weissen Blättchen, die oberhalb 320° schmelzen und unter einiger Zersetzung in sehr dünnen Blättchen sublimiren. Kalilauge scheint, wie schon Simpson gefunden hat, ohne Einwirkung auf die Substanz zu sein. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich verhältnissmässig leicht auf. Eine unter Erwärmen hergestellte Lösung der Verbindung in stark rauchender Salzsäure scheidet beim Erkalten in grosser Menge prachtvoll ausgebildete, grosse glänzende Prismen aus, die nichts anderes als eine Verbindung der Substanz mit Salzsäure zu sein scheinen. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle allmählich, hauchen fortdauernd Salzsäure aus, und schliesslich bleibt die ursprüngliche Verbindung zurück. Erwärmt man dagegen die Verbindung längere Zeit (24—36 Stunden) mit 30—40 Th. rauchender Salzsäure, dampft die Lösung ab, so löst sich der Rückstand leicht und unter starker Ammoniakentwickelung in warmer Natronlauge auf. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sich alsdann eine aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden, farblosen Prismen krystallisirende Säure ab, die sich stickstofffrei erwies und in der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.2834 g Substanz gaben 0.2109 g H_2O und 0.6042 g CO_2,
0.2430 g Substanz gaben 0.1782 g H_2O und 0.5134 g CO_2.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{11}H_{18}O_5$.

	Theorie	Versuch	
C	57.4 pCt.	58.14 pCt.	57.61 pCt.
H	7.8 -	8.26 -	8.14 -

Es ist demnach diese Säure, für die wir, da sie sich vom Phoron ableitet, den Namen Phoronsäure vorschlagen, aus dem vorher beschriebenen Cyanid in der Weise entstanden, dass sich zugleich bei ihrer Bildung 1 Molekül Wasser abspaltete:

$$C_9H_{18}O_2(CN)_2 + 4H_2O = C_9H_{18}O_2(CO_2H)_2 + 2NH_3$$
$$C_9H_{18}O_2(CO_2H)_2 = H_2O + C_9H_{16}O.(CO_2H)_2 = C_{19}H_{18}O_5.$$

Die Phoronsäure ist wenig in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich, schmilzt unter Aufschäumen bei 184° und ist eine starke zweibasische Säure.

Von Salzen haben wir das leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösliche, in Nadeln krystallisirende saure Kaliumsalz untersucht. Seine Zusammensetzung ist $C_{11}H_{17}KO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (gefunden 9.8 pCt. H_2O und 14.15 pCt. Kalium, berechnet 9.15 pCt. H_2O und 14.5 pCt. Kalium). Ferner das neutrale Kalksalz, welches wir durch Neutralisiren der Säure mit Calciumcarbonat darstellten. Es ist in Wasser, auch in heissem, ziemlich schwer löslich und scheidet

sich beim Abdampfen in aus kleinen dicken, glänzenden Prismen bestehenden Krusten ab. Seine Zusammensetzung ist $C_{11}H_{16}O_5Ca + 3H_2O$. (Gefunden 16.46 pCt. H_2O und 15.03 pCt. Ca, berechnet 16.77 pCt. H_2O und 14.92 pCt. Ca). Bei 120° wird es wasserfrei. Endlich haben wir noch das aus dem schön krystallisirenden Ammoniumsalz als weisser, krystallinischer, nicht lichtempfindlicher Niederschlag zu erhaltende Silbersalz analysirt, welches nach der Silberbestimmung (46.57 pCt. statt 46.75 pCt.) $C_{11}H_{16}O_5Ag_2 + H_2O$, zusammengesetzt ist.

Der Aethyläther, $C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$, wurde durch Erhitzen des neutralen Kaliumsalzes mit Bromäthyl auf 100° dargestellt. Er entsteht ferner aus dem Cyanid, wenn man dasselbe mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden auf ca. 100° erwärmt und dann mit Wasser fällt. Er krystallisirt in weissen, langen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 125° und ist leicht in Alkohol löslich.

0.2286 g Subst. gaben 0.176 g H_2O und 0.5284 g CO_2.

	Theorie	Versuch
C	62.94 pCt.	63.04 pCt.
H	9.09 -	8.55 -

Erhitzt man den Aether mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, so geht er in das Amid über.

Das Amid ist schwer in Alkohol löslich und scheidet sich daher nach dem Erkalten der Röhre zum grössten Theil in glänzenden, farblosen Prismen aus. Es schmilzt erst oberhalb 300°. Ueber seine Zusammensetzung werden wir in unserer nächsten Mittheilung berichten.

Es ist oben erwähnt worden, dass die Phoronsäure unter Aufschäumen bei 184° schmilzt. Bei dieser Temperatur spaltet sie nämlich Wasser ab und geht in das Anhydrid über. Wir haben in grösserer Menge das Anhydrid durch Erhitzen der Säure im Sandbade auf ca. 190° dargestellt und untersucht. Es krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in farblosen, stark glänzenden Blättchen, ist schwer in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich, schmilzt bei 138°, destillirt bei hoher Temperatur fast unzersetzt und hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_4$:

0.1191 g Subst. gaben 0.0884 g H_2O und 0.2728 g CO_2.

	Theorie	Versuch
C	62.26 pCt.	62.46 pCt.
H	7.55 -	8.24 -

Man erhält auch das Anhydrid direct aus dem Cyanid, wenn man letzteres mit starker Salzsäure etwa 48 Stunden auf 80—100° erwärmt. Es scheidet sich hierbei schliesslich das Anhydrid in grossen,

glänzenden Blättern aus. In Alkalien löst es sich leicht auf, indem es in ein Salz der Säure $C_{11}H_{18}O_5$ übergeht.

Lässt man das Anhydrid mit weingeistigem Ammoniak 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht es in das Imid, $C_{11}H_{16}O_3.NH$, über. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in langen, glänzenden Nadeln, die bei 205° schmelzen.

0.1346 g gaben 0.3084 g CO_2 und 0.101 g H_2O.

	Theorie	Versuch
C	62.56 pCt.	62.48 pCt.
H	8.05 -	8.32 -

Die Constitution des Cyanids $C_{11}H_{18}N_2O_3$ und seiner Derivate ist wahrscheinlich in folgender Weise aufzufassen. Das Chlorid des Acetols, $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CO.CH_3$, vereinigt sich als Keton mit mit einem Acetonmolecül zu der Verbindung

$$(CH_3)_2.CCl.CH_2.C(OH).CH_3$$
$$\vdots$$
$$CH_2.CO.CH_3$$

welche durch die Einwirkung des Cyankaliums unter Blausäureaddition übergeht in das Cyanid

$$(CH_3)_2.C(CN).CH_2.C(OH).CH_3$$
$$\vdots$$
$$CH_2.C(OH)\begin{matrix}CN\\ \\ CH_3\end{matrix} = C_{11}H_{18}N_2O_2.$$

Dieses nur durch Säuren bequem verseifbare Cyanid ist jedoch ein pinakonähnlicher Körper, besitzt zwei tertiäre Hydroxyle, es wird deshalb durch Einwirkung von Säuren zugleich in ein Pinakolin übergeführt werden und eine Säure etwa von der Constitution

$$(CH_3)_2.C\cdots CH_2.C\cdots CH_3$$
$$\vdots \qquad \vdots\ O$$
$$CO_2H \qquad CH_3\cdots C\begin{matrix}CO_2H\\ \\ CH_3\end{matrix} = C_{11}H_{18}O_5$$

liefern.

Schliesslich sei erwähnt, dass die Ausbeute an den beschriebenen Verbindungen nichts zu wünschen übrig lässt. Aus 500 g nicht reinem Aceton erhält man 350—400 g rohes, mit Soda gewaschenes Chlorid, daraus mittelst Cyankalium ca. 70 g rohe Säure, $C_7H_{12}O_3$, circa 80—90 g Säure, $C_8H_{13}NO_3$ und circa 80—100 g Cyanid $C_{11}H_{18}N_2O_2$.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

201. A. Pinner: Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Allylenchlorid.

(Eingegangen am 30. April.)

Vor mehreren Jahren [1]) habe ich gezeigt, dass auf Zusatz von Natrium zu dem früher als Dichlorallylen bezeichneten Zersetzungsproduct des Butylchlorals durch Alkalien, dem Allylendichlorid, zunächst eine Verbindung beider entsteht, $C_3H_4Cl_2Na_2$, welche auf Zusatz von Wasser mit Heftigkeit sich in Chlornatrium und Allylen zersetzt. Ich habe jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. W. Schaumann diese Reaction wieder aufgenommen, um durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumverbindung zur Synthese der Citraconsäure oder einer der mit ihr isomeren Säuren zu gelangen. Wir haben unser Ziel nicht erreicht, statt der erwarteten Säure, $C_5H_6O_4$, entsteht in glatter Reaction die von Geuther [2]) entdeckte und seitdem wiederholt [3]) untersuchte Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$.

Wir haben unsere Versuche in der Weise ausgeführt, dass wir in ein Gemisch gleicher Theile Allylenchlorid und Benzol ganz allmählich dünne Natriumscheiben eintrugen und ununterbrochen einen langsamen Kohlensäurestrom hindurchleiteten. Das Natrium verwandelt sich ziemlich schnell in eine braune Masse, die bei fortdauerndem Einleiten von Kohlensäure heller wird. Um 75 g Allylenchlorid, zu dem 32 g Natrium gesetzt worden waren, völlig umzuwandeln, ist ein etwa 8 Tage andauerndes Einleiten von CO_2 erforderlich.

Nach beendetem Einleiten wurde das Benzol von der festen Masse abgegossen, die Masse mit Aether gewaschen, unter Aether in Wasser gelöst, um die letzten Spuren von Petroleum, welches dem Natrium anhaftete, zu entfernen und die klare wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand aus dem Oelbade bei 150° sublimirt. So wurden denn lange farblose glänzende Nadeln erhalten, welche bei 76° schmolzen. Die Analyse bestätigte für die Säure, deren Eigenschaften von Geuther genügend angegeben sind, die Zusammensetzung $C_4H_4O_2$

(gefunden	C	56.99 pCt.,	H	5.23 pCt.
		57.02 -		5.21 -
berechnet		57.14 -		4.76 -).

Die Tetrolsäure vereinigt sich leicht mit 2 Atomen Brom zu einer zunächst flüssigen, bald aber fast vollständig fest werdenden Verbindung vom Schmelzpunkt 95—97°. Lagermark [4]), welcher ebenfalls

[1]) Diese Berichte 8, 898.
[2]) Jahresb. 18.
[3]) Lagermark, diese Berichte XII, 855, Kahlbaum, das. 2337.
[4]) l. c.

diese Dibromcrotonsäure dargestellt hat, giebt an, dass sich zunächst ein flüssiges Bromadditionsproduct bildet, welches unter Bromwasserstoffentwickelung fest wird. Wir haben eine Bromwasserstoffentwickelung nicht beobachten können, ausserdem haben wir sowohl festgestellt, dass bei gewöhnlicher Temperatur nur 2 Atome Brom von der Tetrolsäure aufgenommen werden, als auch dass die krystallisirte Verbindung 2 Br enthält (gefunden 66.3 pCt. Br, berechnet für $C_4H_4O_2$ 65.57 pCt. Br).

Dagegen verbindet sich die Tetrolsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Atomen Chlor.

Kocht man die Dibromcrotonsäure mit weingeistiger Kalilauge, so entsteht zwar Bromkalium, zugleich wird aber in erheblicher Menge Kohlensäure abgespalten. Ebenso wenig gelingt es, ohne Abspaltung von Kohlensäure die Dibromcrotonsäure mittelst Silberoxyd zu entbromen, um eine ungesättigte Glycerinsäure zu gewinnen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Silberoxyd auf dibromcrotonsaures Calcium ohne Einwirkung, beim Kochen erhält man dagegen reichlich eine Reduction von Silber neben Bromsilber und beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich feine, bei 115—116° schmelzende Nadeln ab, die ihrem Bromgehalt nach ein gebromtes Allylen, oder vielmehr ein Polymeres desselben sein müssen (gefunden 67.23 pCt. Br, berechnet für C_3H_3Br 67.23 pCt.). Hr. Schaumann will die Untersuchung dieser Verbindungen, sowie der aus der Trichlorbuttersäure darstellbaren Dichlorcrotonsäure fortsetzen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

---

202. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Salzsäuregas auf Senföle und Rhodanäther bei Gegenwart von absolutem Alkohol.

(Eingegangen am 30. April.)

Vor mehreren Jahren haben Hr. Fr. Klein und ich durch Einleiten von Salzsäuregas in Cyanäther bei Gegenwart von absolutem Alkohol durch Vereinigung der drei Componenten die sogenannten Imidoäther, oder vielmehr deren Chlorhydrate, dargestellt. Es lag die Frage nahe, wie sich die Sulfocyanverbindungen in gleicher Reaction verhalten, und wir haben bereits damals eine Reihe von Vorversuchen zur Erledigung dieser Frage unternommen. Die durch den Weggang des Einen von uns unvollendet gebliebene Aufgabe habe ich jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. Schaumann zu lösen versucht und gefunden, dass sich hierbei keine den Imidoäthern entsprechenden Producte bilden, sondern dass wie bei der Einwirkung concentrirter wässeriger

Säuren auf Senföle und Rhodanäther eine Spaltung des Molecüls eintritt und dieselben Verbindungen wie dort entstehen.

Ueberläset man ein mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch von Phenylsenföl und absolutem Aethyl- oder Isobutylalkohol sich selbst, so scheiden sich allmählich, namentlich beim Stehen der Flüssigkeit über Kalk, grosse, glänzende, bei 192° schmelzende Blätter aus, die nichts anderes als salzsaures Anilin sind.

	Gefunden	Berechnet
C	55.7	55.6 pCt.
H	6.2	6.1 -
N	11.17	10.81 -
Cl	26.45	27.41 -

Es findet daher die Reaction in folgender Weise statt:

$$C_6H_5.NCS + H_2O = C_6H_5NH_2 + COS.$$

Das bei der allmählichen Ausscheidung des Anilinchlorhydrats fortdauernd entweichende Gas haben wir nicht untersucht.

Sättigt man eine Mischung von Rhodanäthyl und Alkohol mit Salzsäuregas, so scheiden sich ebenfalls erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit über Kalk fettglänzende, schwer in Wasser und Aether, leichter in Alkohol lösliche Blätter aus, die bei 102° schmelzen und die Zusammensetzung $CO\begin{cases}NH_2\\SC_2H_5\end{cases}$ besitzen.

	Gefunden		Berechnet
C	34.97	34.47	34.28 pCt.
H	7.06	6.93	6.66 -
N	13.71	—	13.33 -

Dieses geschwefelte Urethan ist identisch mit dem von Salomon (Journ. pr. Chem. [2] 7, 252) durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Carbonylsulfäthylchlorid $COCl.SC_2H_5$ gewonnenen Product, dessen Schmelzpunkt zu über 100° angegeben ist, isomer dem bei 38° schmelzenden Xanthogenamid $CS\begin{cases}NH_2\\OC_2H_5\end{cases}$. Beim Erhitzen sublimirt das Isothiurethan zum Theil unzersetzt, dagegen zerfällt es beim Erhitzen in geschlossener Röhre auf 150° glatt in Mercaptan und Cyansäure, und es dürfte die Entstehung dieser beiden Verbindungen aus Rhodanäthyl bei der leichten Darstellbarkeit des letzteren vielleicht eine bequeme Darstellungsmethode werden.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

203. Albert Fitz: Notiz über Gährungs-Normalvaleriansäure.

(Eingegangen am 28. April.)

Um die Identität der durch Gährung von milchsaurem Kalk erhaltenen Valeriansäure[1]) mit der normalen Valeriansäure noch mehr zu erhärten, als dies bereits durch die a. a. O. gemachten Angaben geschehen war, wurden noch folgende Versuche angestellt.

Das Baryumsalz erwies sich als wasserfrei und gab 40.4 pCt. Ba (ber. 40.4 pCt.).

Das Calciumsalz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.9	6.9 pCt.
Ca	15.5	15.4 -

Die kaltgesättigte Lösung des Calciumsalzes erstarrte beim Eintauchen in heisses Wasser von 70° C. und löste sich beim Erkalten fast vollständig wieder auf.

10 g Säure wurden in den Aethylester übergeführt; derselbe siedete, abgesehen von einigen Tropfen Vorlauf, vollständig zwischen 144 und 145° C. (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Alle diese Befunde stimmen genau mit den Angaben von Lieben und Rossi über normale Valeriansäure.

---

204. Albert Fitz: II. Ueber Doppelsalze der niedrigen Fettsäuren.

(Eingegangen am 28. April.)

1. In einer früheren Mittheilung[2]) beschrieb ich drei Doppelsalze der Propionsäure von der Zusammensetzung

$$2[(C_3H_5O_2)_2Ca] + (C_3H_5O_2)_2Ba$$
$$2[(C_3H_5O_2)_2Ca] + (C_3H_5O_2)_2Sr$$
$$2[(C_3H_5O_2)_2Ca] + (C_3H_5O_2)_2Pb.$$

Das erste dieser Doppelsalze krystallisirt in regulären Oktaëdern, die beiden anderen in tetragonalen Pyramiden (deren Axenverhältniss jedoch nur wenig von dem des regulären Oktaëders verschieden ist) combinirt mit dem Prisma zweiter Ordnung.

Es ist, wie a. a. O. bereits ausgefürt wurde, anzunehmen, dass die Doppelsalze dimorph sind, dass also das erste auch im tetragonalen System, die zwei anderen auch im regulären System krystallisiren können.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1809—1811.
[2]) Diese Berichte XIII, 1812 u. f.

Eine direkte Ueberführung der Formen gelang nicht; doch wurde die Dimorphie indirekt durch isomorphe Mischungen nachgewiesen.

Es wurde die vermischte Lösung von 1 Theil Calciumbaryumdoppelsalz und 3 Theilen Calciumbleidoppelsalz verdunsten gelassen und ferner die vermischte Lösung von 3 Theilen Calciumbaryumdoppelsalz und 1 Theil Calciumbleidoppelsalz.

Die successiven Krystallisationen wurden jedoch für sich von Hrn. Sansoni krystallographisch (Axenverhältnisse) und optisch (Verhalten im Polarisationsapparat und Brechungsexponent) untersucht und sodann von Hrn. O. Strecker und mir analysirt.

Es wurden in der That tetragonale baryumhaltige und reguläre bleihaltige Krystalle erhalten.

Hierdurch ist also die vermuthete Dimorphie der Doppelsalze nachgewiesen.

Beim Uegergang vom regulären zum tetragonalen System findet ein Sprung statt, wie dies schon mehrfach in ähnlichen Fällen constatirt wurde.

Die regulären Krystalle haben einen Maximal-Bleigehalt von 4.5 pCt., die tetragonalen Krystalle einen Minimal-Bleigehalt von 13.4 pCt.

Versucht man, Krystalle mit einem Bleigehalt, der zwischen diesen Grenzen liegt, zu erhalten, so krystallisiren gleichzeitig nebeneinander reguläre Krystalle mit höchstens 4.5 pCt. Blei und tetragonale Krystalle mit mindestens 13.4 pCt. Blei aus [1]).

2. Propionsaures Calcium und propionsaures Blei bilden ausser dem Doppelsalz

$$2\,[(C_3H_5O_2)_2Ca] + (C_3H_5O_2)_2Pb$$

noch ein zweites Doppelsalz mit anderem Molekülverhältniss und mit Krystallwasser.

Man erhält es beim Verdunstenlassen der vermischten Lösung der Componenten in dem unten angegebenen Molekülverhältniss.

Es bildet kleine, klare, glänzende Kryställchen des regulären Systems; Combination des Hexaëders, Dedekaëders und eines Tetraëders in ungefähr gleicher Entwickelung, zuweilen auch mit vorherrschendem Tetraëder.

In trockner Luft werden die Kryställchen augenblicklich trüb; das Krystallwasser entweicht leicht im Vakuum.

Das früher erhaltene Doppelsalz (Molekülverhältniss 2 : 1) ist in der Wärme schwerer löslich als in der Kälte; das neue Doppelsalz besitzt diese Eigenschaft nicht.

---

[1]) Die Details werden in Groth's Zeitschrift für Krystallographie veröffentlicht.

Die Analyse ergab:

	1.	2.	A.	B.
H_2O	7.9	7.8	7.9	7.7
Pb	38.0	37.9	38.0	35.4
Ca	5.9	5.9	5.9	6.8

Hieraus ergiebt sich die sonderbare, complicirte Formel

$$4\,[(C_3H_5O_2)_2Ca] + 5\,[(C_3H_5O_2)_2Pb] + 12\,H_2O,$$

welche die Zahlen sub A verlangt.

Die Annahme der Formel

$$(C_3H_5O_2)_2Ca + (C_3H_5O_2)_2Pb + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O,$$

welche die Zahl sub B verlangt, ist unvereinbar mit den Analysen.

Propionsaures Calcium giebt nur mit propionsaurem Blei ein Doppelsalz mit dem Molekülverhältniss 4 : 5; versucht man das entsprechende Doppelsalz mit propionsaurem Baryum zu erhalten, so krystallisirt das Doppelsalz mit dem Molekülverhältniss 2 : 1 aus und sodann das überschüssige propionsaure Baryum; ganz ebenso verhält es sich mit propionsaurem Strontium.

3. Ein sehr merkwürdiges Doppelsalz erhält man, wenn man eine vermischte Lösung von buttersaurem Calcium und propionsaurem Blei in dem unten angegebenen Molekülverhältniss verdunsten lässt.

Das Doppelsalz bildet prachtvolle, grosse, klare, diamantähnlich glänzende Krystalle des regulären Systems, Combinationen des Würfels mit dem Pyramidentetraëder k (211) $\frac{2\,O_2}{2}$ und dem Dodekaëder.

Es verwittert langsam in trockner Luft, verliert im Vakuum langsam sein Krystallwasser.

Die Analyse ergab:

	1.	2.	A.	B.	C.
H_2O	—	7.5	7.6	7.5	7.4
Pb	36.6	36.4	36.5	36.1	33.8
Ca	5.7	5.7	5.6	5.6	6.5

Die gefundenen Zahlen stimmen am besten mit der Formel

$$4\,[(C_4H_7O_2)_2Ca] + 5\,[(C_3H_5O_2)_2Pb] + 12\,H_2O,$$

welche die unter A angegebenen Zahlen verlangt.

Die Formel

$$4\,[(C_3H_5O_2)_2Ca] + 5\,[(C_4H_7O_2)_2Pb] + 12\,H_2O,$$

die man auch in Betracht ziehen könnte, würde die unter B angegebenen Zahlen verlangen.

Die Annahme des Molekülverhältnisses 1 : 1 ist abzuweisen, denn die Formel:

$$(C_4H_7O_2)_2Ca + (C_3H_5O_2)_2Pb + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O$$

würde die unter C angegebenen Zahlen verlangen.

Dass das Doppelsalz sowohl einen buttersauren als einen propionsauren Componenten enthält, ging schon daraus hervor, dass beim Verdunstenlassen der vermischten Lösung der Componenten bei Anwendung des Molekülverhältnisses 1 : 1 der weitaus grösste Theil sich in der oben beschriebenen Krystallform ausschied; zum völligen Beweise wurden dann noch Buttersäure und Propionsäure direkt nachgewiesen.

Es wurden 3.84 g Krystalle in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Normal-Salzsäurelösung versetzt, vom Chlorblei abfiltrirt, destillirt mit zeitweiligem Ersatz des Wassers und das Destillat in mehreren Portionen aufgefangen.

Bekanntlich geht, wenn man ein Gemenge zweier Fettsäuren mit Wasser destillirt, zuerst vorzugsweise die höhere Fettsäure, zuletzt hauptsächlich die niederere Fettsäure über (mit einer bestimmten Menge Wasserdampf geht eine grössere Menge der höheren als der niedereren Fettsäure über).

		Berechnet
Das erste Destillat gab ein Silbersalz mit	55.8 pCt. Ag	A. 55.4
Das letzte - - - - -	58.6 - -	B. 59.7

Buttersaures Silber verlangt die Zahl A, propionsaures Silber die Zahl B.

Es ist hiermit der Nachweis geliefert, dass das Doppelsalz sowohl Butyrat als Propionat enthält.

Die Annahme, das Doppelsalz sei eine isomorphe Mischung von

$$4\,[(C_3H_5O_2)_2Ca] + 5\,[(C_3H_5O_2)_2Pb] + 12\,H_2O$$

und einem analog zusammengesetzten buttersauren Doppelsalz, ist unstatthaft, da letzteres nicht existirt. Aus der vermischten Lösung von buttersaurem Calcium und buttersaurem Blei scheiden sich die Salze jedes für sich aus, und zwar zuerst das Bleisalz, zuletzt das Calciumsalz.

Eine Notiz in der ersten Mittheilung [1]), wo ich glaubte ein buttersaures Calciumbleidoppelsalz erhalten zu haben, ist dahin zu berichtigen, dass die erhaltene minimale Menge klarer, glänzender Krystalle ihre Entstehung höchst wahrscheinlich einer Verunreinigung der angewandten (aus Holzessig gewonnenen) Buttersäure mit einer geringen Menge Propionsäure verdankte.

4. Die beiden beschriebenen Doppelsalze mit dem Molekülverhältniss 4 : 5 sind krystallographisch vollständig analog dem früher beschriebenen propionsauren Magnesiumbaryum- und Magnesiumbleidoppelsalz; sicherlich ist auch die chemische Zusammensetzung eine analoge. Das früher angenommene, ohnedies mit den Analysen

[1]) Diese Berichte XIII, 1315. Daselbst ist Z. 6 v. u. anstatt Oktaëder zu lesen Pyramidentetraëder.

nicht gut stimmende Molekülverhältniss 1 : 1 muss jetzt aufgegeben werden. In fünf unter einander übereinstimmenden Analysen erhielt ich 0.7—0.9 pCt. zu wenig Magnesium für die Annahme des Molekülverhältnisses 1 : 1; diese Differenz ist um so bedenklicher, als sie nicht weniger als den sechsten bis siebenten Theil des Gesammt-Magnesiumgehaltes ausmacht. Sodann wurde früher der Wassergehalt viel zu klein angenommen. (Eine direkte Wasserbestimmung ist schwierig ausführbar; bei höherer Temperatur geht ausser Wasser auch Säure fort, besonders bei dem Magnesiumbleidoppelsalz; andrerseits verwittern die Salze im Vakuum ausserordentlich langsam.) Der Wassergehalt ist höchst wahrscheinlich analog dem Wassergehalt der beiden neu aufgefundenen Doppelsalze, bei denen Wasserbestimmungen im Vakuum leicht ausführbar sind. Bei Annahme dieses höheren Wassergehaltes stimmt das Molekülverhältniss 1 : 1 noch weniger mit den Analysen. Letztere stimmen dagegen sehr gut mit den Formeln

$$4[(C_3H_5O_2)_2Mg] + 5[(C_3H_5O_2)_2Ba] + 12H_2O$$
$$4[(C_3H_5O_2)_2Mg] + 5[(C_3H_5O_2)_2Pb] + 12H_2O$$

Bei dem Magnesiumbaryumsalz wurde

	gefunden		berechnet	
	1	2	A	B
H_2O	9.3[1])	9.2[1])	9.4	9.0
Ba	29.1	29.2	29.6	27.5
Mg	—	4.2	4.2	4.8.

Das Molekülverhältniss $4:5 + 12H_2O$ verlangt die Zahlen sub A; das Molekülverhältniss $1:1 + 2\frac{1}{2}H_2O$ würde die Zahlen sub B verlangen.

Bei dem Magnesiumbleidoppelsalz wurde

	gefunden			berechnet	
	1	2	3	A	B
H_2O	9.7[2])	—	—	8.1	7.9
Pb	38.6	38.6	—	38.9	36.4
Mg	3.7	3.7	3.7	3.6	4.2

Das Molekülverhältniss $4:5 + 12H_2O$ verlangt die Zahlen sub A; das Molekülverhältniss $1:1 + 2\frac{1}{2}H_2O$ die Zahlen sub B.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass durch besondere Versuche festgestellt wurde, dass die Propionsäure kein Magnesiumbaryum- und Magnesiumbleidoppelsalz mit dem Molekülverhältniss 2 : 1 bildet.

Strassburg, Privatlaboratorium.

---

[1]) Gewichtsverlust bei 180—185° C.
[2]) Gewichtsverlust bei 100° C.

205. H. Ad. Claus und G. Lischke: Cyankalium und Chlorisocrotonsäureester.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zu unsern Versuchen verwendete Chlorisocrotonsäure wurde aus Acetessigester durch Phosphorsuperchlorid dargestellt und durch Ausziehen mit Wasser von 50° C. (worin die isomere Chlorcrotonsäure bedeutend leichter löslich ist) und nachheriges Destilliren mit Wasserdampf so lange gereinigt, bis der Schmelzpunkt constant 59.5° C. war. Die Säure wurde dann durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in den Ester übergeführt, der bei 159° C. (uncorr.) siedet (nach Genther 160.5°).

Ich möchte noch vorausschicken, dass wir unsere Untersuchungen vor der Hand auf den Ester der Chlorisocrotonsäure beschränkt haben, weil wir durch einige Vorversuche constatirt hatten, dass sich das Kalisalz dieser Säure beim Behandeln mit Cyankalium in wässriger Lösung, auch beim längeren Erhitzen der Lösung im eingeschmolzenen Rohr auf die Temperatur des Kochsalzbades, nicht umsetzt. Es wurde reine Chlorisocrotonsäure vom obenangegebenen Schmelzpunkt wieder erhalten. Auf die Einwirkung der freien Säure auf Cyankalium werde ich am Schluss dieser Abhandlung nochmals zu sprechen kommen.

Wird Chlorisocrotonsäureester und Cyankalium im Verhältniss von 1 Molekül zu 2 Molekülen derart zusammengebracht, dass das letztere in möglichst wenig Wasser gelöst und dann dem Gemisch soviel Alkohol zugesetzt wird, dass eine fast klare Lösung entsteht, so erfolgt die Reaktion unzweifelhaft schon in der Kälte, denn nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit gelb und ein, wenn auch schwacher Geruch nach Blausäure lässt sich erkennen, während zugleich eine Trübung durch sich ausscheidendes Chlorkalium eintritt; Temperaturerhöhung ist jedoch auch in verhältnissmässig concentrirten Lösungen nicht zu beobachten. Allein die Umsetzung verläuft nur sehr langsam und ist durchaus nicht, wie bei dem isomeren Chlorcrotonsäureester, nach 24 Stunden beendigt (siehe Liebig's Ann. 191.70); vielmehr konnte bei einem Versuch, für welchen 20 g Ester und 17 g Cyankalium zur Anwendung gebracht waren, nach 2½ monatlichem Stehen der, wie oben angegeben bereiteten, Lösung noch unveränderter Ester nachgewiesen werden. Und bei einem andern Versuche, zu dem die gleichen Mengen der Ingredienzien zur Reaktion gebracht wurden, waren nach 3tägigem Stehen noch solche Mengen Ester unverändert geblieben, dass aus dem durch Wasser abgeschiedenen Oel 12 g reinen Esters durch

Fraktioniren wiedergewonnen werden konnten. Kocht man die alkoholische Lösung des Gemisches von Cyankalium und Chlorisocrotonsäureester, so ist die Einwirkung nach 3—4 Stunden beendet, wenigstens wird dann aus der tiefdunkelbraun gewordenen Lösung durch Wasser kein Ester mehr abgeschieden, und bei einem Versuch, bei welchem 4 Stunden gekocht war, wurde die Menge des, aus 20 g Ester und 17 g Cyankalium entstandenen, Chlorkalium's zu 9.5 g gefunden, während der Berechnung nach bei vollständiger Umsetzung 10.08 g verlangt werden: die anfangs immer, wenigstens in schwachem Grade, wahrnehmbare, Blausäureentwicklung hört, sobald die Flüssigkeit heiss wird, ganz auf; deutet diese Thatsache schon darauf hin, dass beim Kochen die beim Verseifen des Esters durch das eine Cyankaliummolekül frei werdende, Blausäure additionell aufgenommen wird, so lässt die beim Verseifen des Reaktionsproduktes mit Kali entstehende Säure daran keinen Zweifel. Sie ist Tricarballylsäure! Die, zuerst durch Ausspühlen mit wenig Aether, nachher durch Umkrystallisiren gereinigte Säure hat den Schmelzpunkt 158 — 160° C. Die Analysen liessen finden: C 40.58 pCt.; H 4.88 pCt., während die Formel der Tricarballylsäure: C 40.90 pCt.; H 4.61 pCt. verlangt. Das aus der reinen Säure dargestellte Silbersalz führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$Ag_3C_6H_5O_6$
C	14.41	—	14.48 pCt.
H	1.18	—	1.00 -
Ag	64.72	64.60	65.19 -

Nach diesen Versuchen war es also klar, dass, um die einfache Umsetzung des Chloratomes der Chlorisocrotonsäure gegen die Cyangruppe zu bewirken und dabei die gleichzeitige Cyanwasserstoffaddition möglichst zu verhindern, jedes Erwärmen während der Cyankaliumreaktion vermieden werden muss. Es ist schon oben erwähnt, dass in der Kälte diese Reaktion aber nur sehr langsam verläuft, und selbst nach wochenlangem Stehen noch nicht vollständig beendet ist. War daher schon von vornherein auf eine gute Ausbeute an einfach cyanirtem Produkt nicht zu rechnen, so zeigten uns unsere ersten Versuche bald, dass von der gewünschten Cyanisocrotonsäure auch bei der grössten Vorsicht bei Ausführung der Cyanirung nur äusserst geringe Mengen entstehen, da auch in der Kälte die Blausäureaddition nicht nur eintritt, sondern sich immer über den grössten Theil des angewendeten Materials erstreckt.

Nachdem die Lösung von 2 Molekülen Cyankalium und 1 Molekül Chlorisocrotonester verschieden lange Zeit, in einem Versuch 2½ Monat, in der Kälte gestanden hatte, wurde in einzelnen Fällen der unveränderte Ester mit Wasser zuerst ausgefällt und dann die alkoholisch

wässrige Lösung mit Kalihydrat so lange gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, in anderen Fällen aber wurde direkt die alkoholische Lösung dieser Behandlung mit Kalihydrat unterworfen, was ohne Gefahr, dass die entstehenden Verseifungsprodukte verunreinigt wurden, geschehen kann, da die Chlorisocrotonsäure beim Kochen mit Kalilauge fast ausschliesslich flüchtige Körper (Essigsäure, Kohlensäure, Aceton) als Zersetzungsprodukte liefert. Nach beendigter Verseifung wurde in beiden Fällen die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt, sodann bis zum Verjagtsein allen Alkohols eingedampft und nun nach dem Ansäuern durch Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die gereinigte Säure zeigt genau den Schmelzpunkt der Tricarballylsäure 160° C., bei den Analysen aber ergaben sich erhebliche Abweichungen gegenüber der Zusammensetzung dieser Säure:

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV [1])	für $C_6H_8O_6$
C	41.37	41.54	41.95	41.74 pCt.	40.90 pCt.
H	4.83	4.88	4.76	4.84 -	4.61 -

Durch Fällen des, durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron aus der direkt gewonnenen Säure hergestellten, Natronsalzes mit salpetersaurem Silber wurde ein Niederschlag erhalten, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

C	15.26 pCt.
H	1.49 -
Ag	63.65 -

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen auf ein Gemisch von tricarballylsaurem Silber mit dem Silbersalz einer zweibasischen Säure von der Formel einer Brenzcitronensäure:

$Ag_3C_6H_5O_6$ verlangt:		$Ag_2C_5H_4O_4$ verlangt:	
C	14.48	C	17.4 pCt.
H	1.00	H	1.16 -
Ag	65.19	Ag	62.79 -

Durch fraktionirtes Fällen des Natronsalzes erhält man in der That Fraktionen von verschiedener Zusammensetzung, von denen die zuerst ausgefallenen in ihrer Zusammensetzung sich dem tricarballylsaurem, die zuletzt ausgefallenen sich dem Salz der zweibasischen Säure nähern. Uebrigens wird es beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten auch gelingen, die beiden Säuren selbst durch Krystallisation trennen zu können. Einmal, als die Produkte mehrerer Darstellungen vereinigt, in Aether gelöst und zum Krystallisiren hinge-

---

[1]) Diese verschiedenen Analysen sind mit Material gemacht, das von verschiedenen Versuchen, in denen die Ingredienzen verschieden lange Zeit der Umsetzung überlassen waren, herrührte.

stellt waren, schied sich zuerst eine Krystallmasse aus vom Schmelzpunkt 160° C., deren Natronsalz beim fraktionirten Fällen mit Silbersalpeter 3 Fraktionen lieferte, bei deren Analysen erhalten wurde:

I. Fraktion	63.09	pCt.	Ag
II. -	62.65	-	-
III. -	62.48	-	-

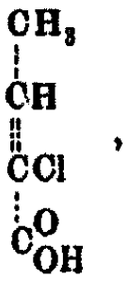
Mir scheint hiernach kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen zu können, dass die zweibasische Säure, welche aus der Chlorisocrotonsäure entsteht, Itaconsäure ist: Anders lässt sich ja auch der Schmelzpunkt des Säuregemisches (immer 160° C. bleibend) nicht wohl erklären [1]). Dennoch lasse ich zur weiteren Constatirung eben grössere Mengen Chlorisocrotonsäure in Arbeit nehmen und beabsichtige, namentlich auch die Darstellung der beiden intermediären Cyanverbindungen, der Cyanisocrotonsäure und Dicyanbuttersäure, wieder aufnehmen zu lassen, deren Isolirung bei unsern bis jetzt ausgeführten Versuchen immer daran scheiterte, dass schon die Salze, wenigstens der letzteren Säure beim Eindampfen ihrer Lösungen Ammoniak entwickeln, also Zersetzung erleiden. Bei Einwirkung von freier Chlorisocrotonsäure auf Cyankalium (in alkoholischer Lösung) erfolgt entschieden Blausäureaddition; wie vorläufige Versuche gezeigt haben, bleibt aber dabei ein Theil der Chlorisocrotonsäure unverändert, und das ist leicht verständlich nach der schon Eingangs mitgetheilten Beobachtung, dass das Kalisalz dieser Säure sich mit Cyankalium nicht umsetzt: Ich hoffe jedoch durch vorsichtiges Leiten der Reaktion die einfache Addition von Blausäure zu ermöglichen, und so zu einer Cyanchlorbuttersäure zu gelangen, deren Untersuchung jedenfalls mancherlei Interesse bieten dürfte.

Von der aus Butylchloral abstammenden Chlorcrotonsäure, aus deren Cyankaliumreaktion Crotaconsäure und Tricarballylsäure hervorgeht (Lieb. Ann. 191, 63), unterscheidet sich die Chlorisocrotonsäure wesentlich dadurch, dass bei ihr die Blausäureaddition viel leichter erfolgt: so leicht, dass sie sich gar nicht vermeiden lässt: Aus der Chlorisocrotonsäure, der man wohl kaum eine andere Struktur, als die folgende, zuschreiben kann:



[1]) Itaconsäure schmilzt bekanntlich bei 161° C., Tricarballylsäure bei 160° C.

lässt sich die Tricarballylsäure, resp. die dieser zu Grunde liegende Dicyanbuttersäure, durch einfache Blausäureaddition, ohne dass eine Umlagerung anzunehmen ist, ableiten: Bei der Chlorcrotonsäure ist das nicht möglich, und wenn die Formel:



die mir heute noch für diese Säure die wahrscheinlichste scheint, richtig ist, so ist für die Bildung der Tricarballylsäure wenigstens eine Wanderung der für Chlor substituirten Cyangruppe anzunehmen. Ist aber die oben für die Chlorcrotonsäure aus Butylchloral gegebene Formel die richtige, dann ist auch die Chlorcrotonsäure, welche neben der Isoverbindung aus Acetessigester entsteht, von der ersteren verschieden, denn ihr wird man keine andere, als die folgende Formel:



beilegen können: Ich hoffe über diese Frage mittelst der Cyankaliumreaktion, mit deren Studium in Beziehung auf die letzte Säure ich eben beschäftigt bin, Aufschluss zu erhalten.

Freiburg i./B., 25. April 1881.

---

206. W. Müller-Erzbach: Vergleichende Beobachtungen über den Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfes bei verschiedenen hygroskopischen Substanzen.

(Eingegangen am 30. April.)

Die nach ihrem Resultate nachstehend mitgetheilten Versuche unterscheiden sich in der Methode ihrer Ausführung von den zum Theil auf dasselbe Ziel gerichteten der Herren Fresenius[1]) und Dibbits[2]) dadurch, dass bei den letzteren die zu trocknende Luft über die Absorptionsmittel hinwegströmte, während ich durch Quecksilber abgesperrte oder in zugeschmolzenen Glasröhren eingeschlossene

[1]) Zeitschrift f. anal. Chemie IV, 177.
[2]) Zeitschrift f. anal. Chemie XV, 432.

Luft der Einwirkung der hygroskopischen Substanzen überliess. Ich glaubte dadurch mit grösserer Sicherheit den Unterschied gleichzeitig wirkender Substanzen in der Anziehung zum Wasserdampf erkennen zu können, während ich freilich darauf verzichten musste, die Menge des bei den Absorptionsmitteln in einem bestimmten Raume zurückbleibenden Wasserdampfs dem Gewichte nach festzustellen. Die bei der Untersuchung verwandten Absorptionsmittel waren Phosphorsäureanhydrit, Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84, Kali, Natron und Chlorcalcium, und es sollte namentlich entschieden werden, ob das eine oder andere stärker hygroskopisch wäre.

Ueber die gesättigten Lösungen von Natron, Kali und Chlorcalcium hatte ich bereits früher [1]) angegeben, dass dieselben in der hier angegebenen Reihenfolge eine Zunahme in der Dampfspannung zeigen, während die Kontraktionen bei ihrer Bildung aus Wasser und fester Substanz in derselben Folge abnehmen.

Da bei den stark hygroskopischen Substanzen, wenn sie nur wenig Wasser enthalten, die Dampfspannung dieses Wassers eine ganz geringe ist, so mussten die Versuche zum Theil sehr lange fortgesetzt werden, bis mit Sicherheit behauptet werden konnte, dass die eine oder andere das Wasser fester bindet.

Phosphorsäureanhydrit und concentrirte Schwefelsäure. In einer durch Quecksilber abgesperrten Atmosphäre hatte in 102 Tagen bei einer Durchschnittstemperatur von ungefähr 11° C. das Anhydrit 1 Milligramm, die Schwefelsäure ½ Milligramm zugenommen. Diese Zunahme muss dem in den absperrenden kleinen Glascylinder eingedrungenen Wasserdampf zugeschrieben werden, welcher demnach von der Phosphorsäure lebhafter aufgenommen wurde. Dass wegen verschiedener Spannkraft des Wasserdampfes letzterer von der Schwefelsäure an die Phosphorsäure abgegeben wäre, ist wegen der im Verhältniss zu der langen Dauer des Versuchs geringen Gewichtsveränderung beider Absorptionsmittel nicht wahrscheinlich, und jedenfalls ist der Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfs verschwindend klein.

Phosphorsäureanhydrit und Kalihydrat. In einer zugeschmolzenen Glasröhre befanden sich zwei einerseits offene Glasröhren mit den beiden Absorptionsmitteln, das Kalihydrat war bei Rothglühhitze entwässert und dann mit 2.6 pCt. Wasser versetzt, doch so, dass nach der offenen Seite eine Schicht von entwässertem Kali das andere bedeckte. Trat nun durch diese Schicht hindurch Wasserdampf aus, so war seine Spannkraft beim Kalihydrat unzweifelhaft grösser als bei der Phosphorsäure. Der Versuch dauerte in einem auch während des Winters nicht geheizten Zimmer 340 Tage, die

[1]) Abhandlung des naturwissenschaftlichen Vereins, Bremen, 1879, 345.

Röhre mit Kali hatte ihr Gewicht nicht geändert, die andere war fast 1 mg schwerer geworden. Auch hier war demnach dem Kali kein Wasser entzogen. Festes Kali von grösserem Wassergehalt als der Formel $2KHO + H_2O$ entspricht, nämlich von 19¼ pCt., verlor während des Sommers in 136 Tagen 22 mg von seinem Gewicht an das Anhydrit.

Phosphorsäureanhydrit und Natronhydrat. Beim Absperren über Quecksilber verlor Natronhydrat mit 4.4 pCt. Wasser an Phosphorsäure in 78 Tagen, vom April bis Juni, 4 mg.

Phosphorsäureanhydrit und Schwefelsäure mit Chlorcalcium. Chlorcalcium von der Zusammensetzung $CaCl_2 + H_2O$ würde 14 pCt., von der Formel $CaCl_2 + 2H_2O$ 24½ pCt. Wasser enthalten, und es wurde deshalb wasserärmeres Salz verwandt. An concentrirte Schwefelsäure gab ein solches mit 5.6 pCt. Wasser in 77 Tagen bei einer Durchschnittstemperatur von ungefähr 15° C 6 mg ab, ein anderes mit 8 pCt. Wasser in 111 Tagen während des Sommers an Phosphorsäure 11 mg. Dem Chlorcalcium wird also durch beide Säuren Wasser entzogen.

Aetzkali und Aetznatron. Natronhydrat mit 1.8 pCt. Wasser verlor in 136 Tagen vom März bis August an Kali 5 mg. In einem anderen Falle verloren 0,743 g Natron mit 11½ mg oder 1½ pCt. Wasser in 341 Tagen 11 mg, also die ganze Wassermenge an 0.347 g Kali mit 3½ pCt. Wasser. Die Röhre mit Kali war dabei beinahe 12 mg schwerer geworden, so dass die Gewichtsveränderungen gut übereinstimmten. In beiden Röhren war eine Schicht von ganz entwässertem Alkali oben aufgelegt. Aetznatron kann demnach durch Aetzkali in einer zugeschmolzenen Glasröhre ganz entwässert werden. Die festen Alkalien zeigen also in der Anziehung zum Wasser gerade die umgekehrte Reihenfolge im Vergleich zu ihren gesättigten Lösungen.

Kalihydrat und Chlorcalcium. Aetzkali mit 2.2 pCt. Wasser entzog einem Chlorcalcium mit 3 pCt. Wasser in 346 Tagen 6 mg Wasser.

Natronhydrat und Chlorcalcium. Aetznatron mit 3.4 pCt. Wasser in einer Glasröhre mit Chlorcalcium von 9 pCt. Wassergehalt eingeschlossen, wurde in 136 Tagen 1 mg schwerer, während das Chlorcalcium 1½ mg verloren hatte. Die Spannkraft des Wasserdampfes ist demnach für beide nicht wesentlich verschieden.

Um einen Anhalt zu haben über den in diesen Versuchen wirksamen Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfes, wurde zunächst in dem Versuche mit Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrit die Röhre mit dem absorbirenden Anhydrit, welches in 111 Tagen 11 mg schwerer geworden war, gleich nach dem Herausnehmen aus

der zugeschmolzenen Glasröhre eine Stunde lang an die freie Luft gelegt und dabei die Spannkraft des in der letzteren vorhandenen Wasserdampfes zu 10 mm Quecksilber bestimmt. Während der einen Stunde nahm das Anhydrit 4 mg Wasser auf, in 111 Tagen, der Zeit des Versuchs, wären das 10656 mg und es würde sich daher für den absorbirten Wasserdampf innerhalb der zugeschmolzenen Glasröhre eine Spannkraft von 0.01 mm Quecksilber ergeben, wenn man voraussetzen darf, dass die Absorption der Dampfspannung in diesem Fall proportional ist. Dabei wäre die gefundene Zahl noch als ein Maximum anzusehen, weil die Phosphorsäure in der Glasröhre nahe an der Oeffnung bei der schnellen Aufnahme von 4 mg Wasser bald in der obersten wasserreicheren Schicht schwächer absorbirt. Das Kalihydrat, welches von dem Chlorcalcium in 346 Tagen 6 mg Wasser aufgenommen hatte, zeigte nachher in einer Atmosphäre von 5.3 mm Dampfspannung, auf 24 Stunden berechnet, eine Zunahme von 10 mg, so dass unter der gleichen Voraussetzung von dem Druck proportionaler Absorption, die Differenz in der Dampfspannung über Kali und Chlorcalcium 0.009 mm Quecksilber betragen würde, also etwas weniger als für Phosphorsäure und Chlorcalcium.

Die Resultate der Arbeit können in Folgendes zusammengefasst werden:

1) Für gesättigte Lösungen findet man in derselben Reihenfolge Natron, Kali und Chlorcalcium eine Zunahme in den Dampfspannungen und eine Abnahme in den Kontraktionen.

2) Phosphorsäureanhydrit, concentrirte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat zeigen in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied.

3) Aetznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt unterscheiden sich von einander nur wenig in der Anziehung zum Wasser, aber sie binden es nicht so fest als Phosphorsäure oder Kali.

4) Natronhydrat kann durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden.

5) Der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrit der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Chlorcalcium beträgt nur einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters Quecksilbers.

Bremen, im April 1881.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Action des hydracides sur les sels halogènes renfermants le même élément von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 434). Verfasser sucht nachzuweisen, dass auch die Halogenverbindungen der Alkalimetalle und des Silbers mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren sich verbinden, in derselben Weise wie dies für andere Metalle von Ditte (*diese Berichte* XIV, 105, 673) und vom Verfasser selbst (*diese Berichte* XIV, 254) gezeigt wurde. Die Existenz einer Doppelverbindung von Bromnatrium und Bromwasserstoff z. B. wird aus folgenden Beobachtungen erschlossen: 1 g möglichst trockenes Bromnatrium absorbirten in einer Atmosphäre von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in einer halben Stunde ca. 2 ccm dieses Gases. Gleichzeitig bildete sich 0.3 ccm Wasserstoff durch Einwirkung des absperrenden Quecksilbers; die letztere Thatsache bestätigt nach dem Verfasser die Bildung einer neuen Verbindung, da Bromwasserstoff für sich das Quecksilber mit beträchtlich geringerer Geschwindigkeit zersetzte. Die Absorption des Bromwasserstoffs ist ferner von Wärmeentwicklung begleitet, welche der Verfasser zu 10.8 Cal. für ein Bromwasserstoff schätzt. Bei dem betreffenden Versuche absorbirten 40 g NaBr 0.129 g Bromwasserstoff. — Aus ähnlichen Versuchen wird auf die Bildung von Verbindungen des Bromwasserstoffs mit Bromkalium und Bromsilber und des Chlorwasserstoffs mit den Chloriden von Natrium, Kalium und Silber geschlossen. Ueber die Bedeutung dieser Thatsachen für die Thermochemie vergl. das folgende Referat.

Horstmann.

Sur les déplacements réciproques des hydracides von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 488). Die Beobachtungen, über welche im vorhergehenden Referate berichtet ist, müssen Berthelot zur Vertheidigung seines „Prinzips der grössten Arbeit“ dienen. (Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 255.) Hr. Potilitzin hatte darauf hingewiesen, dass häufig Chlorwasserstoff sich mit Bromiden umsetzt zu Bromwasserstoff und Chloriden, obgleich diese Umsetzung Wärme absorbirt, im Wiederspruch also mit jenem Prinzip. Hr. Berthelot zeigt nun für einige der fraglichen Beispiele, dass auch die umgekehrte Reaktion, Bildung von Chlorwasserstoff und Bromid aus Bromwasserstoff und Chlorid, stattfinden kann, und er

behauptet, dass die Umsetzung in dem einen wie in dem andern Sinne seinem Prinzipe gemäss unter Wärmeentwicklung vor sich gehe, indem die eventuelle Wärmebindung bei der Hauptreaktion überwogen werde durch die Wärmeentwicklung bei sekundären Vorgängen, wie eben die Bildung von Doppelverbindungen, in welche die Produkte der Hauptreaktion eingehen. Wenn z. B. Chlorsilber durch gasförmigen Bromwasserstoff zu Bromsilber umgewandelt wird, so werden 7.0 Cal. frei. Ebenso viel Wärme muss gebunden werden, wenn die umgekehrte Reaktion stattfinden soll. Dieselbe wäre daher nach dem Prinzip der grössten Arbeit nicht möglich, wenn nicht andere Umstände hinzukommen. Was sie möglich macht, ist nach Berthelot's Ansicht, dass der freigemachte Bromwasserstoff mit noch unzersetztem Bromsilber eine Doppelverbindung bilden kann, wobei vermuthlich mehr Wärme entwickelt wird als die Hauptreaktion verschluckt. Zur Rettung des Prinzips wird also eine neue Art von prädisponirender Verwandtschaft angenommen und es wird vorausgesetzt, dass die jedenfalls sehr unbeständigen Doppelverbindungen, deren Existenz nur für gewöhnliche Temperatur wahrscheinlich gemacht ist, auch bei Rothgluth noch in hinreichender Menge bestehen, um jene Erklärung möglich zu machen. Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme einiger Alkohole der Allylreihe und isomerer Aldehyde von W. Louguinine (*Compt. rend.* 92, 455). Das Material zu der Arbeit stammt aus den Untersuchungen des Hrn. Menschutkin (*diese Berichte* XIII, b, 2414). Bestimmt wurde die Verbrennungswärme (Verbrennung zu Kohlensäuregas und flüssigem Wasser) von

Allyldimethylcarbinol	(flüssig)	$C_6H_{12}O$	= 914.0 Cal.
Allyldipropylcarbinol	(flüssig)	$C_{10}H_{20}O$	= 1545.0 -
Menthol	(fest)	$C_{10}H_{20}O$	= 1509.2 -
Diallylmethylcarbinol	(flüssig)	$C_8H_{14}O$	= 1201.4 -
Valeraldehyd	(flüssig)	$C_5H_{10}O$	= 744.3 -

Der letztere Körper ist aus dem entsprechenden Gährungsalkohol dargestellt. — Hr. Louguinine vergleicht diese und die früher von ihm (*Compt. rend.* 91, 297) gefundenen Zahlen untereinander, indem er die homologen Reihen durch Interpolation ergänzt. Unter den Schlüssen zu denen er kommt, möge hervorgehoben sein, dass bei der Bildung der Aldehyde aus ihren Elementen mehr Wärme frei wird, als bei der Bildung der isomeren Allylalkohole. Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme einiger Substanzen der Fettreihe von W. Louguinine (*Compt. rend.* 92, 525). Bestimmt wurde die Verbrennungswärme folgender Substanzen, die Verbrennungsprodukte im gewöhnlichen Zustande vorausgesetzt:

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ PARIS - SUD ORSAY

Capronsäure	(flüssig)	$C_6H_{12}O_2$ = 830.2 Cal.
Caprylalkohol	(flüssig, Sdp. 179.5°)	$C_8H_{18}O$ = 1262.1 -
Trimethylcarbinol	(fest)	$C_4H_{10}O$ = 632.8 -
Pinakon	(fest)	$C_6H_{14}O_2$ = 897.7 -

Diese Zahlen werden nach verschiedenen Richtungen mit andern früher gefundenen Werthen verglichen. Horstmann.

Ueber die Rolle der Zeit bei der Bildung der Salze von Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2], 35, 228). Verfasser glaubt hervorheben zu müssen, dass nach allen bekannten Versuchen die Reaktionen, bei welchen Salze sich bilden oder zersetzt werden, mit wenigen Ausnahmen, sich in unmerklich kurzer Zeit vollziehen.

Horstmann.

Untersuchungen über die Ameisensäureäther von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 92, 669). Nach einem Exkurs über die Beobachtungsfehler in den Verbrennungswärmen organischer Verbindungen werden einige Bestimmungen mitgetheilt, die in Berthelot's calorimetrischer Bombe ausgeführt sind. Die Resultate, welche man mit diesem Apparat, durch Verpuffung im geschlossenen Raum, gewinnt, sollen nach der Verfasser Ansicht eine viel grössere Genauigkeit besitzen, als sie durch gewöhnliche Verbrennung zu erreichen sei. Die Beobachtungen beziehen sich auf das Methylformiat und Aethylformiat. Ausser der Verbrennungswärme wurde auch die Dampfwärme, Lösungswärme und spec. Wärme bestimmt. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

	Methylformiat $C_2H_4O_2 = 60$	Aethylformiat $C_3H_6O_2 = 74$
Verbrennungswärme der gasfreien Körper bei const. Vol.	238.2 Cal.	387.1 Cal.
Dampfwärme	6.91 -	7.43 -
Lösungswärme	1.13 -	2.1 -
Specif. Wärme (pro Mol.gew.)	0.0310 -	0.0377 -

Ausserdem findet sich von neuen Bestimmungen in der Mittheilung die Verdampfungswärme (4.77 Cal.) und die Molekularwärme (0.0254 Cal.) der Ameisensäure. — Aus diesen und andern bekannten Daten wird berechnet, dass bei der Umwandlung des Methylformiates in die isomere Essigsäure 32.4 Cal. frei werden würden und dass die Bildung der beiden Aether aus Ameisensäure und dem betreffenden Alkohol bei dem Methylformiat 8.2 Cal. und bei dem Aethylformiat 13.9 Cal. absorbirt. Diese Zahlen beziehen sich auf den flüssigen Zustand der betheiligten Körper, können aber mit Hülfe obiger Daten auf den gasförmigen oder gelösten Zustand umgerechnet werden. Die Verbrennungswärmen von Favre und Silbermann ergeben für die Bildung der Ameisensäureäther aus den Alkoholen und Ameisensäure eine Wärmeentwicklung, statt einer Wärmeabsorption wie bei an-

deren Säuren. Die Vermuthung, dass diese Ausnahme auf einem Beobachtungsfehler beruhe, hat die vorliegende Arbeit angeregt.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Diallyls, einiger Chlorsubstitutionsprodukte und des Aldehyds von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 92, 769 — 775). Die in der Mittheilung enthaltenen Verbrennungswärmen sind sämmtlich in der calorimetrischen Bombe bestimmt. Bei der Verpuffung chlorhaltiger Körper bildet sich dabei zum Theil freies Chlor, zum Theil Chlorwasserstoff, welcher sich in dem vorhandenen Wasser löst. Die erhaltenen Zahlen sind nach der Verfasser Angabe so corrigirt, dass sie die Verbrennungswärme angeben unter der Voraussetzung, dass alles Chlor in verdünnte Salzsäure übergeht. — Die Verbrennungswärme des Diallyls $C_6H_{10} = 82$ (gasförmig bei const. Volum) fand sich = 902.3 Cal. Dessen Bildungswärme berechnen die Verfasser daraus = + 4.7 Cal. (C als Diamant). Durch Verlust von $2H_2$ geht dasselbe in Dipropargyl über, wobei 87.5 Cal. gebunden werden. Dieselbe Wasserstoffmenge würde ganz andere, in der Regel kleinere, Wärmemengen entwickeln, wenn man sie an andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe angelagert denkt. Ferner wird gefunden für:

	Methylenchlorid $C_2H_2Cl_2$	Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_4$
Specifische (Molekular-) Wärme	0.0232 Cal.	0.0312 Cal.
Dampfwärme	6.40 -	6.63 -
Verbrennungswärme (gasförmig, const. Vol.)	141.7 -	302.0 -
Bildungswärme (flüssig, C als Diamant)	37.6 -	40.5 -

Die Verfasser schliessen durch Vergleichung mit früher erhaltenen Daten, dass die Wärmeentwicklung bei der Substitution von Chlor gegen Wasserstoff, die an sich ziemlich beträchtlich ist, abnimmt mit steigendem Chlorgehalte der substituirten Verbindung. — Die Verbrennungswärme des Aethylaldehyds fand sich (gasförmig, const. Volum) = 274.6 Cal., woraus die Bildungswärme des flüssigen Körpers sich zu 56.5 Cal. (C als Diamant) berechnet. Die Wärmeentwicklung beim Uebergang in Essigsäure hat Berthelot früher bestimmt (*Ann. chim. phys.* [5], IX, 174). Man kann daher die Verbrennungswärme der Essigsäure berechnen. Sie findet sich für die flüssige Säure zu 199.4 Cal., statt 210.3 nach Favre und Silbermann. — Für das Methylal (Méthylal diméthylique) $C_3H_8O_2$ beobachteten die Verfasser: Verbrennungswärme (gasförmig, const. Volum) 439.6 Cal., Molekularwärme 0.0396 Cal., Lösungswärme + 3.2 Cal., Verdampfungswärme 6.83 Cal., Bildungswärme der flüssigen Verbindung (C als Diamant) 124.1 Cal.

Horstmann.

Spectroskopische Untersuchungen von G. L. Ciamician (*Monatshefte für Chem.* 1, 631—663). Von der sehr ausgedehnten Abhandlung über die Spectra der Elemente C, Si, B, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, O, S, Se, Te, Cl, Br, J, P, As, Sb mögen an dieser Stelle nur die gegen Schluss der Abhandlung zusammengefassten Resultate erwähnt werden. Der Kohlenstoff hat, wie die Elemente im Allgemeinen, zwei Spectren. Von Kohlenstoffverbindungen besitzen nur Cyan, Kohlenoxyd und Acetylen eigene Spectren. Die Spectren zweiter Ordnung des Kohlenstoffs, Bors, Siliciums und Aluminiums sind unter einander homolog. Die Spectren des Kohlenstoffs und des Magnesiums sind einander homolog, andererseits ist die brechbarere Hälfte der unter einander homologen Spectren des Bariums, Strontiums und Calciums dem Magnesiumspectrum homolog. Die Spectren der Sauerstoffgruppe (O, S, Se, Te) sind unter einander homolog; dagegen sind die Spectren der Halogene nur in ihrem minder brechbaren Theile mit dem Fluorspectrum, ebenso die Spectren von P, As, Sb nur in ihrem rothen Theile mit dem Stickstoffspectrum zu vergleichen. Die Spectren von Si, Al, Ca, Sr, Ba sind in ihrem minder brechbaren Theil, dagegen die von Cl, Br, J, P, As, Sb in ihrem brechbaren Theil dem entsprechenden Theil des Sauerstoffspectrums homolog. — Auf den rein speculativen Theil der Abhandlung über die Art der Zusammensetzung der Elementaratome muss verwiesen werden. Planer.

Ueber den kritischen Punkt, von W. Ramsay *(Royal soc.* 31, 194—205). Verfasser hat das Verhalten von Benzol und Aether, sowie eines Gemenges der beiden bei hohem Drucke und weit über dem Siedepunkte gelegenen Temperaturen untersucht. Die kritische Temperatur für Aether ist 195.5° C., für Benzol 291.7, für das Gemenge von beiden 240.7. Durch seine Versuchsergebnisse, bezüglich deren Details auf die Originalarbeit verwiesen werden muss, sieht sich der Verfasser zu dem Schlusse gedrängt, dass die Annahme eines besonderen Aggregatzustandes beim kritischen Punkte nicht berechtigt sei; es könne ein Körper über dem kritischen Punkte ganz aus Gas bestehen, wenn ein genügendes Volumen gegeben ist, auch ganz im flüssigen Zustande, wenn das Volumen hinreichend verringert ist, oder bei einem intermediären Volumen aus einer Mischung von Gas und Flüssigkeit. Die vom Verfasser aufgestellte Theorie des gasförmigen tropfbar flüssigen Aggregatzustandes ist im Original nachzusehen.

Schertel.

Anorganische Chemie.

Die Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien von J. M. van Bemmelen (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 324). Siehe *diese Berichte* XIII, 1466.

Die Vanadinsulfide von W. E. Kay (*Ann. Chem.* **207**, 50—67) ist *diese Berichte* XIV, 247 mitgetheilt. Pinner.

Ueber Pentathionsäure von Toyokichi Takamatsu und Watson Smith (*Ann. Chem.* **207**, 68—90) ist *diese Berichte* XIII, 1976 mitgetheilt. Pinner.

Beobachtungen über die Uebersalpetersäure von Berthelot (*Ann. chim. phys.* **22**, 432). Siehe *diese Berichte* XIV, 358.

Ueber die synthetische Darstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff in Gegenwart von Platinschwamm von G. S. Johnson (*Chem. soc.* 1881, I, 128). Ammoniak bildet sich, wenn ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff über zur Rothgluth erhitzten Platinschwamm streicht, und ebenso, wenn Stickstoff in der Kälte über Platinschwamm streicht, der mit Wasserstoff beladen ist. Die Menge beträgt mehrere Milligramm in der Stunde. Der Stickstoff muss zu diesem Versuch aus einer Lösung von Ammoniumnitrit oder von Kaliumnitrit und Salmiak entwickelt und mittels Eisensulfat von allen Oxyden befreit werden. Das letztere wird durch besondere Versuche mittels einer gewogenen Menge metallischen Kupfers festgestellt. Der Stickstoff, welcher durch Ueberleiten von Luft über glühendes Kupfer dargestellt wird, ist nicht im Stande Ammoniak zu bilden; ebensowenig der aus wässriger Lösung gewonnene, wenn er, bevor er mit dem Platin und Wasserstoff in Berührung kommt, auf die Temperatur der Rothgluth erhitzt wird. Es scheint demnach, dass der Stickstoff, ähnlich wie der Phosphor, in zwei Modificationen existirt, einer activen und einer inactiven, welche letztere durch Erhitzen entsteht. Schotten.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Kingzett über Wasserstoffsuperoxyd (*diese Berichte* XIV, 248) von E. Schöne (*Chem. News* XLIII, 149). Verfasser leitet sowohl aus eigenen, als auch aus Kingzetts Experimenten ab, dass Jodkalium von Wasserstoffsuperoxyd auch in neutraler Lösung unter Entwicklung von freiem Jod zersetzt wird. Er findet ferner, dass man, wenn man die Menge des Wasserstoffsuperoxyds nach der Angabe von Kingzett in einer stark schwefelsauren Lösung bestimmen will, ein um das sechszehnfache zu hohes Resultat erhält. Schotten.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Chromchlorürs und des Chromoxydulsulfats von H. Moissan (*Compt. rend.* 92, 792). Verfasser hat diese beiden, bereits von Peligot 1844 dargestellten Verbindungen einer erneuten Untersuchung unterworfen. Das Chromchlorür $CrCl_2$ wurde dargestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf rothglühendes Chrom, wobei man es weiss und krystallisirt erhält, ferner durch Einwirkung von Salmiakdampf auf rothglühendes Chromchlorid, wobei man das Chromchlorür in weissen Blättchen von der

Form des Chlorids gewinnt. Da letztere Reaction erst bei einer Temperatur sich vollzieht, bei welcher das Glas erweicht, so bereitet man grössere Mengen des Chlorürs zweckmässig in einer tubulirten Porcellanretorte. Bei Luftabschluss löst es sich mit schön blauer Farbe in Wasser auf.

Das schwefelsaure Chromoxydul wurde aus dem Acetat bereitet. Nach der Methode von Debray wurde Chromchloridlösung durch Zink- und Salzsäure zu Chlorür reducirt, durch Zusatz einer concentrirten Natriumacetatlösung Chromoxydulacetat gefällt und das rothe Salz durch verdünnte Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. Beim Abkühlen scheiden sich schön blaue, dem Magnesiumsulfat isomorphe Krystalle, $CrSO_4 + 7H_2O$, aus. Dieses Sulfat absorbirt mit grosser Energie Sauerstoff, so dass es, wenn man es mit der von seiner Darstellung herrührenden Essigsäure mehrere Tage in Berührung lässt, die Essigsäure reducirt und sich in Sesquioxyd verwandelt. Mit Stickoxyd färbt es sich braun, wie Eisenoxydulsalz. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird aus dem Chromoxydulacetat ein weisses Chromoxydulsulfat erzeugt, welches wasserärmer als das blaue Salz ist.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferrisalze im Lichte von J. M. Eder (*Monatsh. für Chem.* **1**, 755—762). Verfasser hat gefunden, dass die Reducirbarkeit der organischen Eisenoxydsalze unter dem Einfluss des Lichts am grössten ist beim oxalsauren Eisenoxyd, am kleinsten beim citronensauren Eisenoxyd, entsprechend der Oxydirbarkeit der betreffenden organischen Säuren. Noch lichtempfindlicher wie oxalsaures Eisenoxyd ist eine Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure. Durch vergleichende Versuche wurde folgendes Verhältniss gefunden (in Anwendung kamen Lösungen mit 0.75 pCt. Eisen):

Eisenchlorid + Oxalsäure	100 pCt.
Oxalsaures Eisenoxyd	89 -
Oxalsaures Eisenoxyd-Ammonium .	80 -
Oxalsaures Eisenoxyd-Kalium . . .	78 -
Weinsaures Eisenoxyd	80 -
Weinsaures Eisenoxyd-Ammonium .	80 -
Citronensaures Eisenoxyd-Ammonium	15 -
Eisenchlorid + Citronensäure . . .	19 -
Eisenchlorid + Weinsäure	25 -

Pinner.

Organische Chemie.

Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Malonsäure: Bromoform, von E. Bourgoin (*Ann. chim. phys.* 22, 298). Siehe *diese Berichte* XIII, 1985.

Ueber die Bestandtheile der Kaffeefrucht, von Boussingault (*Ann. chim. phys.* 22, 289). Siehe *diese Berichte* XIV, 117.

Ueber die Bildung des Chloroforms aus Alkohol und Chlorkalk: Gleichung für die Reaction unter Berücksichtigung des dabei freiwerdenden Sauerstoffs, von A. Béchamp (*Ann. chim. phys.* 22, 347—353). Siehe *diese Berichte* XIII, 2421.

Ueber isomere Xylidine, von E. Wroblewsky (*Ann. Chem.* 207, 91—101) ist bereits vom Verfasser in *diesen Berichten* X, 1248 und XII, 1226 mitgetheilt. Pinner.

Ueber die Azoderivate des Toluols, von J. Barsilowsky (*Ann. Chem.* 207, 102—119) ist in *diesen Berichten* VI, 1209; VIII, 695; X, 2098; XI, 2153 mitgetheilt. Pinner.

Studium über Caffeïn und Theobromin, von Rich. Maly und Fr. Hinteregger (*Monatsh. für Chem.* 2, 87—97 und 126—138). Die Abhandlungen sind von den Verfassern in *diesen Berichten* selbst mitgetheilt (XIV, 723 und 893). Pinner.

Gummilack von Arizona und Aetherisches Oel vom California-Bay-Baum, von J. M. Stillmann (*Amer. chem. Journ.* 1880, 34—41). Siehe *diese Berichte* XIII, 754 und 629.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Toluol und einige seiner Derivate, von C. Lor. Jackson (*Amer. chem. Journ.* 1880, 1). Siehe *diese Berichte* XIII, 1215.

Ueber eine neue Synthese des Saligenins, von W. H. Greene (*Amer. chem. Journ.* 1880, 135). Siehe *diese Berichte* XIII, 135.

Ueber die Zersetzung von Alkoholen u. s. w. durch Zinkchlorid bei hohen Temperaturen, von J. A. Le Bel und W. H. Greene (*Amer. chem. Journ.* 1880, 20—27). Siehe *diese Berichte* XII, 372 und 2262.

Ueber einige Derivate des Toluols und der Toluidine, von R. Nevile und A. Winther (*Chem. soc.* 1881, I, 84—87). Siehe *diese Berichte* XIV, 417.

Ueber die Stellung, welche die Nitrogruppe bei Nitrirung der Dibromtoluole einnimmt, von R. Nevile und A. Winther (*Chem. soc.* 1881, 83—84). Siehe *diese Berichte* XIII, 417.

Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie I, von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 305—324).

Nachtrag zu der Mittheilung über eine durch Oxydation von Eiweiss erhaltene unkrystallisirbare Säure, von Ernst

Brücke (*Monatsh. für Chem.* 2, 122). Verfasser bespricht weitere Versuche zur Isolirung der in *diesen Berichten* XIV, 689 erwähnten Säure. Pinner.

Ueber die Phosphoplatinverbindungen von E. Pomey (*Compt. rend.* 92, 794). Von Schützenberger sind Verbindungen von Platinchlorür mit Phosphorchlorür und Phosphorigsäureäther, letztere $P(OC_2H_5)_3 . PtCl_2$ und $[P(OC_2H_5)_3]_2 . PtCl_2$, Phosphoplatinigsäureäther genannt, dargestellt worden. Auf diese Verbindungen liess Verfasser Phosphorpentachlorid einwirken und erhielt die von Schützenberger beschriebene Verbindung $PCl_3 . PtCl_2$. Setzt man Brom zu der Lösung des Aethers $P(C_2H_5O)_3 . PtCl_2$ in Kohlenstofftetrachlorid, so entsteht sofort ein rother krystallinischer Niederschlag $P(C_2H_5O)_3 . PtCl_2Br_2$. Mit Chlor giebt der Aether einen gelben Niederschlag $P(C_2H_5O)_3 . PtCl_4$. Auch der zweite Aether $[P(C_2H_5O)_3]_2 . PtCl_2$ vereinigt sich mit Chlor und Brom. Pinner.

Ueber die Producte der Einwirkung von Chlorammonium auf Glycerin, von A. Etard (*Compt. rend.* 92, 795). Verfasser hat bereits früher angezeigt, dass durch Einwirkung von Salmiak auf Glycerin bei höherer Temperatur eine Base entsteht. Er hat jetzt diese Base, welche er Glycolin nennt, näher untersucht. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_{10}N_2$. Das Chlorhydrat, $C_6H_{10}N_2 . HCl$, bildet sehr leicht in Wasser und Weingeist lösliche, aus Nadeln bestehende Warzen, die Jodmethylverbindung, $C_6H_{10}N_2 . CH_3J$, im Wasser und Weingeist äusserst lösliche citronengelbe Nadeln. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung auf die Base. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen lediglich Kohlensäure und Blausäure. Ausser der Base entstehen bei der Reaction nicht isolirbare Säuren und ein bei ca. 175° siedendes chlorhaltiges Product. Pinner.

Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze, von J. M. Eder und E. Valenta (*Monatsh. für Chem.* 1, 763—776). Durch mehrtägige Digestion von Oxalsäurelösung mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrate (bei Lichtabschluss) bildet sich eine Lösung von normalem Ferrioxalat, $Fe_2(C_2O_4)_3$. Das Salz krystallisirt nicht, ist im Wasser leicht löslich, wird durch Zusatz von sehr viel Alkohol aus seiner wässrigen Lösung in öligen Tropfen gefällt und wird schon durch Erhitzen auf 100° unter Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul zersetzt. Nicht überschüssiges Ammoniumoxalat bringt in Eisenoxydsalzen namentlich nach Zusatz von Alkohol, einen rothbraunen Niederschlag hervor, der durch Waschen mit starkem Weingeist gereinigt und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Fe_2(C_2O_4)_3 . Fe_2(OH)_6 + 4H_2O$ besitzt. Wasser entzieht diesem Salz Oxalsäure und erzeugt gelbbraunes überbasisches Salz $Fe_2(C_2O_4)_3 . 9Fe_2(OH)_6$. Vermischt man Eisenchlorid- oder Ferri-

oxalatlösung mit so viel Kaliumoxalat, dass die Farbe grün wird, so erhält man das bekannte Doppelsalz, $Fe_2(C_2O_4)_3 . 3K_2C_2O_4 + 6H_2O$, das an der Luft verwittert und bei 100° wasserfrei wird. Bei 230° beginnt es sich zu zersetzen. Es löst sich bei 0° in 21.37 Th., bei 8° in 20.91 Th., bei 17° in 14.97 Th., bei 50° in 2.76 Th., bei 100° in 0.85 Th. Wasser, wird durch Kochen mit Wasser (bei Lichtabschluss) nicht verändert, durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt und giebt mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen, sofort mit blauer Farbe sich wieder lösenden Niederschlag. Mit nicht überschüssigem Ferrioxalat versetzt, giebt es eine bräunliche Lösung, die beim vorsichtigen Verdunsten grosse olivenbraune Krystalle des Salzes, $Fe_2(C_2O_4)_3 . K_2C_2O_4 + 5H_2O$, absetzt. Dasselbe zersetzt sich beim Abdampfen seiner Lösung in das grüne Salz und in Ferrioxalat, löst sich bei 21° in 1.09 Theilen Wasser, wird durch Alkohol gefällt und verwittert an warmer Luft.

Ferrinatriumoxalat, $Fe_2(C_2O_4)_3 . 3Na_2C_2O_4 + 11H_2O$, am besten durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in saurem Natriumoxalat zu erhalten, bildet grosse, smaragdgrüne, luftbeständige Krystalle, die bei 100° $8H_2O$ verlieren, den Rest bei 200° und unter Zersetzung. (Von Bussy sind $6H_2O$, von Graham $10H_2O$, von Rammelsberg $9H_2O$ angegeben.) Spec. Gew. 1.9731 bei 17.5°. Es löst sich bei 0° in 3.08 Th., bei 17° in 1.69 Th., bei 50° in 1.18 Th., bei 100° in 0.55 Th. Wasser. Ein sehr leicht lösliches olivenbraunes Salz scheint ebenfalls zu existiren.

Ferriammoniumoxalat, $Fe_2(C_2O_4)_3 . 3(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$, wie das Kalium- oder Natriumsalz dargestellt, bildet hellgrüne, luftbeständige Krystalle. (Nach Bussy soll es wasserfrei sein, nach Rammelsberg $6H_2O$ enthalten.) Es verliert bei 100° $6H_2O$, zersetzt sich bei 160—170°, hat das spec. Gew. 1.7785 bei 17.5° und löst sich bei 0° in 2.34 Th., bei 17° in 2.10 Th., bei 35° in 0.92 Th., bei 45° in 0.82 Th., bei 55° in 0.56 Th., bei 100° in 0.29 Th. Wasser.

Ferrooxalat ist auch im feuchten Zustande licht- und luftbeständig, oxydirt sich aber mit Alkalioxalat befeuchtet äusserst rasch. Es löst sich bei 15° in ca. 5000 Theilen Wasser, dagegen schon in 29 Theilen einer 14procentigen Ferrioxalatlösung.

Ferrokaliumoxalat, $FeC_2O_4 . K_2C_2O_4 + H_2O$, entsteht beim Kochen von Ferrooxalat mit Kaliumoxalat im Kohlensäurestrom und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, glänzenden, durchsichtigen, goldgelben Krystallen ab. In feuchtem Zustande oxydirt es sich sehr leicht, durch Wasser wird es zum Theil in seine Componenten zerlegt.

Ferroammoniumoxalat, $FeC_2O_4 . (NH_4)_2C_2O_4 + 3H_2O$, bildet kleine, glänzende, goldgelbe Krystalle und verhält sich wie das Kaliumsalz. Das Natriumdoppelsalz konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Pinner.

Ueber einige Umwandlungsproducte der Rufigallussäure und das sogenannte Oxychinon, von Jos. Schreder (*Monatsh. für Chem.* 1, 431—441). Verfasser hat die von Malin (*Ann. Chem.* 141, 345) ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat auf Rufigallussäure wiederholt. Malin hatte hierbei einen nach seinen Analysen als $C_6H_4O_3$, Oxychinon, zusammengesetzten Körper erhalten. Nach den Beobachtungen des Verfassers ist jedoch das vermeintliche Oxychinon eine nicht ganz in reinem Zustande dargestellte Verbindung, $C_{24}H_{18}O_{11}$, ein ätherartiges Derivat des Hexaoxydiphenyls gewesen, und es entstehen ausserdem noch Salicylsäure, Metoxybenzoësäure, Oxyiso- und Oxyterephtalsäure. — 30 g Rufigallussäure werden nach und nach in die sechsfache Menge schmelzenden Kali's eingetragen und die Operation unterbrochen, wenn die anfangs lebhaft schäumende Masse einzusinken beginnt. Nach dem Ansäuern schüttelt man die Schmelze mit Aether aus und behandelt den Aetherrückstand mit kaltem Wasser, wobei die Verbindung, $C_{24}H_{18}O_{11}$, ungelöst bleibt und durch fractionirtes Fällen mit Bleiacetat, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Sie enthält $4H_2O$, liefert bei der Destillation über Zinkstaub in fast theoretischer Menge Diphenyl, wird durch Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen, färbt sich bei 230° dunkelbraun, verkohlt ohne zu schmelzen, giebt mit Eisenchlorid eine dunkelkornblumenblaue, sehr empfindliche Farbenreaction und liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydrat und Jodmethyl auf 180° eine braune, firnissartige Masse, kein Cedriret. — Die von der ungelösten Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$ erhaltene wässrige Lösung wurde mit wenig Bleiacetat versetzt, der schwarzgrüne Niederschlag entfernt und unter Zusatz von Ammoniak, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte, mit Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag enthält die Oxyphtalsäuren. Das Filtrat wurde mit ammoniakalischem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat lässt sich durch Aether Salicylsäure ausschütteln, während im Destillationsrückstand bei 197° schmelzende Metoxybenzoësäure bleibt. Der die Oxyphtalsäuren enthaltende Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Baryumcarbonat gesättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, um braune, firnissartige Verunreinigungen zu entfernen, alsdann die Baryumsalze mit Schwefelsäure zerlegt, die Säuren mit Aether ausgeschüttelt und nach der Entfärbung mit Thierkohle durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von einander getrennt. Die Oxyisophtalsäure, $C_8H_6O_5$, welche in weitaus überwiegender Menge vorhanden ist, krystallisirt in feinen Nadelbüscheln, ist ziem-

lich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist, Aether, Benzol löslich, färbt sich mit Eisenchlorid schwach gelblich, schmilzt bei 287.5° und enthält lufttrocken $2H_2O$. Das Baryumsalz, $C_8H_4O_5Ba + 3H_2O$, bildet wetzsteinförmige mikroskopische Nadeln, das basische Kupfersalz, $(C_8H_3O_5)_2Cu_3 + 4H_2O$, ist ein grüner, krystallinischer Niederschlag, der Aethyläther, $C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$, bildet bei 104° schmelzende Prismen. Die Säure ist identisch mit der von Heine *(diese Berichte* XIII, 491) und von Lönnies (*diese Berichte* XIII, 703) beschriebenen γ-Oxyisophtalsäure. Die Oxyterephtalsäure ist ein im Wasser äusserst schwer lösliches Krystallpulver, färbt sich bei 310° dunkelbraun, ohne zu schmelzen, und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Farbenreaction. Sie ist identisch mit der aus Thymol erhaltenen und wahrscheinlich auch mit der von Heine (l. c.) durch längeres Schmelzen der γ-Oxyisophtalsäure mit Kaliumhydrat gewonnenen Säure. Pinner.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. IV. Verhalten des Knochenleims bei der trocknen Destillation von H. Weidel und G. L. Ciamician (*Monatsh. f. Chem.* 2, 279—297). Verfasser haben früher (*diese Berichte* XIII, 65) nachgewiesen, dass die im Knochenöl enthaltenen Säurenitrile ihre Entstehung der Einwirkung von Ammoniak auf Fette verdanken und jetzt die Produkte der trocknen Destillation fettfreien Knochenleims, (der besten Gelatinesorten des Handels) untersucht und dabei eine eigenthümliche Verbindung, das Pyrocoll, aufgefunden. Die trockne Destillation wurde mit je 200 g in eisernen, etwa ¾ L fassenden Retorten bei allmählich bis zur dunkeln Rothgluth gesteigerter Hitze ausgeführt. Hierbei entweichen anfangs Ammoniakdämpfe, dann destillirt eine wässrige, dann eine ölige Flüssigkeit, schliesslich eine dicke, braungelb gefärbte, zum Theil im Kühlrohr erstarrende Masse über; ausserdem treten in grossen Mengen Ammoniumcyanid und -carbonat und brennbare Gase auf. Die braungelbe Masse wird durch Digeriren mit kaltem Alkohol von theerigen Substanzen befreit, die ungelösten Krystalle (*A*) mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Wasser ohne alkalische Reaktion abläuft, aus Eisessig umkrystallisirt, im Kohlensäurestrom sublimirt, dann aus vielem Chloroform unter Zusatz von Thierkohle, schliesslich aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt. So erhält man eine aus grossen, dünnen, elastischen, fast farblosen Blättchen bestehende Krystallmasse, das Pyrocoll, $C_{10}H_6N_2O_3$, welches unlöslich in Wasser, fast unlöslich in der Kälte in Weingeist, Aether, Benzol, Eisessig, verhältnissmässig leicht in der Hitze in Chloroform, in Alkohol, Xylol, besonders aber in Eisessig löslich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Farbenveränderung auf und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Es sublimirt bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen, im geschlossenen Röhrchen

schmilzt es bei 268—269°. Beim langsamen Verdunsten seiner eisessigsauren Lösung krystallisirt es in grösseren monosymmetrischen Tafeln ($a:b:c = 2.3602:1:0.9485$, Formen 100, 001, 110, $\bar{2}01$). Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer's und nach Sommaruga's Methode im Schwefeldampf ergab die für die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ passenden Zahlen. Durch längeres Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge löst sich das Pyrocoll auf und geht in die von Schwanert beschriebene (*Ann. Chem.* 116, 274) Carbopyrrolsäure über. Die Carbopyrrolsäure, $C_5H_5NO_2$, aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Ausschütteln mit Aether getrennt, krystallisirt in farblosen monosymmetrischen Säulen ($a:b:c = 1.499:1:1.891$, Formen 100, 001, $\bar{2}01$, 110) und schmilzt im geschlossenen Röhrchen unter theilweiser Zersetzung bei 191.5°. Das Baryumsalz, $(C_5H_4NO_2)_2Ba$, bildet seidenglänzende, dünne, schwer benetzbare Blättchen, das Ammoniumsalz, $C_5H_4NO_2.NH_4$, weisse Krystallkrusten. Mit gesättigtem weingeistigem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, geht das Pyrocoll über in das Carbopyrrolamid, $C_5H_6N_2O$, welches aus Wasser in farblosen monosymmetrischen Tafeln krystallisirt ($a:b:c = 1.457:1:1.909$, Formen 001, 110, 201, $\bar{1}01$, $\bar{3}01$, $\bar{4}01$) und bei 172° schmilzt. Bei der Destillation über Zinkstaub giebt das Pyrocoll nur geringe Mengen von Pyrrol. Die Ausbeute an Pyrocoll beträgt ca. 0.5 pCt. vom Leim. — Die oben erwähnten öligen Destillationsprodukte des Leims wurden vom wässrigen Destillat getrennt, erst mit 3procentiger Salzsäure, dann mit Kalilauge, welches eine Spur Phenol aufnimmt, geschüttelt und fraktionirt. Der um 130° siedende Antheil besteht aus Pyrrol (Siedep. 127°). Aus dem bei 140—150° siedenden Produkt konnte Homopyrrol, C_5H_7N, aus der Fraktion 160—170° Dimethylpyrrol isolirt werden. Die höher siedenden Antheile bestehen, wie aus ihrer Reaktion gegen einen Holzspahn, aus verschiedenen Analysen und Dampfdichtebestimmungen hervorgeht, wahrscheinlich aus weiteren Homologen des Pyrrols, ihre Menge war jedoch für eine sorgfältige Trennung der einzelnen Individuen zu gering. Ausser den Pyrrolen sind in geringer Menge in diesen Oelen aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. — Das wässrige Destillat enthält ausser grossen Mengen von Ammoniak Methylamin, bei 71 — 74° siedendes Butylamin und eine bei 210—225° siedende Base. — Nur bei der Destillation von Leim, nicht aber von Albumin, Caseïn und Kleber entsteht Pyrocoll, so dass dadurch das Glutin sich scharf von den Eiweisskörpern scheidet. Pinner.

Ueber die durch Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat gewonnenen Basen von C. G. Williams (*Chem. News* 48, 145). Mit Rücksicht auf die Publicationen von Oechsner de Coninck

(*diese Berichte* XIII, 1996 und XIV, 682) macht der Verfasser geltend, dass er vor längerer Zeit (*Royal soc.* 1864) das aus dem Thieröl und das vom Cinchonin stammende Lutidin einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und die beiden als nur isomer miteinander gefunden habe. Das Parvolin hat der Verfasser im Jahre 1854 entdeckt (siehe *Chem societ.* Juli, 1854). Schotten.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Chinolin von C. G. Williams (*Chem. News* 48, 145). Das Chinolin, über dessen Polymerisation bei der Behandlung mit Natrium der Verfasser schon (*Chem. News* 37, 85) eine kurze Mittheilung gemacht hat, wurde durch Abscheiden aus dem krystallisirten Chromat gereinigt. Kocht man Chinolin mit Natrium, versetzt dann die Flüssigkeit mit Salzsäure, filtrirt und lässt einige Zeit stehen, so scheiden sich brillant rothe Krystalle von salzsaurem Dichinolin, $C_{18}H_{14}N_2 . HCl$, aus. Fällt man die Mutterlaugen partiell mit Platinchlorid, so fallen zuerst Salze, deren Platingehalt den Formeln $2(C_{18}H_{14}N_2)HCl . PtCl_4$ und $2(C_{18}H_{14}N_2)PtCl_4$ entspricht. Die folgenden Fällungen enthalten mehr Platin. Ein Platinsalz von constanter Zusammensetzung wird aber auch nicht erhalten, wenn man eine Lösung des krystallisirten salzsauren Dichinolins mit Platinchlorid fällt. Ein in heisser Lösung gefälltes Salz enthielt 24.54 pCt.; aus den Mutterlaugen schieden sich beim Abkühlen Nadeln aus, die 35.7 pCt. Platin enthielten. Die Formel $C_{18}H_{14}N_2 . PtCl_4$ verlangt 33 pCt. — Behandelt man Chinolin in der Wärme mit Natriumamalgam, so geht ein kleiner Theil in Dichinolin über. Als der grössere, unverändert gebliebene Theil neuerdings mit Natriumamalgam behandelt wurde, ging die flüssige Base in eine feste, harzige über, deren Platinsalz 18.47 bis 24.55 pCt. Platin enthielt. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Schotten.

Vorläufige Notiz über die Synthese des Methylconiins und die Constitution des Coniins von A. Michael und C. Gundelach (*Americ. chem. Journ.* 1880, 171). Das Paraconiin, welches Schiff (*diese Berichte* III, 946 und V, 43) durch Erhitzen von normalem Butylaldehyd mit alkoholischem Ammoniak erhalten hat, stellten die Verfasser vortheilhafter aus normalem Butylidenchlorid dar. Die Base, welche sie durch Behandlung desselben Chlorids mit Methylamin gewonnen haben, halten sie für identisch mit dem nach der Ansicht von v. Planta und Kekulé (*Ann. Chem.* 89, 129) im Schierling neben Coniin vorkommenden Methylconiin. Sie hoffen durch Destillation des salzsauren Salzes im Salzsäurestrom zu dem Coniin zu gelangen. (Vergl. hierzu Hofmann, *diese Berichte* XIV, 705.) Schotten.

Ueber Menthol oder Pfeffermünzcampher von M. Moriya (*Chem. soc.* 1881, I, 77). Ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Eisessig wirkt im geschlossenen Rohr bei etwa

120° auf Menthol, indem es zwei Atome Wasserstoff aboxydirt. Dieses einzige Reactionsproduct, $C_{10}H_{18}O$, ist ein bei 204—205° siedendes Oel. Dasselbe ist wahrscheinlich auch im Pfeffermünzöl enthalten und hält, wenn das letztere in eine Kältemischung gebracht wird, einen Theil des Menthols im flüssigen Zustand fest, während ein anderer Theil auskrystallisirt. Erhitzt man Menthol längere Zeit mit dem zwanzigfachen Volum rauchender Salpetersäure, so erhält man Krystalle von der Formel $(C_5H_8O_4)_2H_2O$. Der Schmelzpunkt 97° stimmt mit dem der normalen Brenzweinsäure; von dieser unterscheidet sich aber die neue Säure sowohl durch den Wassergehalt, als auch in ihren Salzen. Dasselbe Oxydationsproduct wird erhalten, wenn man das aus Menthol mittels Chlorzink gewonnene Menthen, $C_{10}H_{18}$, mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure behandelt. Wird das Menthol nur kurze Zeit mit dem fünffachen Volum rauchender Salpetersäure erwärmt, so entsteht ein Oel, welches wegen der Leichtigkeit, mit der es explodirt, nicht analysirt wurde, dessen Reductionsproduct (Siedep. gegen 190°) aber die Formel, $C_{10}H_{19}NH_2$, hat. Brom verwandelt das in Eisessig oder Chloroform gelöste Menthol in den Körper $C_{10}H_{19}Br$, ein Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Schotten.

Ueber das Harz von Leptandra Virginica von J. U. Lloyd (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 370 und *Chem. soc.* 1881, II, 103). Verfasser glaubt, dass das Harz des Handels nicht das allein ist, welches aus dem alkoholischen Auszug durch Wasser gefällt wird. Kocht man die wässrige Lösung mit fünfprocentiger Schwefelsäure, bis zum Verschwinden des bittern Geschmacks, so scheidet sich eine neue Menge Harz aus. Den anfangs in der wässrigen Lösung bleibenden Bitterstoff hält der Verfasser für ein Glycosid. Schotten.

Ueber Gloriosa superba von C. J. H. Warden (*Pharm. J. Trans.* [3], 11, 495 und *Chem. soc.* 1881, II, 103). Die Wurzeln der vor dem Blühen gesammelten Pflanze, einer indischen aus der Familie der Liliaceen, zeigen beim Trocknen an der Luft und beim Befeuchten mit Alkali eine gelbe Farbe, die auf Zusatz von Säure verschwindet. Das wässrige Extract der frischen Wurzeln hat eine röthliche Farbe, bittern Geschmack und stark saure Reaction; es reducirt Fehlingsche Lösung; es enthält Spuren von Gerbsäure; kaustische Alkalien schwärzen es. Das alkoholische Extract enthält zwei Harze und einen Bitterstoff, das Superbin. Giesst man das Extract in mit Essigsäure angesäuertes Wasser, so werden die Harze gefällt. Das Filtrat wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit Kalk behandelt, getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt das Superbin, ein heftiges Gift zurück; 0.047 g tödten eine ausgewachsene Katze.

Es ist vielleicht dasselbe Gift wie in Scilla maritima, die zu derselben Familie gehört. Die beiden Harze werden mittels Benzol getrennt. Das α-Harz ist fast unlöslich in Benzol; die letzten Spuren werden von dem β-Harz getrennt, indem der nach dem Verdampfen des Benzols bleibende Rückstand mit Aether und Natriumcarbonat behandelt wird. Das α-Harz verbindet sich mit Alkali. Schotten.

Viburnum prunifolium von H. Allen (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 413 und *Chem. soc.* 1881, II, 104). Der alkoholische Auszug der Wurzeln enthält einen Farbstoff, der durch Bleiacetat ausgefällt wird, und ein braunes Harz von sehr bitterm Geschmack, wahrscheinlich ein Glycosid. Der ätherische Auszug liefert das Viburnin, welches Krämer aus Viburnum Opulus erhalten hat. Aus dem Rückstand lässt sich durch Wasser Oxalsäure, Malonsäure und Citronensäure ausziehen. In der Rinde wurde Valeriansäure nachgewiesen. Die Asche, welche ungefähr 9 pCt. beträgt, besteht aus Sulfaten und Chloriden des Calciums, Magnesiums, Kaliums und Eisens.

Schotten.

Eriodictyon californicum von W. C. Holzhauer (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 170 und *Chem. soc.* 1881, II, 105). Der alkoholische Auszug der Blätter enthält ein flüchtiges Oel von aromatischem Geruch und Geschmack, leichter als Wasser, und einen geruch- und geschmacklosen krystallisirten Körper, unlöslich in Benzol und kaltem Wasser, in heissem Wasser löslich und demselben saure Reaction ertheilend; ferner Tannin. In dem wässrigen Auszug wurde Gummi gefunden neben Tannin und einer braunen färbenden Substanz. Aus dem ätherischen Auszug fällt Wasser ein Harz, welches ein vegetabilisches Wachs, Kautschuk und ein sprödes Harz von bernsteingelber Farbe und aromatischem, schwach bitterem Geschmack enthält. In der ätherischen Lösung bleibt der oben erwähnte krystallisirte Körper.

Schotten.

Aralia spinosa von L. H. Holden (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 210 und *Chem soc.* 1881, II, 105). Die Rinde von Aralia spinosa, der falschen Stachelesche, welche sich in ihren pharmacognostischen Eigenschaften von der von Xanthoxylum oder der wahren Stachelesche scharf unterscheidet, wurde mit Alkohol extrahirt. Der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand wurde, nachdem er mittels Benzol von Fett und mittels Aether von Tannin und Harz befreit worden, in Wasser gelöst und mit Bleiacetat behandelt. Das letztere bewirkt einen Niederschlag, welcher ein Glycosid, das Araliin, mechanisch mitreisst. Dem Niederschlag durch Alkohol wieder entzogen erscheint es von gelblicher Farbe, löslich in verdünnter Essigsäure und Wasser, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform, von neutraler Reaction. Es giebt keine Niederschläge mit Bleiacetat, Platinchlorid oder Quecksilberchlorid, überhaupt keine der für Alka-

loïde charakteristischen Reactionen. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird es gebleicht, während der eigenthümliche Geruch der Pflanze hervortritt. Beim Kochen der verdünnten salzsauren Lösung fällt ein weisser, geschmack- und geruchloser Niederschlag, das Araliretin, während die Lösung Zucker enthält. Schotten.

Eine Analyse von Damiana (Turnera aphrodisiaca) von A. B. Parsons (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 271 und *Chem. soc.* 1881, II, 106). Es wurden gefunden:

Wasser bei 115—125°	9.06
Asche	8.37
Chlorophyll, weiches Harz und flüchtiges Oel	8.06
Hartes braunes Harz	6.39
Zucker, Farbstoff und Extractivstoffe	6.42
Tannin	3.46
Bitterstoff	7.08
Gummi	13.50
Stärke	6.15
Saure und alkalische Extracte	10.02
Albuminoïde	14.88
Cellulose	5.03

Spuren von flüchtigen und nicht flüchtigen organischen Säuren, welche mit Eisenchlorid einen rothen Niederschlag geben.

Schotten.

Borocitrate von E. Scheibe (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 389 und *Chem. soc.* 1881, II, 88). Von Borocitraten existiren drei Arten, die in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:

$$C_6H_5Na_3O_7 . B_3H_3O_6$$
$$C_6H_6Na_2O_7 . B_2H_2O_4$$
$$C_6H_7Na\ O_7 . B\ H\ O_2$$

Verfasser hat ausser diesen die analogen Salze des Kaliums, Lithiums, Ammoniums und Magnesiums dargestellt. Von allen diesen ist nur das Diborocitrat des Kaliums gut krystallisirt. Die Borocitrate, zumal die Diborocitrate, dienen als Heilmittel bei Nierenkrankheiten und Blasensteinen; sie übertreffen das benzoësaure Lithium um das Doppelte an Lösungsfähigkeit für Urate und Phosphate. Sehr bald nach dem Genuss derselben ist Borsäure theils im freien, theils im gebundenen Zustand im Harn nachzuweisen. Nach Schwartz (*Sitzungsber. der Dorpater Naturf.-Ges.* 1879, 204) wirken die Magnesiumborocitrate stark antiseptisch. Schotten.

Physiologische Chemie.

Dextrin aus Traubenzucker von F. Musculus und Arthur Meyer (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 122—126). Siehe *diese Berichte* XIV, 850.

Ueber saure Harngährung von F. Röhmann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 94—121). Während nach Voit und Hofmann eine saure Harngährung überhaupt nicht existirte, hatte Neubauer sehr häufig eine saure Harngährung constatiren können. Verfasser beobachtete in einer Reihe von Fällen, dass sowohl normaler Harn als der Harn von verschiedenen Kranken beim Stehen an der Luft allmählich die alkalische Reaction annahm, ohne dass zu irgend einer Zeit vorher eine Zunahme der Acidität erkennbar war. Dagegen trat in einzelnen Fällen eine vorübergehende Zunahme der Acidität des Harns unzweifelhaft ein. In zwei Fällen liess sich das Auftreten der sauren Harngährung auf einen Gehalt des Harns an Alkohol zurückführen. In diabetischem Harn ist die Zunahme der sauren Reaction beim Stehen des Harns meist sehr deutlich. Auch im normalen Harn kann die saure Gährung durch einen geringen Zuckergehalt ($\frac{1}{4}$ pCt. und weniger) hervorgerufen werden. — Eine Zunahme der sauren Reaction im Harn konnte auch entstehen durch Spaltung von Aethersäuren; es zeigte sich indessen, dass die Menge der Aetherschwefelsäuren im Harn auch nach mehreren Wochen nicht merkbar abnimmt. Die Aetherschwefelsäuren wurden nur dann zerlegt, wenn der Harn mit Fäulnissfermenten längere Zeit in den Brütofen gestellt wurde; leichter erfolgte diese Zerlegung, wenn der Harn zugleich mit Wasser verdünnt wurde. Etwas leichter als die Aetherschwefelsäuren wird die Glycerinphosphorsäure, welche nach Sotnitschewsky (*diese Berichte* XIII, 1143) in ganz geringen Mengen im Harn vorkommt, durch die Fäulniss gespalten. — In einer weiteren Versuchsreihe wurde in fortlaufenden Bestimmungen ausser der Acidität zugleich die Menge des Ammoniaks im Harn ermittelt. Dabei ergab sich, dass in keinem Falle, so lange der Harn saure Reaction zeigte, die Zunahme des Ammoniaks so bedeutend war, dass durch dieselbe eine gleichzeitige, wenn auch geringere Bildung von Säure verdeckt werden konnte. In der Regel stieg der Ammoniakgehalt mit der abnehmenden Acidität. In einem Falle nahm die saure Reaction sehr bedeutend zu, während gleichzeitig ein geringeres Anwachsen des Ammoniakgehaltes des Harns beobachtet wurde. In zwei Fällen zeigte sich am 3. und 4. Tage vorübergehend auch eine Abnahme des Ammoniaks im Harn. Die letztere kann durch die Bildung von Sedimenten von harnsaurem Ammon, das sich nach Bence Jones auch aus saurem Harn ausscheidet, bedingt sein, andererseits auf einer durch die Fermentation

vermittelten Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure beruhen. Diese letztere Erwägung führte zu weiteren Versuchen über das Verhalten der salpetrigen Säure im Harn, deren regelmässiges Auftreten in faulendem Harn Schönbein zuerst beobachtet hatte. Nach Schönbein entsteht die salpetrige Säure aus geringen Mengen von Salpetersäure, die in jedem menschlichen Harn aus der Nahrung stammend, vorkommt. Schönbein konnte die Salpetersäure im menschlichen Harn nicht direct nachweisen, sondern erst nach Behandlung desselben mit Ozon. Da durch diese Behandlung salpetrige oder Salpetersäure aus Ammoniak gebildet werden könnte, versuchte Verfasser die Salpetersäure direct nachzuweisen. Beim Erhitzen von menschlichem Harn mit Salzsäure und Eisenchlorür, nach dem von Schulze zur Bestimmung der Salpetersäure angegebenen Verfahren wurde in der Regel eine kleine Menge Stickoxyd erhalten, das sowohl von Salpetersäure als auch von salpetriger Säure im Harn abstammen kann. Im frischen menschlichen Harn sind auch geringe Mengen von salpetriger Säure nicht direct nachweisbar. Setzt man zu frischem Harn kleine Mengen von Salpeter, so bildet sich bei der Fäulniss desselben eine reichlichere Menge von salpetriger Säure als in demselben Harn ohne Salpeterzusatz. Nach vorläufigen Versuchen scheint die Menge der bei der Fäulniss im Harn auftretenden salpetrigen Säure zuweilen grösser zu sein, als der von Anfang an in demselben enthaltenen Salpetersäure entsprechen würde. Baumann.

Zur Lehre vom Pepton. III. Ueber das Schicksal des Peptons im Blute von Fr. Hofmeister (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 127—151). Plósz und Gycryyai (*Pflüger's Archiv* 10, 536) und Schmidt-Mühlheim (*diese Berichte* XIII, 934) hatten beobachtet, dass das in die Venen eines Thieres injicirte Pepton nach kurzer Zeit aus dem Blute vollständig verschwindet. Schmidt-Mühlheim hatte daher geschlossen, dass das Pepton im Blute eine fast augenblickliche Umwandlung erfahre, durch welche es seine charakteristischen Reactionen einbüsse. Verfasser fand, dass nach Injection von relativ kleinen Mengen von Pepton in das Blut oder das Unterhautbindegewebe der grössere Theil des Peptons den Organismus unverändert durch die Nieren verlässt. Die Bestimmung des im Harn ausgeschiedenen Peptons geschah entweder auf colorimetrischem Wege mittelst der Färbung, welche alkalische Peptonlösung mit Kupfersulfat giebt, oder durch Circumpolarisation, wobei auf Grund übereinstimmender Versuche die specifische Drehung des reinen Fibrinpeptons $(\alpha)_D = -63.5^0$ angenommen wurde. Die bezüglichen Versuchsresultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Nummer des Versuchs	Thierspecies	Injicirte Peptonmenge g	Davon sind im Harn wiedergefunden g	pCt.
	Bei Injection in die Vene			
1	Kaninchen	0.318	0.267	84.0
2	-	0.636	0.520	82.0
			Im Mittel	83.0
	Bei subcutaner Injection			
3	Kaninchen	0.318	0.195	61.3
4	-	0.445	0.290	65.4
5	-	0.636	0.451	70.8
6	-	0.954	0.672	70.4
7	Hund	0.657	0.475	72.3
8	-	0.321	0.225	70.3
9	-	0.409	0.230	56.3
			Im Mittel	66.7

Schmidt-Mühlheim hatte bei seinen Versuchen (l. c.), bei welchen grössere Peptonmengen injicirt wurden, eine hochgradige Blutdrucksenkung mit völligem Stillstand der Harnsecretion beobachtet; so lange dieser Stillstand dauerte, konnte naturgemäss keine Ausscheidung der Peptone mit dem Harn statt haben; er hatte ferner in dem Harn seiner Versuchsthiere niemals Pepton angetroffen. Verfasser brachte nun Hunden grössere Peptonmengen durch die Venen bei, tödtete die Thiere durch Verbluten und bestimmte den Gehalt von Blut und Nieren zum Theil auch von anderen Organen an Pepton und fand in Uebereinstimmung mit Schmidt-Mühlheim, dass auch bei Stillstand der Harnsecretion das ins Blut gebrachte Pepton in demselben nach kurzer Frist (20—30 Minuten) nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dagegen wurden in den Nieren der Versuchsthiere noch 4—14 pCt. der injicirten Peptonmenge wiedergefunden. In zwei anderen Versuchen wurde der nach Wiedereintritt der Nierenthätigkeit entleerte Harn auf Pepton untersucht. Von 4.68 bezw. 3.16 g Pepton, dessen Lösung in die Cruralvene injicirt wurde, erschienen im Harn im Ganzen 32.2 bew. 21.1 pCt. wieder; es wird also nach Injection kleinerer Peptonmengen in das Blut relativ mehr Pepton im Harn wieder ausgeschieden, als nach Injection grösserer Mengen von Pepton. Nach Verfasser beruht diese Erscheinung darauf, dass bei der Harnsecretionsstockung, welche nach Injection grösserer Peptonmengen erfolgt, ein erheblicher Theil des Peptons nicht in die Niere, sondern nach anderer Seite austritt und unter Bedingungen gelangt,

welche ein Zurücktreten desselben ins Blut und damit in den Harn unmöglich machen oder doch sehr verlangsamen; das in der Niere angesammelte Pepton wird bei wieder eintretender Secretion mit dem Harn wieder ausgeschieden. Baumann.

Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls von Rob. Sachsse (*Chem. Centralbl.* 1881, 169—175 und 185—191). Alle Hypothesen über den Zusammenhang des Chlorophylls mit dem Ernährungsprocess der Pflanze haben sich bis jetzt als unzulänglich und namentlich der experimentellen Prüfung wenig zugänglich erwiesen. Der Verfasser machte daher die neue Annahme, dass das Chlorophyll das erste Produkt der Kohlensäurereduktion in der Pflanze sei, welches fortwährend in Fette und Kohlehydrate zerfällt und aufs neue wieder gebildet wird. Da er glaubte annehmen zu dürfen, dass dieser weitere Zerfall ebenfalls ein Reduktionsprocess sei, so liess er Natrium auf eine alkoholgesättigte Lösung von Chlorophyll in Benzin (aus Petroleum) einwirken. Diese Lösung war aus den frischen Blättern von Primula elatior und Allium ursinum durch Ausziehen derselben (nach dem Tödten in kochendem Wasser) mit Spiritus und endlich Benzin gewonnen worden. Nach Vereinigung beider Auszüge geht das Blattgrün vorzüglich in das Benzin, während die gelben Farbstoffe zumeist im Alkohol gelöst bleiben. Die so erhaltene Benzinlösung wurde mit Natrium behandelt, wodurch im Zeitraum von 8—14 Tagen ein voluminöser Niederschlag entsteht, während die Flüssigkeit immer mehr eine goldgelbe Farbe annimmt. Zuweilen bleibt sie grün, dann kann sie durch Einleiten von Kohlensäure von dem gelöst gebliebenen grünen Farbstoff befreit werden. Der entstandene dunkelgrüne Niederschlag ist in Alkohol mit den optischen Eigenschaften des Chlorophylls löslich. In Wasser ist er ebenfalls löslich, zeigt aber minder starke Fluorescenz. Durch Zusatz von Metallsalzen oder Säuren fällt aus der Lösung in Wasser ein Niederschlag, während ein kohlehydratartiger, doch wasserstoffreicherer Körper gelöst bleibt. Dieselbe Zersetzung findet schon durch Einleiten von Kohlensäure statt. Ausser dem niederfallenden grünen Farbstoff, Phyllocyanin, und dem kohlehydratartigen Körper werden durch Zersetzung der Lösung mittelst Salzsäure noch 2 Substanzen, welche den das Chlorophyll begleitenden gelben Farbstoffen ähneln, und ein Fett gebildet. Der Verfasser ist der Ansicht, dass hier wirklich eine Zersetzung und nicht die Trennung der Bestandtheile eines Gemenges vorliegt[1]). Das aus wässriger Lösung durch Salzsäure gefällte

[1]) Dem Leser erscheint es, als wenn mindestens für das Fett die Annahme grössere Wahrscheinlichkeit hat, dass dasselbe bereits den Blättern durch Benzin entzogen wurde. In letzteres musste vorhandenes Fett jedenfalls übergehen, durch das gebildete Natriumalkoholat konnte es verseift werden und in den durch Säure entstehenden Niederschlag musste die vorhandene Fettsäure übergehen.

Phyllocyanin löst sich ziemlich schwierig in Petroleumbenzin, lässt sich durch dieses daher, wiewohl unter bedeutendem Verlust, von Fett befreien und stellt nach so stattgehabter Reinigung eine dunkelgrüne, zu Pulver zerreibliche Masse dar, welche von Wasser schwer benetzt wird. Es lässt sich durch heissen Alkohol in einen darin leicht löslichen, einen darin unlöslichen und einen aus dem heiss bereiteten Auszug beim Erkalten niederfallenden Theil spalten. Der in Alkohol unlösliche Antheil enthielt 67.77 pCt. C, 8.26 pCt. H und 5.76 pCt. N, der beim Erkalten sich ausscheidende Theil 69.49 pCt. N, 7.08 pCt. H und 8.38 pCt. N, der gelöst bleibende Theil 69.39 pCt. C, 7.07 pCt. H und 7.14 pCt. N. Durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Phyllocyanin (welche Fraktion ist nicht gesagt) wurde Ammoniak, aus dem Mangansuperoxyd durch angesäuerten Alkohol auszuziehende Palmitinsäure und mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren, welche für ein Gemenge von Milchsäure und Essigsäure gehalten werden, gewonnen. Bromwasser verwandelt das Phyllocyanin in Ammoniak und gelbe, stickstofffreie Fettmassen. Hinsichtlich aller aus den Versuchsresultaten gezogenen Schlüsse muss auf das Original verwiesen werden, welches überhaupt kaum ein erschöpfendes Referat gestattet.

Mylius.

Analytische Chemie.

Ueber Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in der Luft von A. Dupré und H. W. Hake (*Chem. societ.* 1881, 93). In einer früheren Arbeit haben die Verfasser eine Methode angegeben, nach welcher kleine Quantitäten von Kohle und Kohlensäure mit Vortheil bestimmt werden können. Im Wesentlichen bestand das Verfahren darin, dass eine bekannte Quantität der kohlehaltigen Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wurde, das Kohlendioxyd in Barytwasser geleitet und das gebildete Baryumcarbonat in Baryumsulfat verwandelt wurde. Das grosse Gewicht des Endprodukts gestattet sehr genaue Wägungen. Die Methode schien geeignet zur Bestimmung der Kohlensäure neben dem Kohlenstoff der flüchtigen und der suspendirten organischen Substanz der Luft. Hierbei wurde folgendermassen verfahren: Die durch Wolle oder Asbest filtrirte Luft wurde durch Metall oder besser Glasröhren von dem Versuchsort in das Laboratorium geführt und trat dort durch ein T-Rohr einerseits direkt in die Pettenkofer'sche mit Barytwasser gefüllte Absorptionsröhre, andererseits wurde sie zuerst durch eine Porzellanröhre mit rothglühendem Kupferoxyd und hierauf erst in eine Absorptionsröhre geleitet. Jede Absorptionsröhre war mit einem Messapparat verbunden, in welchem

die durchgehende Luft auf einen Cubikzoll genau gemessen werden konnte und jeder Messapparat wiederum mit einer Flasche, welche continuirlich durch eine Wasserpumpe ausgepumpt wurde. Der Luftstrom konnte leicht so regulirt werden, dass durch jede Absorptionsröhre in gleichen Zeiten nahezu gleiche Luftmengen durchgingen. Die Geschwindigkeit war 2—3 Liter in der Stunde. Aus der einen Absorptionsröhre erhält man den Kohlensäuregehalt der Luft, aus der andern den Kohlensäuregehalt der Luft plus der Kohlensäure, welche von dem Kohlenstoff flüchtiger organischer Verbindungen stammt. In einer Tabelle sind die Resultate einer Anzahl von Versuchen zusammengestellt. Aus ihnen erhellt, dass in der Luft von London eine kleine aber nach der angeführten Methode bestimmbare Menge von Kohlenstoff in der Form von flüchtigen organischen Verbindungen vorhanden ist (in 10000 ccm 0.001—0.0023). Diese Resultate sind zunächst wichtig für physiologische und sanitäre Untersuchungen. Die Methode gestattet die genaue Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, in Kohlenminen etc. wie durch andere Versuche dargethan ist, ebenso der in der Luft suspendirten organischen Substanz, wenn die Luft durch eine mit Asbest und Kupferoxyd gefüllte Röhre filtrirt und die in der Röhre zurückbleibende organische Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wird. Diese Versuche haben die Verfasser jedoch noch nicht ausgeführt. Die von Boussingault (*Compt. rend.* 1, 87) und Verner (s. *Berz. Jahresber.* 1835, 22—46) gefundenen Zahlen sind nach den Versuchen der Verfasser zu hoch. Ebenso bedürfen die Pettenkofer'schen Zahlen (1863 Ueber die Respiration, *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 2, 1—70) einer Berichtigung. WIII.

Ueber die Bestimmung von Stickstoff durch Verbrennung einschliesslich der Nitroverbindungen von J. Ruffle (*Chem. societ.* 1874, 87). Der Verfasser empfiehlt folgende Modifikation der Will-Varrentrapp'schen Stickstoff-Bestimmung. Etwa 1—1.5 g der zu analysirenden Substanz werden mit 1.5 g einer Mischung von Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle in gleichen Theilen vermengt. 160 g Natriumhydrat werden in 160 Theilen heissem Wasser gelöst und in die heisse Lösung werden 56 g gepulvertes reines Calciumoxyd eingetragen. Dieser Natronkalk wird sorgfältig getrocknet und gepulvert. 21 g von krystallisirtem unterschwefligsauren Natron ($Na_2S_2O_3$) werden fein zerstossen und mit 18 g des Natronkalks innig gemischt. Etwa 5 g dieser Mischung werden in die Verbrennungsröhre gebracht, hierauf 30 g derselben, welche mit der Substanz innig zusammengerieben sind, und zuletzt der Rest der Mischung. Obenauf werden noch 18 g gewöhnlichen Natronkalkes geschichtet. Wenn man eine Röhre von 22 Zoll Länge und $\frac{5}{8}$ Zoll innerem Diameter anwendet, so bleibt nach dem Aufsetzen eines leichten Asbestpropfes noch ein freier Raum von 8 Zoll. In der Entfernung von 4 Zoll vom

Rande soll die erste Flamme angezündet und dann die Verbrennung in der gewöhnlichen Weise ausgeführt werden. Nach dieser Methode lassen sich auch Oxyde des Stickstoffs enthaltende Körper (Nitroprussidnatrium, Silbernitrat, Pikrinsäure, Salpeter) mit gutem Resultat analysiren. In etwas abgeänderter Weise muss bei der Analyse von künstlichem Dünger verfahren werden. Man erhält hier nach der beschriebenen Methode zu niedrige Zahlen offenbar, weil einzelne Theilchen des stickstoffhaltigen Körpers von dem beigemengten Calciumsulfat so eingehüllt sind, dass dadurch die direkte Berührung mit der Natronkalkmischung verhindert wird. Man vermeidet dies, wenn man, mit Rücksicht auf die Löslichkeit des Calciumsulfats in einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, in der Art verfährt, dass man etwas von der künstlichen Düngermasse mit demselben Gewicht von Krystallen von unterschwefligsaurem Natron gut zusammenreibt, ein Theil dieser Masse auf einem Uhrglas abwiegt und diese im Wasserbad einige Stunden erwärmt, dann wieder wiegt, um den Verlust zu bestimmen, pulvert und 3—4 g des Pulvers mit der oben angegebenen Mischung verbrennt. Zur Reinigung der Röhre nach dem Erkalten wird empfohlen, nach der Verbrennung in dieselbe einen glühenden Eisenstab einzuführen und nach dem Erkalten in die so gebildete Rinne heisses Wasser einzugiessen. WIII.

Ueber die Wirkung eines Kupferzinkelements auf Nitrate und die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser von M. W. Williams (*Chem. soc.* 1881, 110—111). Im Wesentlichen bereits enthalten in *diesen Berichten* XIV.

Ueber die Bestimmung der Albuminoïde in Heu und Rauhfutter von H. P. Armsby (*Amer. chem. Journ.* 2, 82). Bei Vergleichung der verschiedenen Methoden der Fällung der Eiweisskörper hat sich gezeigt, dass wenigstens bei der Analyse von Heu dieselben vollständig durch Kochen mit Wasser gefällt werden und dass diese Methode der Anwendung besonderer Fällungsmittel vorzuziehen ist. Für andere Futterstoffe scheint dies Verfahren nicht zweckmässig. WIII.

Nachweis von Salzsäure durch Schwefelsäure und saures chromsaures Kali von H. W. Wiley (*Amer. chem. Journ.* 2, 48).

Statt die Destillation in einer Retorte vorzunehmen hängt der Verfasser ein kleineres Becherglas, in welches er etwas Eis bringt in ein grösseres, in welchem die Reaktion vollzogen wird. Die Chlorchromsäure verdichtet sich am Boden des kleineren Becherglases und lässt sich hier mit Chlorbaryum in essigsaurer Lösung oder indem ein Tropfen mit concentrirter Schwefelsäure und einem Strychninkrystall in Berührung gebracht wird, nachweisen. Bromverbindungen stören die Reaktion nicht, während Jodide häufig hinderlich sind. WIII.

Ueber eine Modifikation von Böttgers Zuckerprobe von W. L. Dudley (*Amer. chem. Journ.* 2, 47). Das basische Wismuthnitrat wird in möglichst wenig reiner Salpetersäure gelöst, die gleiche Menge Essigsäure zugesetzt und auf das 8—10 fache verdünnt. Die auf Zucker zu prüfende Lösung wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und hierzu 1—2 Tropfen der Wismuthlösung gegeben. Hierauf wird kurze Zeit gekocht. Bei sehr kleinen Zuckermengen bildet sich der graue oder schwarze Niederschlag erst nach einiger Zeit. Etwa vorhandenes Eiweiss muss vor der Prüfung auf Zucker abgeschieden werden. Will.

Ein neues Reagens für Gallussäure von demselben (*Amer. chem. Journ.* 2, 48). Eine ammoniakalische Lösung von Ammonpikrat erzeugt in einer wässrigen Gallussäure-Lösung eine rothe Farbe, welche in wenig Sekunden in ein schönes Grün übergeht. Pyrogallussäure und Gerbsäure geben eine rothe Färbung, welche sich nicht weiter verändert. Will.

Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas durch Verbrennung in Sauerstoff von W. G. Mixter (*Amer. chem. Journ.* 2, 244). Eine etwa 10 Liter haltende, mit Sauerstoff gefüllte Flasche, welche so aufgestellt ist, dass sie gut gekühlt werden kann, ist mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht eine gekrümmte Röhre, in deren Biegung sich ein paar Tropfen Wasser befinden, welche als Sperrflüssigkeit dienen, durch die andre lässt sich eine mit einer Platinspitze versehene Röhre einsetzen, durch welche ein gemessenes Gasvolum, nachdem es entzündet ist, in die Flasche eingeführt wird. Bei guter Kühlung treten nur im Anfang einige Gasblasen durch die Sperrflüssigkeit aus. Wenn die Flamme dunkler brennt, als sie in Luft brennen würde, unterbricht man den Process, spült die Flasche mit destillirtem Wasser aus, setzt etwas Bromwasser zu und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Das Leuchtgas erfordert zur Verbrennung etwa das anderthalbfache Volum Sauerstoff. Will.

Synthese von Wasser als Vorlesungsexperiment von W. G. Mixter (*Amer. chem. Journ.* 2, 246). In einen grossen umgekehrten Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen einerseits ein gewöhnliches Knallgasgebläse, andrerseits eine mit kaltem Wasser umgebene Kühlröhre eingeführt, durch welche letztere das gebildete Wasser abfliesst. Der Apparat liefert in einer Minute 1 ccm Wasser. (Siehe auch *diese Berichte* II, 244; IX, 1627b; X, 180a; XII, 1122). Will.

Ueber die Bestimmung von Stickstoff von S. W. Johnson und E. H. Jenkins (*Amer. chem. Journ.* 1880, 27—34). Enthält die Beschreibung der volumetrischen Stickstoffbestimmung nach den bekannten Methoden. Mylius.

Die electrolytische Bestimmung des Cadmiums von Edg. F. Smith (*Amer. chem. Journ.* 1880, 41). Der Verfasser hat nach der bereits angegebenen Methode (*diese Berichte* XI, 2048) weitere Bestimmungen von Cadmium mit guten Resultaten ausgeführt. Er zieht jetzt eine Lösung des Sulfats der essigsauren Lösung vor. Kupfer und Cadmium lassen sich electrolytisch trennen, wenn man bei Gegenwart von freier Salpetersäure das Kupfer niederschlägt und das rückständige Cadmium entweder nach Umwandlung in Sulfat, oder in Cyanidlösung gewinnt. Die angeführten Beleganalysen zeigen befriedigende Resultate. Mylius.

Ueber die colorimetrische Bestimmung des Morphins im Opium mit Hülfe von Jodsäure von E. Mylius (*Pharm. Centrh.* 1881, 9, 97; 10, 105). Die zur Bestimmung des Morphins im Opium vorgeschlagenen gewichtsanalytischen Methoden, selbst die von Flückiger (*Pharm. Ztg.* 1879, 57) publicirte, leiden an dem Uebelstande, dass ihre Ausführung sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, während von den beiden Verfahren, welche auf der Reduktion der Jodsäure durch Morphin beruhen, die eine (Neubauer, *Zeitschr. f. anal. Chemie* XI, 331) nicht genügend bearbeitet ist, die andere (Stein, *Arch. Pharm.* 198, 150) sehr unzuverlässige Resultate liefert. Verfasser hat nun, nachdem er durch Vorversuche die geeignetsten Bedingungen ermittelt hatte, unter welchen das aus der Jodsäure durch Morphin in Freiheit gesetzte Jod mit quantitativem Resultate ausgeschüttelt werden kann, folgenden Weg zur colorimetrischen Bestimmung des Morphingehaltes im Opium angegeben.

0.5 g Opiumpulver werden mit etwa 10 g Wasser in einem 50 ccm Kölbchen gekocht, mit 3 g Bleiessig versetzt, zu 50 ccm mit kaltem Wasser aufgefüllt, nach dem Umschütteln und etwa nothwendigen Erkalten filtrirt und entweder das ganze Filtrat mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gefällt oder ein aliquoter Theil desselben mit der entsprechenden Menge Säure versetzt[1]). Hierauf wird abermals filtrirt. (Das Filtrat muss absolut klar sein.) Zum Vergleich mit der so gewonnenen Opiumflüssigkeit stellt man eine Lösung von 0.1 g Morphin mit 3 g verdünnter Schwefelsäure in 100 ccm Wasser her. Die Jodsäure verwendet man zweckmässig als eine Lösung im gleichen Gewicht Wasser. Je 10 ccm dieser beiden Lösungen — des Opiumauszuges und der reinen Morphinlösung — werden in zwei Röhren (16 cm Länge und 1.5 cm lichter Weite) gebracht, welche bis 20 ccm in $\frac{1}{5}$ ccm getheilt sind und welche man vorher mit je fünf Tropfen der concentrirten Jodsäurelösung (oder 8—10 kg Kaliumjodat und zwei Tropfen concentrirter, dem Opiumauszug zuzusetzender

[1]) Die geringe Menge Säure bringt keinen wesentlichen Fehler in die Zusammensetzung der schon gemessenen Flüssigkeit.

Schwefelsäure) und 5 ccm rektificirten Schwefelkohlenstoff beschickt hat. Man schüttelt mit aufgesetzten Korken beide Röhren gleichzeitig 2—3 Minuten lang heftig (bei Anwendung von Kaliumjodat 3—4 Minuten) und vergleicht nach dem Absetzen des Schwefelkohlenstoffs — am besten nach 10 Minuten — die Färbungen des Schwefelkohlenstoffs. Erweisen sich dieselben als gleich, so enthält das Opium 10 pCt. Morphin; sind sie dagegen verschieden, so setzt man zu der stärker gefärbten Schwefelkohlenstofflösung, nachdem man sich überzeugt hat, dass das Rohr noch genau 15 ccm Flüssigkeit enthält, so viel Schwefelkohlenstoff hinzu, bis die Färbungen gleich geworden sind. Der nunmehrige Stand der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit (man bedient sich dieser zum Ablesen) giebt das Volum des hinzugesetzten Schwefelkohlenstoffs an und man kann mit Hülfe des Ansatzes $5:5+y=10:x$ den Procentgehalt des Opiums an Morphin berechnen. (x = Procentgehalt des Opiums, y das Volum des hinzugesetzten Schwefelkohlenstoffs.)

Weniger genau wird das Resultat, wenn man zur Herstellung der Farbengleichheit in das die schwächere Färbung aufweisende Rohr in kleinen Mengen so lange von der reinen Morphinlösung hinzufügt, bis Farbengleichheit entsteht. Der Ansatz für die Berechnung ist alsdann $10:10+y=10:x$, wobei y die zugesetzte Morphinmenge angiebt. (Bei einem Gehalt des Opiums an Morphin unter 10 pCt. würde statt $10:x$ $x:10$ zu setzen sein.)

Verfasser hat sein Verfahren auf die Bestimmung des Morphins in den Opiumtinkturen und in Pulvern und Gemengen ausgedehnt und geprüft. Proskauer.

Die Praxis der Butteruntersuchung. Unter diesem Titel theilt G. Ambühl (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* 1881, 7; *Pharm. Centrh.* 18, 138—141) den Gang mit, welchen man bei der Butteruntersuchung einzuschlagen hat. Dieselbe hat die mikroskopische Prüfung, Bestimmung des Fettgehaltes und qualitative Prüfung des Rückstandes, Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° C., Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Fettsäuren und Reaktionen auf fremde Farbstoffe zu umfassen. Die Modifikationen, welche Verfasser bei den einzelnen Methoden in dieser Abhandlung angiebt, erstrecken sich:

1) Auf die Bestimmung des Butterfettes, wozu er einen dem Gerber'schen[1]) ähnlichen Aetherextraktionsapparat benutzt, bestehend aus einem weithalsigen Kölbchen, auf welchem ein nach oben verengter Trichter sitzt. In letzterem befindet sich ein mit Schreibsand fast angefülltes Filter, auf welches man die abgewogene Menge der zu untersuchenden Butter bringt. Zuerst wird der Trichter sammt der Butterprobe im Trockenschrank getrocknet, worauf derselbe auf

[1]) Diese Berichte IX, 656.

das mit Aether beschickte Kölbchen gesetzt wird. Die Extraktion, welche mit Rückflusskühler ausgeführt wird, dauert eine halbe Stunde.

Die Gesundheitscommission der Stadt St. Gallen fordert in frischer Butter einen Fettgehalt von mindestens 85 pCt.; gut ausgeknetete Butter ergiebt bei obiger Behandlung meistens 87—91 pCt. Butterfett.

2) Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° C. Dazu benutzt Verfasser die von Königs (*Corresp. d. Ver. anal. Chemiker* 1878, 3) angegebenen Wasserbäder mit nur unwesentlichen Veränderungen. Die Araeometer haben die Eintheilung von 0.855—0.870, d. h. 55—70 Buttergrade erhalten. Aechte Butter besitzt bei 100° das specifische Gewicht 0.867—0.868 (67—68 Buttergrade), Rindsfett 58.2, Schweinefett 60.6, Talg 59.5, Rüböl 60.6, Olivenöl 62.1, Kübelschmalz 62.0 Grade.

Gemenge aus Butter (85 Thle.) und Rindsfett (15 Thle.) 65.4 Grade,
- - - (70 -) - - (30 -) 64.3 Grade.

3) Bestimmung der flüchtigen Säuren nach Reichert[1]). Verfasser brauchte nach dieser Methode für 2.5 g ächte Butter im Mittel 14.67 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge (höchste Zahl 15.55, niedrigste 14.20 ccm); dagegen für Rindsfett 0.25, Schweinefett 0.20, Talg 0.25, Rüböl 0.15 ccm;

für Mischungen aus 85 Thln. Butter +15 Thln. Rindsfett 12.65 ccm (berechnet 12.61),

für Mischungen aus 70 Thln. Butter +30 Thln. Rindsfett 10.75 ccm $\frac{1}{10}$ Kali (berechnet 10.42).

Sogenannte österreichische Alpenbutter erforderte		9.95 ccm
Kübelschmalz	I	3.15 ccm
-	II	3.20 ccm
-	III	2.90 ccm
-	IV	2.60 ccm

Proskauer.

Im Anschluss an obige Mittheilung von Ambühl findet sich in der *Pharm. Centrh.* 18, 141 eine Notiz über eine empirische Prüfungsweise der Butter durch Bestimmung des Erstarrungspunktes der in Alkohol aufgelösten Butter von Münzel. 1.0 g reine ausgelassene Butter und 12.5 g absoluter Alkohol (spec. Gewicht 0.797) werden in ein passendes Reagirglas gewogen und darauf ein mit einer gutschliessenden Vorrichtung versehenes Thermometer bis fast auf den Boden des Cylinders gebracht. Das Ganze stellt man in ein Gefäss mit heissem Wasser, bis Lösung eingetreten ist, trocknet den Cylinder schnell ab und beobachtet die Temperatur bei der die Butter zu erstarren anfängt.

[1]) Diese Berichte XII, 129.

Reine, sogenannte Flössbutter erstarrt bei	34° C.
Reine Butter mit 10 pCt. Pferdefett erstarrt bei	37° -
- - - 20 - - - - - - - - - - - -	40° -
- - - 30 - - - - - - - - - - - -	44° -
Butter mit 10 pCt. Sebum tabulat. erstarrt bei	40° -
- - 20 - - - - - - - - - - - -	43° -
- - 30 - - - - - - - - - - - -	46° -
- - 10 - Adeps suillus erstarrt bei	38° -
- - 20 - - - - - - - - - - - -	41° -
- - 30 - - - - - - - - - - - -	43° -
Margarinbutter (aus Bornheim bei Frankfurt a. M.) erstarrt bei	56° -
Reine Butter mit 25 pCt. Margarinbutter erstarrt bei . . .	40° -
- - - 50 - - - - - - - - - - -	48° -

Die Versuche sind im geheitzten Zimmer von mittlerer Temperatur ausgeführt. Proskauer.

Ein neues Reagens auf Glycerin von C. Barbeche (*Repert. anal. Chem.* 1881, 110). Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass eine Carbolsäurelösung 1:4000, welche durch Eisenchlorid blau gefärbt ist durch eine geringe Menge Glycerin entfärbt wird und empfiehlt dies zur Nachweisung und Bestimmung des letztern. Wie die Bestimmung ausgeführt werden soll ist nicht gesagt. Zur Beurtheilung des Werthes der Methode mag hinzugefügt werden, dass, wenn auch in minderem Grade, Zuckerlösung dieselbe Wirkung ausübt, Gummilösung und Honig aber die Entfärbung schon in geringerer Menge bewirken als Glycerin. Die Zahl der Körper, welche sich ähnlich verhalten, dürfte sich beim Suchen noch vermehren, da ein einfacher Versuch lehrt, dass jene Entfärbung einem dem Eisen-Carbolsäureviolet wohl complementären Gelbbraun zuzuschreiben ist, welches entsteht, wenn man eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung (1:2000) mit Gummi, Zucker, Glycerin oder Honig versetzt. Mylius.

207. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Ernest Solvay in Brüssel. **Zersetzung von Chlorcalcium zur Darstellung von Chlorwasserstoff und Chlor** (Engl. P. 838 vom 25. Februar 1880). Ein Mischung von Chlorcalcium und Thon wird mittelst Wasserdampf bzw. Luft in einer Art Cupolofen zersetzt. Im unteren verengten Theil desselben, der von dem Feuer direkt bestrichen wird, sammelt sich das Material nach der Zersetzung. Hier tritt der Wasserdampf, bzw. die Luft ein, und eine vorherige Erhitzung derselben wird überflüssig. Das bei diesem Ver-

fahren gewonnene Kalksilicoaluminat giebt, mit einer geringen Menge Kalkpulver gemengt und damit gebrannt, einen guten Cement. Dazu ist nöthig, dass die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wurde (Engl. P. 840 v. 25. Februar 1880).

Ernest Solvay in Brüssel. Fabrikation von Chlorkalk (Engl. P. 839 vom 25. Februar 1880). Gelöschter Kalk wird in die Form kleiner Kugeln gebracht. Mit diesen wird ein Cylinder gefüllt, in welchen unten das Chlorgas eintritt. Letzteres wird vollständig absorbirt und der Chlorkalk wird in Stücken oder Kugeln erhalten.

Ernest Solvay in Brüssel. Fabrikation von Chlorwasserstoffsäure (Engl. P. 837 vom 25. Februar 1880). Die Erfindung beruht auf dem Umstande, dass eine concentrirte wässrige Lösung von Chlorcalcium das Wasser bei einer Temperatur zurückhält, bei welcher Salzsäuregas nicht absorbirt wird. Wenn Salzsäuregas mit Luft u. s. w. gemischt ist, so wird das Gemisch in conc. Chlorcalciumlösung geleitet. Luft entweicht, Chlorwasserstoff und Wasserdampf werden zurückgehalten. Bei dem folgenden Erhitzen der Lösung wird die gesammte Menge Chlorwasserstoff in trockenem Zustande entwickelt. War das Salzsäuregas nur mit Wasserdampf gemischt, so wird die Chlorcalciumlösung gleich auf die geeignete Temperatur erwärmt. Im Maasse als die Lösung sich verdünnt, wird frisches Chlorcalcium darin aufgelöst. Oder man lässt die Lösung in continuirlichem Strome dem Gasstrom entgegenrieseln. Aus wässriger Salzsäure lässt sich durch Auflösen von Chlorcalcium darin und Destillation trocknes Chlorwasserstoffgas gewinnen.

Victor Alder in Wien. Neuerungen in der Erzeugung von Cyaniden der Alkali- und Erdalkalimetalle mittelst Anwendung von Stickgas in geschlossenen Apparaten. (D. P. 12351 vom 11. März 1880.) Die Alkali- und Erdalkalimetalle werden in Cyanide übergeführt, 1) wenn man deren Oxyde, Hydrate oder Carbonate mit Kohle in einer nicht oxydirenden Atmosphäre, Stickgas, glüht, wobei ein Zusatz von fein vertheiltem Eisen, das als Uebertragungsmittel des Kohlenstoffs wirkt, vortheilhaft sein soll; 2) wenn man die Sulfate oder Sulfide der Alkalimetalle mit kohlensaurem Kalk und Kohle in Stickgas erhitzt; 3) wenn die Alkalisulfate oder Sulfide mit Kohle und einem den Schwefel bindenden Metall, wie Eisen, Zink, Kupfer, oder auch mit Aetzkalk oder mit einem Gemenge der Metalle und Kalk in Stickgas geglüht werden; 4) wenn die Sulfide der Erdalkalimetalle mit Kohlenwasserstoffen erhitzt und die entstandenen Oxyde oder Carbonate nach 1) behandelt werden.

Kohle oder Körper, welche nach dem Glühen poröse Kohle hinterlassen, werden mit den betreffenden Alkalilösungen getränkt, getrocknet und geglüht. Die Kohle kann auch noch mit einer Lösung von

Eisensulfat oder -Chlorür imprägnirt werden. Die unter 3) genannten Metalle können als solche in Pulverform oder als Oxyde zugesetzt werden. Das Glühen findet in dicht verschliessbaren Retorten statt, in welche Röhren zum Durchleiten von Stickgas münden. Das Stickgas wird aus atmosphärischer Luft gewonnen, indem diese durch ein System von Röhren geleitet wird, wo sie ihren Sauerstoff an Alkalisulfide, besonders Schwefelbaryum, abgiebt, mit dessen Lösung poröse Substanzen getränkt sind. Anstatt atmosphärischer Luft wird auch die Feuerluft aus der Esse, nach der Befreiung von Kohlensäure, schwefliger Säure u. s. w. durch Kalkhydrat, über die Stoffe geleitet. Wenn diese nicht mehr wirksam sind, können sie durch einfache Reduktion in einem Flammofen regenerirt werden. Das Stickgas wird in einem Gasbehälter angesammelt.

Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest in Paris. Neuerungen an Apparaten für die Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten. (D. P. 13429 vom 3. August 1880.) In diesem Apparat wird das Ammonik bei höchstens 80 bis 90° in luftverdünntem Raum abdestillirt, wobei fast kein Wasser mit übergeht. Das Destillat wird zum Vorwärmen des Ammoniakwassers benutzt. Rührvorrichtungen sind vermieden, indem die Dämpfe aus dem einen Kessel den Inhalt des anderen in wallende Bewegung bringen. Auch die warmen wässerigen Rückstände dienen dazu, in einem Gegenstromapparat das Ammoniakwasser auf 80 bis 90° zu erwärmen und theilweise zu destilliren. Ohne Zuhülfenahme der Illustration sind die Details der Apparate nicht wohl zu erläutern.

J. G. C. Dehaynin in Paris. Neuerungen in der Herstellung von Wassergas (D. P. 12264 vom 7. Januar 1880). Eine verticale Retorte, deren untere Seite einen Rost bildet, wird mit Coks gefüllt. Wenn der Inhalt weissglühend ist, wird der Luftzutritt abgeschlossen und der Wasserhahn geöffnet. Das Wasser ist in einem einer Hydraulik ähnlichen Rohr, in welches die Gase aus der Retorte eintreten, vorgewärmt. Es fliesst in eine Rinne, welche schraubenförmig den unteren heissesten Theil der Retorte umgiebt. Hier verdampft es rasch. Die Retorte ist nun so construirt, dass der Dampf keinen andern Ausweg hat, als durch den Rost in die glühende Kohle, wo er zersetzt wird.

Th. Richters in Breslau. Gewinnung von Blutlaugensalz, Ammoniak, Theer und Gas aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen (D. P. 13594 vom 18. September 1880). Stickstoffhaltige Abfälle jeder Art werden mit Potaschelösug getränkt und dann in einer Darre getrocknet, in welche Kohlensäure geleitet werden kann. Enthalten die Stoffe viel Sand, so wird dieser vor dem Trocknen durch Waschen mit Potaschelösung entfernt. Die getrockneten

Stoffe kommen dann in Retorten, in welchen man dieselben, ohne eine Schmelzung herbeizuführen, erhitzt. Ammoniak, Leuchtgas und Theer werde in bekannter Weise aufgefangen. Der Rückstand enthält Cyankalium, Kaliumcyanat, -sulfocyanat, -carbonat, Schwefelkalium, Kaliumhydrat und Kohle. Durch Auslaugen mit Wasser bei Gegenwart von Eisen oder Eisenoxydul wird das Cyankalium in Ferrocyankalium umgewandelt. Die von diesem Salz befreite eingedampfte Lauge, welche wesentlich Kaliumcarbonat und -hydroxid enthält, wird wieder zum Imprägniren stickstoffhaltiger Stoffe benutzt. Beim Darren wird durch Kohlensäureeinwirkung das kaustische Kali in Carbonat verwandelt.

C. F. Dehnicke in Pankow. Anstrichmasse. (D. P. 13684 vom 19. August 1880.) Die Masse soll Oelfarben ersetzen und ist zusammengesetzt aus 10 Theilen Cölner Leim, 100 Theilen Wasser, 2 Theilen Kaliumchromat, 15 Theilen Leinölfirniss, 15 Theilen Glycerin, 100 bis 130 Theilen Farbstoff.

Karl Drechsler in Dresden. Pulveriges Schmiermaterial für Axen, Wellen u. s. w. (D. P. 13683 vom 12. August 1880.) Graphitpulver wird mit Eiweiss oder albuminhaltigen Stoffen zusammengeknetet. Die Masse wird bis zur Coagulation des Eiweiss erwärmt, getrocknet und dann pulverisirt. Das Pulver wird einfach auf die Arbeitsflächen aufgestreut.

Simon Rössler in Troppau. Herstellung geruch- und farbfreier Alkoholarten und gleichzeitige Raffination und Regenerirung der dazu verwendeten Stoffe. (D. P. 13607 vom 15. August 1880.) Spiritus wird geruch-, fusel- und farblos gemacht, indem man denselben mit Kohlenwasserstoffen oder Fetten thierischen oder pflanzlichen Ursprungs mischt und dann über diesen destillirt. Zweckmässig wird zwischen Destillir- und Kühlapparat ein Behälter eingeschaltet, welcher die geschmolzenen Fettstoffe enthält. Nur die niedrig siedenden Alkohole gelangen in den Kühler. Bei der Raffination von Fuselöl wird der Fettstoff direkt in den Destillationsapparat gegeben. Die mit Fuselöl gesättigte Fettmasse wird regenirt. Umgekehrt kann man dies Verfahren zur Reinigung von Fetten anwenden. Das mit Fuselöl gemischte Fett wird längere Zeit erwärmt. Dabei scheiden sich die riechenden und färbenden Verunreinigungen als eine Schicht ab. Das Fuselöl wird abgezogen und durch Thierkohle und Destillation gereinigt. Das Fett wird durch Pressen oder Behandeln mit Wasserdampf von dem Fuselöl befreit. Die Filtrirkohle wird von anhaftendem Fett durch Waschen mit Fuselöl gereinigt.

Franz Schmidt und Haensch in Berlin. Keilcompensation an Polarisationsinstrumenten. (D. P. 11226 vom 17. März 1880.) Die Erfinder ersetzen die Quarzplatte, welche bei der Nulleinstellung die Drehung des Quarzkeilpaares im Soleil'schen Saccharimeter compensirt, ebenfalls durch ein Quarzkeilpaar, dem eine besondere Scala entspricht. Für jeden Theilpunkt der einen Scala kann man infolge dessen mittelst des anderen Quarzkeilpaares die Nulleinstellung herstellen.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Mai 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Berichtigungen:

Jahrgang XIV, No. 1, S. 49, nach Z. 14 v. o. schalte ein: „Bismuthpentoxyd im Mittel = 5.918 bei 15° C., spec. Vol. = 42“.
- - - - - 51, Z. 7 v. o. lies: „Joule“ statt Soule“.
- - - - - 52, Tabelle II, Z. 5 lies: „+ 2.7 Be“ statt „+ 2.7 Ce“.
- - - - - 54, Z. 16 v. u. lies: „SiO_2 = 23 und wird“ statt „SiO_2 = 23, wird“.
- - - - - 55, Z. 4 v. o. (Tabelle) lies: „Sc“ statt „Se“.
- - - - - 55, Z. 11 v. u. (Tabelle) lies: „Sc“ statt „Se“.
- - - - - 55, Z. 2 v. u. lies: „Li_2SO_4“ statt „Li_2SO_2“.
- - - - - 56, Z. 21 v. o. lies: „Dulong“ statt „Doulong“.
- - - - - 56, Z. 9 v. u. lies: „Sc“ statt „Se“.
- - - 6, - 739, Z. 11 v. o. lies: „Normalenwinkel“ statt „Normalwinkel“.
- - - - - 739, Z. 12 v. o. lies: „p : p“ statt „p : g“.
- - - - - 742, Z. 8 v. u. lies: „Diäthyloxaminsäureäther“ statt „Diäthylaminsäureäther“.
- - - - 743, Z. 2 v. u. lies: „dieser“ statt „diesen“.
- - - - - 744, Z. 17 v. o. lies: „Talk“ statt „Kalk“.
- - - - - 744, Z. 26 v. o. lies: „sich als ein“ statt „sich ein“.
- - - - - 744, Z. 1 v. u. lies: „Dr.“ statt „Fr“.
- - - - - 754, Z. 6 v. o. ist hinter „angesäuert“ das Wort „filtrirt“ einzuschalten.
- - - - - 783, Z. 12 v. u. lies: „X, 742“ statt „IX, 742“.
- - - - - 784, Z. 17 v. o. lies: „nur in 40“ statt „und in 40“.
- - - - - 785, Z. 27 v. o. lies: „vertheile, eine Annahme, durch welche gewisse Einwände gegen die gebräuchlichste Benzolformel beseitigt würden“.
- - - - - 880, Z. 11 v. o. lies: „schmolzen“ statt „schmolz“.
- - - - - 880, Z. 20 v. o. lies: „H_6“ statt „H_5“.
- - - - - 880, Z. 7 v. u. lies: „160“ statt „159“.
- - - - - 888, Z. 8 v. o. lies: „$C_5H_5N_4OCl$“ statt „$C_5H_5N_4Cl$“.

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

Sitzung vom 9. Mai 1881.

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

Der Vorsitzende theilt mit, dass die chemische Gesellschaft seit der letzten Zusammenkunft leider eines ihrer hervorragendsten älteren Mitglieder verloren habe, den Hrn. Prof. Dr. Rud. Böttger, welcher am 29. April in einem Alter von 75 Jahren gestorben sei.

Böttger wurde am 28. April 1806 zu Aschersleben geboren, widmete sich anfangs der Theologie, trat aber dann zu den Naturwissenschaften und zwar hauptsächlich zur Chemie über. Im Jahre 1835 wurde er von dem physikalischen Verein zu Frankfurt a/M. als Docent angestellt und ist in diesem Amte bis zu seinem Tode, also während 46 Jahren verblieben. Böttger war, wie allgemein bekannt, ein Chemiker von origineller Natur. Ohne jemals eine Waage anzuwenden, hat er eine Fülle der verschiedenartigsten, chemischen und theilweise auch physikalischen Arbeiten geliefert. Fast jedem Körper, den er in die Hand nahm, wusste er neue Eigenschaften, die allen früheren Beobachtern entgangen waren, zu entlocken oder dessen Darstellungsweisen zu verbessern. Will man Böttger mit irgend einem anderen Chemiker vergleichen, so kann das nur mit Schönbein geschehen, der bekanntlich ebenfalls nie die Waage benutzte, aber trotztem die interessantesten Entdeckungen zu machen verstand.

Böttger's wissenschaftliche Thätigkeit beginnt mit dem Jahre 1838, in welchem er unter dem Titel: „Beiträge zur Physik und Chemie" etwa 30 Mittheilungen veröffentlichte, von welchen diejenige über die Darstellung der Amalgame des Ammoniums, Eisens, Strontiums, Baryums u. s. w. mit Hülfe von Natriumamalgam eine der wichtigsten ist. Weitere Hefte dieser Beiträge erschienen 1841 und 1846, sie enthalten namentlich galvanoplastische Versuche und Vorschriften zur Herstellung von dünnen Metallüberzügen auf anderen Wegen, sowie eine Menge höchst instructiver Vorlesungsversuche u. s. w. Jedes Jahr bringt nun eine grosse Zahl von Mittheilungen aus den Gebieten der reinen, analytischen und technischen Chemie, welche Böttger in

verschiedenen Zeitschriften, so in dem von ihm herausgegebenen, polytechnischen Notizblatt, ferner den Jahresberichten des physikalischen Vereins zu Frankfurt, sowie theilweise auch in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht hat. Aus der Menge derselben möge hier besonders hervorgehoben werden die Entdeckung der explosiven Substanzen, welche beim Einleiten von Leuchtgas in ammoniakalische Kupferchlorür- oder Silberlösung entstehen, und die Berthelot später als Acetylenverbindungen erkannte. Man verdankt Böttger ferner vielfache Darstellungsmethoden von Präparaten, wie z. B. auch des Thalliums und Indiums, die Anwendung des Thalliumoxyduls als Reagens auf Ozon, eine Menge von Vorschriften zum Verplatiniren, Vergolden, Vernickeln, endlich zahlreiche Verfahrungsweisen zur Erkennung von Verfälschungen der Gewebe, Nahrungsmittel u. s. w.

Böttger war, wie seinen zahlreichen Freunden bekannt ist, eine höchst liebenswürdige, lebendige und anregende Natur. Allen Chemikern, welche die deutschen Naturforscherversammlungen besucht haben, wird der fröhliche Kreis in Erinnerung sein, den er um sich zu versammeln wusste. Sehr viel verdankt ihm Frankfurt, wo er während eines Zeitraumes von 45 Jahren den Mitgliedern der physikalischen Gesellschaft in Abendvorlesungen alle wichtigeren neuen Entdeckungen aus dem Gebiete der Chemie vorgeführt hat. Sicher wird sich in den dortigen Kreisen eine Feder finden, welche die Verdienste Böttger's in ausführlicheren Zügen schildert, als es an dieser Stelle möglich ist, und wir dürfen wohl hoffen, dass in unsere Berichte nicht nur eine eingehende Beschreibung seines Lebenslaufes, sondern auch sein Bildniss aufgenommen werde.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren, von den Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr Tiemann verliest hierauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Christian Böhringer, Mailand;
Johann Kuzel, Fünfhaus bei Wien;
José da Costa Azevedo, Lyon;
Otto Hermanns, New-York;
A. Loe, Göttingen;
Dr. Georg Friese, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Prof. Dr. N. Zuntz, Berlin, Invalidenstrasse 42 (durch E. Baumann und F. Tiemann);

Karl Leumann, Petit Quevilly près Rouen (durch G. A. Burkhardt und H. Schmid);

George S. Albright, Birmingham (durch H. E. Armstrong und W. A. Tilden);

Spencer B. Newbury, Berlin, Georgenstrasse 35 (durch S. Gabriel und P. Meyer);

Leo Elsbach, Berlin, Johannisstr. 22 (durch H. Römer und C. Liebermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Liefrung 2 und 3. Leipzig 1881. (Verf.)
27. Rudolf v. Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für das Jahr 1880. Fortgesetzt von Ferd. Fischer. Leipzig 1881. (Vom Redacteur.)
66. Polytechnisches Notizblatt 1881. No. 7, 8. (Vom Redacteur.)
85. Naturen. Et illustreret Maanedsskrift etc. 1881, 4. (Vom Redacteur.)
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 1881, No. 4. (Vom Redacteur.)
1149. Errera, Léo. Sur le magnétisme des corps en relation avec leur poids atomique. Bruxelles 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)
1150. Grimmer, H. Beobachtungen und Analysen aus dem Grossbetriebe. Sep.-Abdr. (Verf.)
1151. Hausamann, Oskar. Die Bestimmung unzersetzten Fettes in Fettsäuregemengen. Sep.-Abdr. (Verf.)
1152. Warder, R. B. Alkalimetry with phenolphtalein as indicator. Sep.-Abdr. (Verf.)
1153. Winkler, Clemens. Der „Brennstoff der Zukunft". Sep.-Abdr. (Verf.)

Vom American Institute of Mining Engineers:

1154. Proceedings of the annual meeting held in Philadelphia, February 1881.
1155. Blake, F. C. Note of the estimation of copper in speise.
1156. Chance, H. Martyn. The construction of geological cross-sections.
1157. Cloud, John W. Shocks on railway bridges. — Steel for bridges.
1158. Daniels, F. H. Gas producers using blast.
1159. Eustis, W. E. C. Note on a direct process for treating fine iron ores.
1160. Ford, S. A. Method for the estimation of manganese in spiegels, irons and steels. — The amount of manganese required to remove the oxygen from iron after it has been blown in a Bessemer converter.
1161. Frazer, Persifor. The Whopper lode, Gunnison county, Colorado.
1162. Heinrich, Oswald J. The industrial school for miners and mechanics at Drifton, Luzerne Co. Pa.
1163. Holley, A. L. On rail patterns.
1164. Mannes, Chas. F. A new bottom for Bessemer converters.
1165. Moll, P. H. Auriferous slate deposits in the southern mining region.
1166. Metcalf, William. Can the magnetism of iron and steel be used to determine their physical properties?

1167. Moses, Otto A. On the applicability of Edison's system of electric lighting to mines.
1168. Richards, Robert H. Notes on the assay spitzlutte.
1169. Rothwell, R. P. The gold-bearing mispickel veins of Marmora, Ontario, Canada.
1170. Shinn, William P. The advance in mining and metallurgical art, science and industry since 1875.
1171. Taylor, W. J. Ore-roasting furnace. — A fluxing gas producer for making heating gas.
1172. Thompson, Chas. O. Effect of sewage on iron. — On the action of common salt and other related crystalline salts in wire-drawing.

Der Schriftführer A. Pinner. Der Vorsitzende H. Landolt.

Vorstands-Sitzung vom 8. Mai 1881.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Das General-Register über die ersten zehn Jahrgänge der Berichte soll noch bis zum 1. Juli 1881 zu dem früher festgesetzten Abonnementspreise von 15 ℳ, später zum Preise von 20 ℳ pro Exemplar an die Mitglieder der Gesellschaft abgegeben werden.

2) Es wird beschlossen, Herrn Dr. C. Bischoff für die Bearbeitung des soeben erwähnten Werkes das früher in Aussicht gestellte höhere Honorar von 5000 ℳ zu zahlen.

3) Die in der Sitzung vom 16. Januar 1881 auf 500 ℳ festgesetzte jährliche Remuneration des Gehülfen des Schatzmeisters wird auf 600 ℳ erhöht; ausserdem soll der genannte Gehülfe für die durch den Vertrieb des General-Registers veranlassten Arbeiten eine einmalige ausserordentliche Gratification von 300 ℳ erhalten.

4) Die Beamten der Gesellschaft werden beauftragt, die Gesellschafts-Bibliothek, sowie die im Besitz der Gesellschaft befindlichen Exemplare früherer Jahrgänge der Berichte und des General-Registers gegen Feuersgefahr zu versichern.

5) Für das Register des Jahrgangs 1880 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie in den Vorjahren bewilligt.

6) Es wird beschlossen, die Berichte gegen die „Zeitschrift für Instrumentenkunde“ auszutauschen.

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

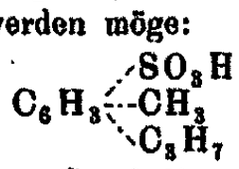
Mittheilungen.

208. Richard Meyer und Heinrich Boner: Oxydation der Isocymolsulfosäure durch Kaliumpermanganat.

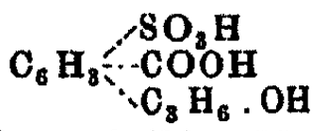
[Vorgetragen in der Sitzung vom 11. April durch Hrn. R. Meyer[1]).]

(Eingegangen am 6. Mai.)

Vor einiger Zeit machten Richard Meyer und Albert Baur[2]) Mittheilung über die Oxydation der Cymolsulfosäure mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Der Versuch hatte zur Bildung einer Oxypropylsulfobenzoësäure geführt, deren Beziehung zu dem Ausgangskörper durch die folgenden Formeln in Erinnerung gebracht werden möge:



Cymolsulfosäure



Oxypropylsulfobenzoësäure.

Wie man sieht, hatte die Oxydation ausser der Methylgruppe, ein Wasserstoffatom der Propylseitenkette betroffen und war somit ein neuer Fall direkter Hydroxylirung constatirt. Dieses Resultat war sehr überraschend; denn aus den bisherigen Beobachtungen schien hervorzugehen, dass der direkten Hydroxylirung nur tertiäre Wasserstoffatome fähig seien[3]). Die normale Propylgruppe aber, welche jetzt wohl mit Sicherheit in dem gewöhnlichen Cymol angenommen werden muss, enthält ein solches tertiäres Wasserstoffatom (resp. die Gruppe —CH<) nicht.

Um diesen Widerspruch zu lösen wurde bereits in der oben citirten Abhandlung die Vermuthung ausgesprochen, es möchte bei der Behandlung der Cymolsulfosäure mit Kaliumpermanganat der Oxydation eine molekulare Umlagerung vorangegangen sein, durch welche die Propylgruppe in Isopropyl verwandelt worden sei. Solche Umlagerungen sind in der That gerade in der Cymolreihe mehrfach beobachtet worden. Speciell bildet die Oxydation des Cymols (Normalpropyltoluol) zu Cuminsäure (Isopropylbenzoësäure) beim Durchgang durch

---

[1]) Die Abfassung des Manuscriptes wurde durch persönliche Behinderung verzögert.

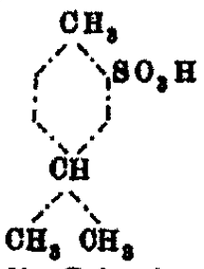
[2]) Diese Berichte XIII, 1495.

[3]) Eine kürzlich mitgetheilte Beobachtung von Spiegel (diese Berichte XIV, 235), aus welcher sich vielleicht ein Einwand gegen diese Regel herleiten liesse, ist inzwischen bereits von Rügheimer (ebend. 446) im Sinne der letzteren interpretirt worden.

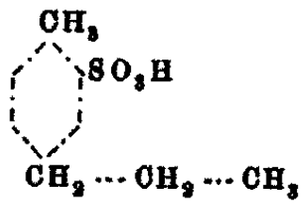
den thierischen Organismus[1]) eine sehr direkte Analogie zu unserer Beobachtung.

Es erschien nun aus mehrfachen Gründen von Wichtigkeit, die Berechtigung dieser Hypothese durch einen exacten Versuch zu prüfen. Eine Aussicht hierzu bot sich durch die folgende Erwägung.

Vor kurzem hat O. Jacobsen[2]) das Isocymol — Paraisopropyltoluol — synthetisch erhalten, und daraus zwei Sulfosäuren dargestellt, von denen die eine (von J. mit I bezeichnet) in grösserer Menge auftrat und besonders durch ein gut krystallisirendes Baryumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$, charakterisirt wurde. Jacobsen vermuthet, dass dieser Isocymolsulfosäure die Formel



zukommt, d. h. dass in ihr die Seitenketten analog gestellt sind, wie man es jetzt wenigstens mit Wahrscheinlichkeit für die gewöhnliche Cymolsulfosäure



annehmen darf.

War die Voraussetzung Jacobsens zutreffend, so erschien es wahrscheinlich, dass seine Isocymolsulfosäure I sich zur Controlirung der oben ausgesprochenen Ansicht verwenden lassen würde, denn es war dann zu erwarten, dass sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Oxypropylsulfobenzoësäure liefern würde, wie die Cymolsulfosäure.

Der Versuch hat diese Erwartung vollkommen bestätigt.

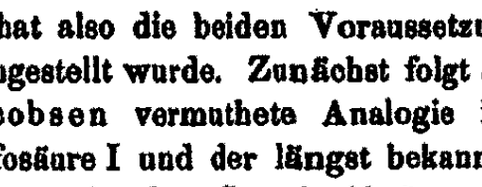
Die Vergleichung des zu erhaltenden Oxydationsproduktes mit dem der Cymolsulfobenzoësäure wurde noch besonders durch die sehr charakteristischen Eigenschaften des letzteren erleichtert. Dasselbe ist bereits früher kurz beschrieben worden. Seither haben wir es in grösserem Maassstabe dargestellt und erhielten so das Kaliumsalz in grossen, dicken rhombischen Tafeln. Dieselben sind durch die Güte des Herrn Prof. Groth in Strassburg krystallographisch bestimmt worden. Auch ihre chemische Zusammensetzung macht es nicht wahr-

---

[1]) Erst neuerdings (diese Berichte XII, 1512) wieder von O. Jacobsen bestätigt und eingehend studirt.

[2]) Diese Berichte XII, 429.

scheinlich, dass sie etwa mit einer anderen Verbindung verwechselt werden könnten, da sie im lufttrocknen Zustande die Formel

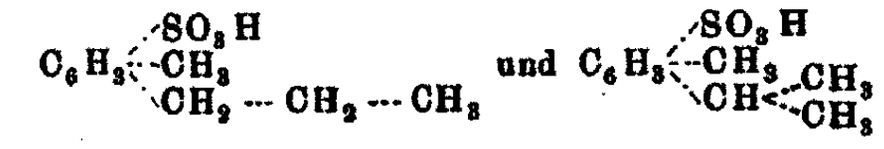


besitzen.

Wir haben nun das Isocymol nach der Methode von Jacobsen aus Parabromcumol, Jodmethyl und Natrium synthetisch dargestellt und fanden die Angaben seines Entdeckers durchaus bestätigt. Es wurde in die Sulfosäure und diese in das Baryumsalz übergeführt, welches ganz die von Jacobsen angegebenen Eigenschaften besass und dessen Analyse die Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ bestätigte. (Das gewöhnliche cymolsulfosaure Baryum enthält bekanntlich $3H_2O$.) Das Baryumsalz wurde in das Kaliumsalz verwandelt, und dieses ebenso wie früher das cymolsulfosaure Kalium, mit Kaliumpermanganat oxydirt.

Als Oxydationsprodukt wurden genau dieselben grossen rhombischen Tafeln erhalten wie aus dem cymolsulfosauren Kalium. Ihre Analyse ergab den gleichen Krystallwassergehalt und die gleiche Zusammensetzung des wasserfreien Salzes wie bei jenen, und an der Identität beider kann daher nicht gezweifelt werden.

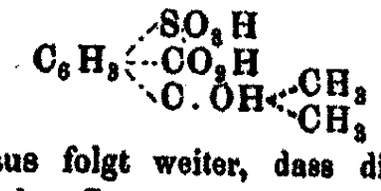
Der Versuch hat also die beiden Voraussetzungen bestätigt, auf Grund deren er angestellt wurde. Zunächst folgt aus ihm mit Gewissheit die von Jacobsen vermuthete Analogie in der Constitution seiner Isocymolsulfosäure I und der längst bekannten, wahrscheinlich dem Carvacrol entsprechenden Cymolsulfosäure. Weiter aber zeigt unsere Beobachtung, dass in der That bei der Oxydation aromatischer Verbindungen, welche die Seitenkette C_3H_7 enthalten, moleculare Umlagerungen der letzteren vorkommen können. Denn wenn zwei Körper



dasselbe Oxydationsprodukt geben, von dem mindestens behauptet werden kann, dass ihm die Formel



zukommt, so muss sicher in einem der beiden Fälle eine Umlagerung stattgefunden haben. Nach allen bisherigen Erfahrungen ist aber anzunehmen, dass die Constitution der Oxypropylsulfobenzoësäure der Formel



entspricht und hieraus folgt weiter, dass die Umlagerung bei der Oxydation der normalen Cymolsulfosäure stattfindet, nicht aber bei der der Isocymolsulfosäure.

Es liegt nun eine ziemlich beträchtliche Anzahl von Beobachtungen vor, aus denen hervorgeht, dass tertiäre Wasserstoffatome, und wie es scheint nur solche einer direkten Hydroxylirung durch Oxydation fähig sind. Der Grund für dieses besondere Verhalten des in der Gruppe —CH< enthaltenen Wasserstoffatoms liegt wohl ohne Zweifel in der isolirten Stellung, welche dasselbe einnimmt. Gewiss findet die direkte Hydroxylirung von Wasserstoffatomen zunächst auch bei der Oxydation von --- CH_2 --- und --- CH_3 Gruppen statt. Aber in diesem Falle scheint sich der Process immer auf mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig zu erstrecken, oder allgemein so zu verlaufen, dass mehrere Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom entstehen, welche dann nothwendig ganz oder theilweise in Form von Wasser abgespalten werden müssen. Eine solche gleichzeitige Hydroxylirung mehrerer Wasserstoffatome ist aber bei der Gruppe —CH< nicht möglich, und darum eben kann hier der Fall der direkten Hydroxylirung beobachtet werden.

Bildet sich z. B. bei einem Oxydationsprocesse die Gruppe $---CH(OH)_2$, so muss diese in $---CHO$ übergehen, und das Resultat ist ein Aldehyd; aus der Gruppe $---C(OH)_2---$ wird $---CO---$ und es entsteht ein Keton. Trifft aber die Hydroxylirung eine Methylgruppe, so scheint sie sich stets auf alle drei Wasserstoffatome zu erstrecken, und die Folge ist die Bildung einer Säure; aus $--- C(OH)_3$ wird $--- COOH$.

Uebrigens lässt sich deutlich ein Bestreben aller mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatome erkennen, sich bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln gleichzeitig zu hydroxyliren. Eine Ausnahme bildet nur die Entstehung der Aldehyde aus den primären Alkoholen, wobei die Gruppe $--- CH_2 . OH$ zunächst in $--- CH(OH)_2$ und dann weiter in $--- CHO$ übergeht. Aber gerade diese Ausnahme bekräftigt nur die Regel, insofern ja die Aldehyde vor allem durch die ausnehmende Leichtigkeit charakterisirt sind, mit welcher sie durch weitere Oxydation in die zugehörige Säure übergehen. Ihre Entstehung aus den primären Alkoholen ist sozusagen eine unvollendete Säurebildung, und diesen Ursprung spiegelt ihr chemisches Verhalten wieder.

Dasselbe gilt auch von der Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure; denn die letztere ist ja Säure und Aldehyd zugleich.

Eine Stütze für die hier ausgesprochene Auffassung hoffen wir noch zu gewinnen, indem wir gegenwärtig damit beschäftigt sind, die Methylomandelsäure, $C_6H_5.CH(OCH_3).COOH$, welche wir dargestellt haben, zu oxydiren, in der Hoffnung, dabei eine Säure $C_6H_5C(OH)(OCH_3).COOH$ zu erhalten.

Chur, den 4. Mai 1881.

---

209. J. Plöchl: Zur Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid.

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

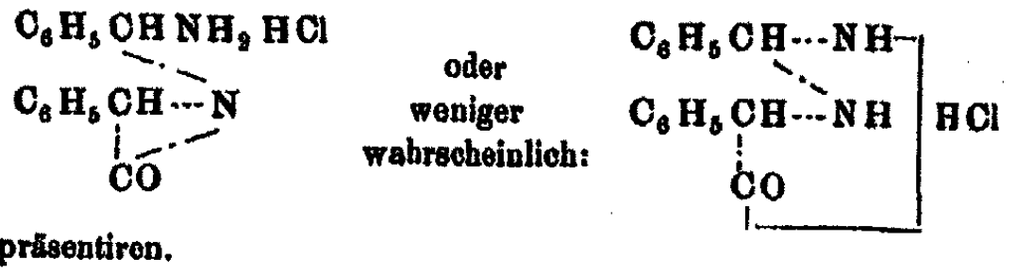
In meiner ersten Mittheilung[1]) über die Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid habe ich die Bedingungen angegeben, unter welchen man die Phenylamidoessigsäure auf bequeme Weise darstellen kann, und zugleich versprochen, später über die Entstehungsweise und die Zusammensetzung des Reinecke-Beilstein'schen Hydrocyanbenzids zu berichten. Bevor ich dazu übergehe, habe ich noch eines anderen Einwirkungsproduktes von Blausäure auf Hydrobenzamid zu erwähnen.

Lässt man zu einer ätherischen Lösung von Hydrobenzamid unter Erwärmen auf dem Wasserbade die zur Bildung des einseitigen Nitrils erforderliche Quantität Blausäure allmählig zufliessen und leitet in die abgekühlte Lösung Salzsäuregas, so fällt die salzsaure Verbindung des einseitigen Nitrils krystallinisch aus. Dieselbe ist begreiflicherweise sehr labil, da sie auf der einen Seite noch unverändertes Hydrobenzamid ist, welches mit Säuren bei Gegenwart von Wasserbestandtheilen bekanntlich in seine Componenten gespalten wird. Es tritt auch schon während des Einleitens von Salzsäure deutlich der Geruch nach Bittermandelöl auf, weil eben geringe Feuchtigkeitsmengen, die wohl schwer zu vermeiden sind, eine Zersetzung im angedeuteten Sinne ermöglichen.

Digerirt man nun diese schon mehr oder weniger angegriffene salzsaure Verbindung mit rauchender Salzsäure und kocht nach vorhergegangenem Verdünnen mit Wasser kurze Zeit, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung seideglänzende, nach beiden Enden zugespitzte Krystallnadeln aus, welche das salzsaure Salz eines eigenthümlichen Amidosäureanhydrids von der Zusammensetzung:

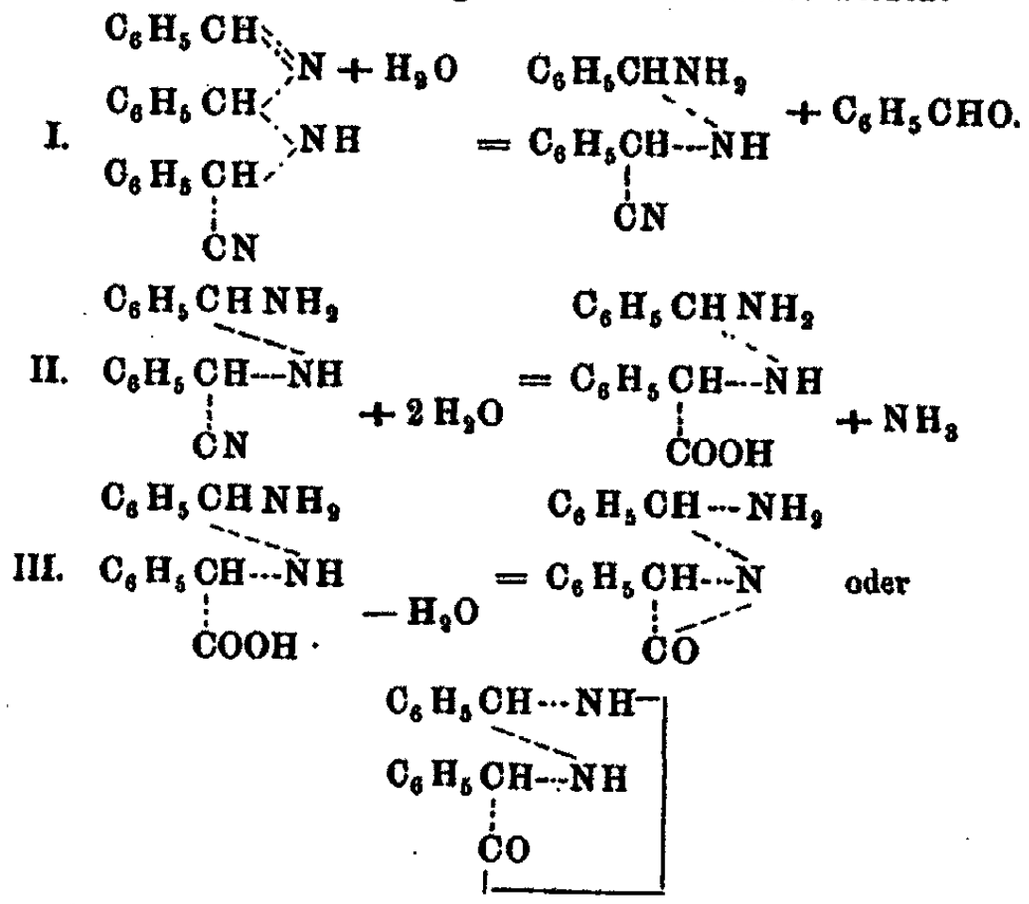
---

[1]) Diese Berichte XIII, 2118.



repräsentiren.

Die Bildung dieses Körpers resp. die Zersetzung des einseitigen Nitrils geht also in analoger Weise vor sich, wie die Umwandlung des Diimidodinitrils durch Wasserbestandtheile in Amidonitril und Benzaldehyd und kann in folgender Weise formulirt werden:



Ob die Anhydridbildung mit der NH_2- oder NH-Gruppe stattfindet, vermag ich nicht zu entscheiden; das letztere halte ich für wahrscheinlicher, weil das salzsaure Salz in wässriger Lösung beständig ist.

Das salzsaure Salz ist löslich in heissem Wasser und Alkohol und scheidet sich beim Erkalten aus diesen Lösungen in feinen Nadeln aus, die nach dem Trocknen wie Asbest aussehen, und sich durch die Analyse immer als die Anhydridverbindung ausweisen. Bei längerem Erhitzen auf 100° verliert es Salzsäure. Durch wässriges Ammoniak wird aus der Lösung des salzsauren Salzes des Anhydrids die Säure als solche abgeschieden; diese verliert schon über Schwefelsäure viel Wasser und geht beim Trocknen bei 100° vollständig in das Anhydrid über; sie reagirt deutlich sauer, löst sich ziemlich leicht in

Alkohol und krystallisirt daraus in zu Warzen vereinigten Nadeln, in Wasser ist sie kaum merklich löslich.

Während die Säure unter Abgabe von Wasser bei ungefähr 120° flüssig wird, schmilzt das Anhydrid glatt bei 164° C. und sublimirt dann bei weiterem Erhitzen ohne merkliche Zersetzung.

Ausser dem Monoimidonitril und dem Diimidodinitril ist als ein drittes Produkt der Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid das schon seit längerer Zeit bekannte Benzoylazotid von Laurent und Gerhardt oder das Hydrocyanbenzid von Reinecke und Beilstein angesehen worden. Laurent und Gerhardt[1]) erhielten bei der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von wässrigem Ammoniak auf rohes Bittermandelöl ausser Hydrobenzamid auch einen in Alkohol und Aether fast unlöslichen, indifferenten Körper, dem sie die Formel $C_{15}H_{19}N_3$ und den Namen Benzoylazotid gaben. Reinecke und Beilstein[2]) bekamen bei Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Blausäure mit und ohne Salzsäure auf Hydrobenzamid ausser Bittermandelöl und Ammoniak als einziges Reaktionsprodukt einen Körper, der in seinen Eigenschaften dem Benzoylazotid Laurent's am nächsten kommt und nach ihnen mit diesem vielleicht identisch ist, für den sie aber auf Grund der von ihnen durch die Analyse erhaltenen Zahlenwerthe die Formel $C_{28}H_{17}N_3$ und die Bezeichnung Hydrocyanbenzid annahmen.

Da es mir im Hinblick auf die leichte und glatte Addirbarkeit von einem resp. zwei Molekülen Blausäure zu einem Molekül Hydrobenzamid von vorneherein sehr unwahrscheinlich war, dass das Benzoylazotid resp. Hydrocyanbenzid als ein unmittelbares Einwirkungsprodukt von Blausäure auf Hydrobenzamid zu betrachten sei, so versuchte ich dasselbe auf Grund einiger früheren Beobachtungen aus dem in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Diimidodinitril darzustellen.

Reines Diimidodinitril, in absolutem Aether gelöst, zersetzt sich selbst nach wochenlangem Stehen nicht. Setzt man aber zu dieser ätherischen Lösung reines oder auch schwach angesäuertes Wasser, oder lässt man gleich bei Darstellung des Diimidodinitrils auf die ätherische Lösung von Hydrobenzamid wässerige Blausäure in wenig mehr als zureichender Quantität einwirken, so zeigen sich meist schon nach eintägigem Stehen dieser Lösungen am Boden des Kölbchens kleine, farblose Kryställchen, die sich von Tag zu Tag vermehren und die nichts anderes sind als das Benzoylazotid von Laurent und Gerhardt, das ohne Zweifel mit dem Hydrocyanbenzid Reinecke-Beilstein's identisch ist. Man erhält auf diese Weise aus je 10 g Hydrobenzamid immer ungefähr je 1—2 g von diesem Körper in ganz reinem Zustande.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 28, 265. [2]) Ibid. 186, 178.

Da nun aber das Diimidodinitril sich mit wässrigen Säuren, wie bereits früher mitgetheilt, in zwei Moleküle Amidonitril und ein Molekül Benzaldehyd zerlegt, so war zunächst zu untersuchen, ob eine gleiche Zersetzung des Diimidodinitrils auch unter den eben angeführten Umständen eingetreten war. In diesem Falle konnte die Bildung des Benzoylazotids nur einem secundären Process zwischen den aus dem Diimidodinitril hervorgegangenen Zersetzungsprodukten (Amidonitril und Benzaldehyd) zugeschrieben werden.

Man kann nun in der That der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit ganz verdünnter Salzsäure erhebliche Mengen Amidonitril entziehen, während noch unverändertes Diimidodinitril aus der vom Amidonitril befreiten Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas gefällt wird.

Hätten Reinecke und Beilstein die vom sogenannten Hydrocyanbenzid getrennte alkoholische Lösung mit Salzsäure behandelt, so hätten auch sie bedeutende Mengen Amidonitril resp. Amidosäure erhalten müssen, und so ihr gewünschtes Ziel, zum Analogon des Alanins zu gelangen, erreicht.

Nach diesen Thatsachen scheint es mir unzweifelhaft, dass die Bildungsweise dieses Körpers durch zwei aufeinanderfolgende chemische Processe vor sich geht, die sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken lassen:

I. $$\begin{matrix} C_6H_5CH\langle \\ C_6H_5CH\langle \\ C_6H_5CH\langle \end{matrix} \begin{matrix} CN \\ NH \\ NH \\ CN \end{matrix} + H_2O = 2\left(\begin{matrix} C_6H_5CHNH_2 \\ \vdots \\ CN \end{matrix}\right) + C_6H_5CHO.$$

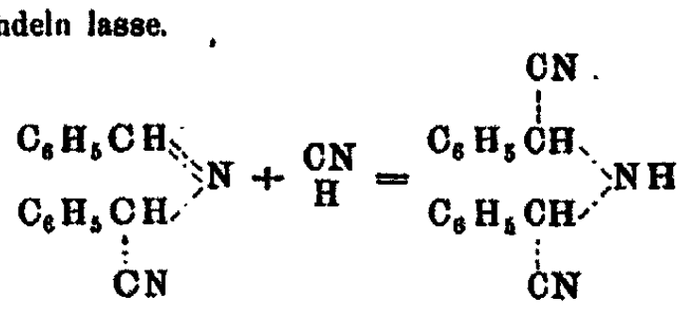
II. $$\begin{matrix} C_6H_5CHNH_2 \\ \vdots \\ CN \end{matrix} + C_6H_5CHO = \begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_6H_5CH \\ \vdots \\ CN \end{matrix} \rangle N + H_2O.$$

Wenn nun diesem Körper, dessen Analysen auch genau mit der von Laurent und Gerhardt aufgestellten Formel $C_{15}H_{12}N_2$ stimmen, vorstehende Constitution zukommt, so war zu vermuthen, dass man ihn direkt aus dem Amidonitril und Benzaldehyd erhalten und dass er durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd und Phenylamidoessigsäure gespalten werden könne:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_6H_5CH \\ | \\ CN \end{matrix} \rangle N + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5CHNH_2 \\ \vdots \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5CHO \\ NH_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

Diessbezügliche Versuche bestätigten beide Vermuthungen. Es wurde sowohl aus nach Tiemann[1]) aus Benzylidencyanhydrin dargestelltem Amidonitril und Benzaldehyd das Benzoylazotid erhalten, als auch dieser Körper durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure vollständig in Benzaldehyd und Phenylamidoessigsäure zerlegt. Diesen Resultaten zufolge ist es auch erklärlich, wie Laurent und Gerhardt zu ihrem Benzoylazotid gelangt sind. Sie liessen auf rohes Bittermandelöl, das immer Cyanhydrin enthält, Ammoniak einwirken, wodurch letzteres ins Amidonitril verwandelt wurde, welches dann mit noch vorhandenem Aldehyd sich zu combiniren Gelegenheit hatte.

Aber man hätte auch erwarten sollen, dass sich der Körper, dem ich den Namen Benzoylazotid[2]), welcher ihm von seinen Entdeckern gegeben wurde, lassen will, durch Aufnahme von Blausäure in Imidonitril verwandeln lasse.



Meine Versuche, Blausäure zu dem Körper zu addiren, blieben bis jetzt erfolglos, und es gelang mir auch nicht, das Imidonitril aus dem Amidonitril zu erhalten. Das freie Amidonitril erleidet zwar allmählig Zersetzung, es giebt dabei jedoch nicht nur Ammoniak, sondern auch Blausäure ab, so dass die entstehenden Körper mehr dem Laurent-Gerhardt'schen Azotid entsprechen, als den in der Fettgruppe beobachteten Imidonitril und Hydrocyanaldin, wie sie Erlenmeyer[3]) und Passavant aus dem Amidopropionitril durch successiven Austritt von Ammoniak erhalten haben. Die diesen Anhydramiden entsprechenden Verbindungen scheinen in der aromatischen Gruppe nicht existenzfähig zu sein oder wenigstens sehr leicht einseitig Blausäure abzugeben.

Die Untersuchung der Einwirkung von Blausäure auf andere Hydramide wird fortgesetzt.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 29. April 1881.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 388.

[2]) Er ist jedenfalls der Kürze halber den rationellen Bezeichnungen Benzylidenamidophenylacetonitril oder Benzylidenamido-α-Toluylsäurenitril u. dgl. vorzuziehen.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 200, 120.

210. M. Nencki: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem letztausgegebenen Hefte dieser Berichte finde ich eine Mittheilung von Hrn. Albert R. Leeds „Ueber die Einwirkung von Ozon, nascirendem Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd auf Benzol“ die ich in zwei Punkten berichtigen will.

Hr. Leeds findet, dass durch Einwirkung von Ozon auf Benzol kein Phenol entsteht. Offenbar waren ihm meine hierüber gemeinschaftlich mit Giacosa publicirten Untersuchungen [1]) unbekannt. Wenn Hr. Leeds unsere Versuche wiederholt, so wird er sich überzeugen, dass bei der von uns getroffenen Versuchsanordnung durch Einwirkung von Ozon auf Benzol in geringen Mengen Phenol entsteht.

Sodann sagt Hr. Leeds, dass ausser der von Hoppe-Seyler beschriebenen Bildung durch Palladiumwasserstoff und der von ihm beobachteten durch Wasserstoffsuperoxyd, bisher, so weit es ihm bekannt, Phenol nur auf indirektem Wege aus Benzol erhalten wurde. Demgegenüber will ich bemerken, dass ich in meiner Abhandlung „Zur Geschichte der Oxydation im Thierkörper“ [2]) die Beobachtungen Radziszewski's mittheilte, dass Benzol, mit Natriumhydroxyd und Luft geschüttelt, zu Phenol oxydirt wird und unter den gleichen Bedingungen Toluol und Aethylbenzol Benzoësäure, Mesitylen Mesitylensäure und Cymol Cuminsäure geben.

Bern, im April 1881.

---

211. Oscar Löw: Freies Fluor im Flussspath von Wölsendorf.

(Eingegangen am 6. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl die Natur der stark riechenden Substanz im violettschwarzen Flussspath von Wölsendorf schon öftere Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, hat die Frage doch bis heute noch nicht eine befriedigende Lösung gefunden. Schafhäutl nahm einen Gehalt von unterchlorigsaurem Kalk, Schrötter [3]) Ozon, Schönbein [4]) Antozon an. Letzterer suchte die Anwesenheit des Antozons dadurch zu erklären, dass eine Oxydation organischer Materie in den den

---

[1]) Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiol. Chemie 4, 339 und referirt in diesen Berichten Jahrgang 1880, S. 2001.

[2]) Journal für prakt. Chemie, N. F., 28, 96.

[3]) Chem. Centralbl. 1860.

[4]) Jahresb. 1868.

Flussspath absetzenden Wässern stattgefunden habe und dass das bei Oxydationen stets gebildete Wasserstoffsuperoxyd in Antozon verwandelt und im Flussspath eingeschlossen worden sei. Allein abgesehen davon, dass die Existenz des Antozons heutzutage von Niemandem mehr aufrecht erhalten wird, liesse sich hiergegen vor Allem geltend machen, dass dann der Geruch unmöglich nur auf ein einziges Mineral beschränkt sein könne.

Als ich kürzlich die Flussspathgänge bei Wölsendorf besuchte und den aufs evidenteste an Chlorgas erinnernden Geruch beim Zerschlagen des Minerals wahrnahm, gelangte ich zur Ueberzeugung, dass hier freies Fluor vorliege, welches seine Entstehung der Dissociation einer geringen Menge eines beigemengten fremden Fluorids verdanke.

Wenn wir die von Schrötter (l. c.) gemachten Beobachtungen in Erwägung ziehen, so muss es auffallen, dass dieser Forscher noch auf seiner Hypothese, dass hier Ozon vorliege, beharren konnte, nachdem er selbst gefunden, dass eine Temperatur von 310° den Geruch nicht zerstörte. Schrötter zeigte weiter, dass der Geruch beim Zusammenreiben des Minerals mit Kalilösung sich bedeutend verändere, dass, mit Schwefel verrieben, ein Geruch nach Chlorschwefel entstehe, dass ferner jener riechende Stoff Chlor aus Chlornatrium, Jod aus Jodkalium ausscheide[1]). — Alle diese Beobachtungen kann ich bestätigen und hinzufügen, dass beim Verreiben des Minerals mit verdünntem Kali eine Lösung erhalten wird, welche wie Hypochlorit Indigolösung fast momentan entfärbt.

Um die oben angedeutete Hypothese zu prüfen, zerrieb ich circa 1 kg des Minerals in kleineren Portionen unter Befeuchtung mit ammoniakhaltigem Wasser und benutzte Filtrat und Waschwasser so lange, als es alkalisch reagirte, stets wieder beim Verreiben der folgenden Portion. Das letzte Filtrat wurde mit etwas Natriumcarbonat versetzt, eingedampft, der Rückstand in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und, mit einer Glasschale bedeckt, längere Zeit einer Temperatur von 40—50° ausgesetzt. Das Resultat war eine sehr bedeutende Corrosion des Glases und damit war meine Ansicht bewiesen.

Ueberdies wurden noch mehrere Controlversuche in der eben beschriebenen Weise sowohl mit nicht riechendem Flussspath als solchem riechenden, der bereits einmal mit Ammoniak behandelt war, angestellt, da der Flussspath in Wasser nicht ganz unlöslich ist und in der That wurde auch hier eine Reaktion erhalten. Dieselbe war aber so ausser-

---

[1]) Wie Wyroubоff (Jahresb. 1866) den Geruch des Flussspathes einem Kohlenwasserstoff zuschreiben konnte, bleibt, besonders angesichts dieser Reaktionen ganz unbegreiflich.

ordentlich schwach, dass hieraus kein ernstlicher Einwurf abgeleitet werden kann.

Die nächste Frage war nach der Natur des Fluorids, aus welchem das freie Fluor stammte. Da die dunkle Flusspathvarietät von strahlig-krystallinischer Beschaffenheit, wie sie bei Wölsendorf vorkommt, Cer enthält, so dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das Cerfluorid die gesuchte Substanz ist. In Verbindung mit Fluorcalcium mag es bei niederer Temperatur abgeschieden worden sein und später mit der allmähligen Erhöhung der Temperatur der Umgebung eine Dissociation in Fluorür und Fluor erfahren haben, ähnlich wie das Mangantetrachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur dissociirt.

München, den 4. Mai 1881.

---

212. P. Jannasch und C. Stünkel: Mittheilung über das Zusammenkrystallisiren von α- und β-Dinitroparaxylol.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Reihe von Krystallisationsversuchen mit einem Gemisch von α- und β-Dinitroparaxylol in verschiedenen Lösungsmitteln, die den Zweck hatten, zu einer rasch zum Ziele führenden Trennungsmethode der bei der Behandlung von Paraxylol mit kalter rauchender Salpetersäure entstehenden zwei Isomeren zu gelangen, machten wir die auffallende Beobachtung, dass die Mutterlaugen von Eisessiglösungen neben grossen monoklinen Tafeln der bei 93 C. schmelzenden Verbindung prachtvolle, völlig klare, lebhaft glänzende und eigenartig dachförmig zugespitzte Prismen von bernsteingelber Farbe absetzten; dieselben konnten bequem durch mechanisches Auslesen von den Tafelkrystallen getrennt werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 98° bis 99° C. und stieg nach einmaliger Umkrystallisation aus Eisessig auf 99° bis 99.5° C.; letzteren Schmelzpunkt behielt die Substanz selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren, und bei derselben Temperatur schmolzen die sämmtlichen aus den Mutterlaugen gewonnenen, gleich gut ausgebildeten Krystalle.

Da also durch die Operation des Umkrystallisirens die vorliegende Verbindung weder in ihren physikalischen Eigenschaften, noch in ihrem chemischen Verhalten irgendwelche Veränderungen erlitt, waren wir vollkommen zu dem Schluss berechtigt, hier ein neues Nitroderivat des Paraxylols, entweder die dritte noch fehlende Dinitroverbindung, oder in letzter Möglichkeit ein trinitrirtes Produkt unter Händen zu haben. Die von den Krystallen ausgeführte Analyse, eine volumetrische

Stickstoffbestimmung und eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, bestärkte uns hinreichend sicher in der ersteren Ansicht, wie folgende Zahlen beweisen:

0.2346 g Substanz gaben = 0.4229 g CO_2 = 0.11533636 g C und 0.0922 g H_2O = 0.0102444 g H, entsprechend 49.16 pCt. und 4.37 pCt. H; berechnet auf $C_8H_8[NO_2]_2$ = 48.98 pCt. C u. 4.08 pCt. H; ferner gaben 0.2618 Substanz bei einer Barometerhöhe von 737 mm und einer Temperatur von 16° C = 33.5 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0378550 g N = 14.45 pCt.; berechnet auf Dinitroparaxylol = 14.28 pCt.; und hätte uns nicht das Verlangen zu sehen, in welcher Form das vermeintliche dritte Isomere aus alkoholischer Lösung krystallisire, veranlasst, unsere schönen Prismen aus letzterem Lösungsmittel umzukrystallisiren, so würde uns höchst wahrscheinlich die wahre Natur unserer Verbindung noch längere Zeit verborgen geblieben sein. So aber geschah dieser Versuch im Interesse des Herrn Prof. Klein, in dessen mineralogischem Institut die Krystalle von einem seiner Schüler, Herrn Barner, optisch und krystallographisch bestimmt wurden [1]).

Zu unserer nicht geringen Verwunderung krystallisirten nun auf einmal aus der alkoholischen Lösung lange, dünne, bei 123.5° C schmelzende Nadeln heraus; diesen folgte nach weiterer Concentration der Flüssigkeit eine unregelmässig schmelzende, unansehnlichere Krystallisation, während endlich die letzten Mutterlaugen im Wesentlichen die charakteristischen, dem monoklinen System angehörigen Tafeln [2]) des isomeren, bei 93° C. schmelzenden Dinitro-*p*-xylols lieferten. Dieser Versuch bewies also endgültig und zweifellos, dass die vorliegende Verbindung, welche in jeder Hinsicht mit dem vollkommensten Charakter eines homogenen, einheitlichen Individuums begabt erschien, aus einer wirklichen Vereinigung zweier Isomeren hervorgegangen war.

Um auch annähernd die Gewichtsverhältnisse zu erfahren, in denen die beiden Dinitro-*p*-xylole miteinander zusammentraten, lösten wir 0.2 g bei 99.5° C schmelzender Krystalle, welche von bereits ganz reinem, aber versuchsweise noch viermal umkrystallisirten Ausgange-

---

[1]) Anmerkung. Wir haben hier nur der Vollständigkeit wegen anzugeben, dass nach den ausgeführten Messungen die Krystalle rhombisch sind und sphenoidische Hemiedrie aufweisen (Prismen mit einem Sphenoid). Die ausführlicheren Angaben über die krystallographischen Messungen und optischen Untersuchungen werden demnächst von Hrn. Barner in einer besonderen Abhandlung zur Veröffentlichung gelangen.

[2]) Von Des Cloizeaux gemessen: Jahresbericht d. Chem. 1870, 585.

material herstammten, in Alkohol und wogen die sich zuerst ausscheidenden, langen, bei 124° C. schmelzenden Nadeln; die Menge derselben belief sich auf 0.08 g; eine darauf folgende, aus kürzeren Nadeln bestehende Krystallisation von unregelmässigem Schmelzpunkt (90° bis 105° C.), die demnach als ein Gemisch beider Isomeren zu betrachten ist, betrug eine Kleinigkeit unter 0.05 g; aus der letzten eingetrockneten Mutterlauge resultirten schliesslich 0.03 g gut ausgebildeter, monokliner Tafeln, welche genau bei 94° C. schmelzen. — Wenn diese Zahlen auch nicht genügen, die Mengenverhältnisse der Isomeren in der fraglichen Verbindung quantitativ genau festzustellen, so beweisen sie doch immerhin klar genug, dass es nicht blos Spuren, resp. sehr geringe Mengen von Beimischungen isomerer Körper sind, welche die beschriebenen, sehr merkwürdigen und beachtenswerthen Erscheinungen hervorrufen. Die specielle Frage dagegen, ob der Entstehung solcher losen Doppelverbindungen überhaupt ein festes oder einige feste Verhältnisse zu Grunde liegen, was doch zu vermuthen ist, oder ob die Vereinigung nach einer Seite hin stetig wachsender Mengen von Isomeren, was minder annehmbar erscheint, das Auftreten bestimmter Krystallindividuen unter geeigneten Umständen bedingt, diese Frage wird erst nach Durchführung besonderer und zahlreicher Versuchsreihen zu entscheiden sein.

Vorläufig lag es nur in unserm Interesse, das Verhalten äquivalenter Mengen der isomeren Dinitro-*p*-xylole in Eisessiglösung zu einander kennen zu lernen. Zu diesem Zweck überliessen wir gleiche, genau abgewogene Mengen der beiden Isomeren (von jeder 0.5 g) der Krystallisation in Eisessiglösung. Aus dieser zunächst verhältnissmässig sehr verdünnt gewonnenen Lösung schieden sich einige wenige, aus langen Prismen bestehende, bei 123° schmelzende Aggregate ab, die sorgsam gesammelt und gewogen wurden; ihre Menge betrug nicht ganz 0.2 g, von da ab lieferte die Lösung nach einer geringen Concentration, oder nach längerem Stehen in der Kälte, nur prachtvolle Krystallisationen unserer gewünschten sphenoidischen Prismen, ausnahmslos bestehend in isolirten, klaren, und in krystallographischer Beziehung meist vollendet ausgebildeten Exemplaren. Wir haben so hintereinander vier Krystallisationen gesammelt, deren Schmelzpunkt constant bei 99.5° C. lag. Die allerletzten Mutterlaugen liessen wir unter einer Glocke über festem Aetznatron sich vollständig verflüchtigen, und war es sehr charakteristisch zu sehen, wie den trocknen, krystallkrustenfreien Boden[1]) des Gefässes nur vereinzelte, immer noch verhältnissmässig sehr gut ausgebildete, dachförmig zugespitzte

[1]) Auch die Wandungen des Becherglases zeigten nur Spuren anhaftender Krystallhäutchen.

und bei 98° bis 99° C. schmelzende Krystalle bedeckten, mit alleiniger Ausnahme eines isolirten tafelförmigen Krystalles, der bei 93° schmolz. Von den grossen monoklinen Tafelkrystallen der in Eisessig leichter löslichen, bei 93° C. schmelzenden Isomeren war sonst keine Spur mehr vorhanden und aufzufinden, und die letztere Beobachtung berechtigt uns besonders, die erhaltene Verbindung thatsächlich aus äquivalenten Mengen der Isomeren constituirt zu betrachten. Obige durch einfache Mischung dargestellten Krystalle hat Herr Barner ebenfalls gemessen; sie zeigten von den früheren insofern eine kleine Verschiedenheit, als das gleiche Prisma ein vorwaltendes Sphenoid aufwies; das andre Sphenoid hingegen war zwar vollständig vorhanden, aber in kleinerer Ausbildung. Ausserdem wurde bei diesen Krystallen ein zugehöriges Brachydoma beobachtet. Beim wiederholten Umkrystallisiren dieser Krystalle traten mitunter neben der charakteristischen Hauptkrystallisation vereinzelte längere, an den Endflächen rechtwinklig abgestumpfte, prismatische Formen auf, deren Schmelzpunkt bei 123° C. lag; ihre Menge fiel aber gegenüber der Gesammtkrystallisation kaum ins Gewicht, die Mutterlaugen lieferten stets nur die zwischen 99° und 100° C. schmelzenden Individuen und zwar in Folge der Leichtlöslichkeit der Verbindung in Eisessig durchschnittlich auch die Hauptmenge. Bei den Umkrystallisationsversuchen mit den auf dem zuerst beschriebenen Wege gewonnenen Krystallen haben wir die Ausscheidung bei 124° C. schmelzender Verbindung niemals beobachtet, nur ein allmälig häufiger werdendes Auftreten längerer und weniger spitz, sondern mehr rechtwinklig begrenzter, indessen stets bei 99° bis 100° C. schmelzender Prismenformen machte sich bemerkbar. Charakteristisch bei der Umkrystallisation dieses ursprünglichen Materials erwies sich ausserdem noch die bleibende schöne bernsteingelbe Farbe der Krystalle, welche aber nur einem zufälligen, hartnäckigen Anhaften von Farbstoffspuren zuzuschreiben ist; die aus farblosem Ausgangsprodukt durch künstliche Mischung dargestellte Verbindung zeigte die Gelbfärbung nicht.

Merkwürdigerweise ist es uns noch nicht gelungen, das reine bei 123.5° C. schmelzende Dinitro-*p*-xylol aus Eisessig in für die krystallographischen Messungen brauchbaren Formen zu erhalten. Aus concentrirteren Lösungen scheidet es sich in breiten, sich aneinander schiebenden, langen Nadeln aus; sehr verdünnte Lösungen lieferten allerdings nach tagelangem Stehen compaktere, rechtwinklig abgegrenzte Prismen, dieselben sind aber leider rissig und nicht scharfkantig genug ausgebildet, um sich zu genauen Messungen zu eignen. Wir hoffen indessen, dass uns die Auffindung der erforderlichen Bedingungen, unter welchen messbare Krystalle des β-Dinitro-*p*-xylols gezogen werden können, noch gelingt, da es ohne Zweifel von

krystallographischem Interesse ist, auch das Krystallsystem dieses zweiten Bestandtheiles der rhombischen, sphenoidisch-hemiedrischen Prismen kennen zu lernen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, im Mai 1881.

---

213. Victor Meyer und F. P. Treadwell: Ueber eine neue Reihe flüchtiger organischer Basen.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Durch Reduction der von dem Einen von uns und Jul. Züblin erhaltenen Nitrosoketone mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure erhält man eine Reihe wohl charakterisirter sauerstofffreier Basen von der Zusammensetzung:

$$C_nH_{2n-4}N_2,$$

welche ohne Zersetzung destilliren und deren erste Glieder durch die Eigenschaft charakterisirt sind, sich mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, ähnlich wie das Chloral, zu schön krystallisirten Verbindungen zu vereinigen. Wir wollen diese Basen, gemäss ihrer Entstehung aus den Nitrosoderivaten der Ketone, als „Ketine“ bezeichnen, und werden über dieselben in einem der nächsten Hefte dieser Berichte eingehendere Mittheilung machen.

Ein Glied der Reihe, das Dimethylketin, ist bereits im Jahre 1879[1]) von H. Gutknecht im hiesigen Laboratorium in Form des Platinsalzes rein erhalten worden.

---

214. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide.

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

In nachfolgenden Zeilen theile ich die Resultate meiner Habilitationsschrift mit, welche demnächst in den „landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ von Nobbe der Oeffentlichkeit übergeben werden wird. Bezüglich der Untersuchungsmethoden, der analytischen Belege und zahlreichen Details auf die Originalabhandlungen verweisend, bemerke ich hier nur, das ich das stattliche Material an Lupinenalkaloiden der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Dr. Julius Kühn hierselbst verdanke, in dessen Laboratorium Hr. Dr. G. Liebscher einige Centner Samen von Lupinus luteus auf Alkaloide verarbeitete, um deren Beziehungen zur Lupinose, jener verheerenden Massenerkrankung der Schaafe, aufzuklären.

---

[1]) Diese Berichte XII, 2292.

Die Resultate dieser werthvollen physiologischen Arbeit Liebscher's sind in den „Berichten des landwirthschaftlichen Instituts der Universität Halle a/S., Heft 2“ (Verlag von G. Schönfeld in Dresden 1880) niedergelegt.

Den Gegenstand meiner Untersuchungen bildete zunächst das längst bekannte, niedrigst siedende, krystallisirte Alkaloid, für welches ich den Namen Lupinin, da er den Lupinenbasen seit Cassola [1]) zukommt und nach meinen bisherigen Beobachtungen die Lupinenalkaloide mit den Schierlingsalkaloiden nicht zu identificiren sind, nach wie vor in Anspruch nehme.

Das allerdings nicht leicht zu reinigende Lupinin stellt in reinem Zustande eine schön weisse Masse von Krystallen des rhombischen Systems dar, die bei 67—68° C. schmelzen, bei 255—257° C. im Wasserstoffstrome unzersetzt sieden, einen angenehm fruchtartigen Geruch, sowie einen intensiv bittern Geschmack besitzen.

Die Base treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und oxydirt sich bei höherer Temperatur sehr leicht.

Ihre empirische Zusammensetzung ist:

Nach Ad. Beyer	$C_{10}H_{23}NO_2$
- M. Siewert	$C_{10}H_{21}NO$
- H. Schulz	$C_{10}H_{21}NO_2$
- G. Liebscher	$C_{10}H_{20}NO$.

Die sich für mich daraus ergebende Frage, welche von diesen Formeln die richtige sei, wurde auf Grund meiner analytischen Ergebnisse (im Mittel meine 8 am genauesten übereinstimmenden Analysen fand ich: 71.51 pCt. C, 11.61 pCt. H, 8.10 pCt. N) dahin beantwortet, dass keine der bisher aufgestellten empirischen Formeln richtig sei, dem Lupinin vielmehr die Zusammensetzung $C_{21}H_{40}N_2O_2$ zukomme.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Formeln wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Salzsaures Lupinin.

In Wasser und Alkohol leicht lösliche, schöne, grosse, glashelle, der sphenoidisch-hemiedrischen Abtheilung des rhombischen Systems (Dr. O. Lüdecke) angehörende Krystalle.

	Gefunden im Mittel	Berechnet auf $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2HCl$
C	59.19	59.33 pCt.
H	10.03	9.88 -
N	6.90	6.58 -
Cl	16.73	16.70 -

[1]) Ann. Chem. Pharm. XIII, 808.

Salzsaures Lupininplatinchlorid.

Wohlausgebildete, in ihrem äusseren Habitus den Gypskrystallen sehr ähnliche, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörende Formen (Dr. O. Lüdecke); in Wasser und verdünntem Alkohol löslich.

	Gefunden im Mittel	Berechnet auf $C_{21}H_{40}N_2O_2 . 2HClPtCl_4 + H_2O$
C	32.78	32.94 pCt.
H	5.66	5.49 -
N	3.98	3.66 -
Pt	25.84	25.88 -
Cl	27.76	27.84 -
H_2O	2.27	2.25 -

Salzsaures Lupiningoldchlorid.

Nadelförmige, federartig an einander gereihte, in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle.

	Gefunden	Berechnet auf $C_{21}H_{40}N_2O_2 . 2(HClAuCl_3)$
C	24.25	24.46 pCt.
H	4.21	4.07 -
Au	38.18	38.06 -
Cl	27.43	27.47 -

Neutrales schwefelsaures Lupinin.

Weisse, an der Luft zerfliessliche, säulenförmige, entweder zu dem optisch einaxigen oder in das rhombische System (Dr. O. Lüdecke) zu zählende Krystalle.

	Gefunden im Mittel	Berechnet auf $C_{21}H_{40}N_2O_2 . H_2SO_4$
SO_3	17.76	17.77 pCt.

Salpetersaures Lupinin.

Die Krystalle gehören nach dem Urtheil des Hrn. Dr. O. Lüdecke dem rhombischen System an und ähneln in ihrer äusseren Erscheinung sehr den quadratischen Krystallen des Apophyllits. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet auf $C_{21}H_{40}N_2O_2 . 2HNO_3$
N	12.15	11.71 pCt.

Von Salzen des Lupinins mit organischen Säuren gelang es mir nur das pikrinsaure Lupinin in fester Form, als in Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln zu erhalten.

Die Analysen dieser Salze haben also die von mir aufgestellte Formel durchaus bestätigt; sie zeigen aber auch die bis jetzt nicht bekannte Thatsache, dass das Lupinin eine zweisäurige Base ist.

Die weiteren Resultate meiner oben erwähnten Arbeit werde ich mir erlauben zur nächsten Sitzung einzusenden.

Halle a/S., im Mai 1881.

Laboratorium der agric.-chem. Versuchsstation.

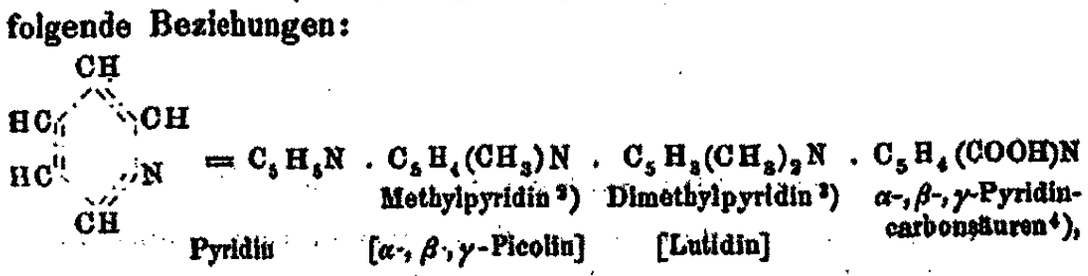
---

215. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung Pyrrols.

(Eingegangen am 9. Mai; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vergleicht man die Formeln des Pyrrols und des Pyridins und die ihrer Derivate, so fällt sowohl die Analogie, welche zwischen diesen beiden stickstoffhaltigen Kernen existirt, als auch diejenige, welche beide mit dem Benzol gemein haben, in die Augen.

Nimmt man für das Pyridin die von Körner und für das Pyrrol die 1870 von Baeyer [1]) vorgeschlagene Formel an, so ergeben sich folgende Beziehungen:



Das Pyrrol wie das Pyridin geben durch Substitution des Wasserstoffs zu zahlreichen Derivaten mit ähnlichen Isomerieverhältnissen, wie sie beim Benzol bekannt sind, Veranlassung.

---

[1]) Diese Berichte III, 517.
[2]) Weidel, diese Berichte XII, 1989—2012.
[3]) W. Ramsay, Phil. Mag. 1876, 1877, 1878; Weidel und Herzig, Wiener Monats-Hefte, I. Bd., 1—47.
[4]) Weidel, diese Berichte XII, 1989—2012; Skraup, diese Berichte XII, 2331.
[5]) Weidel und Ciamician, diese Berichte XIII, 77.
[6]) Weidel und Ciamician, ebendaselbst XIII, 78.
[7]) Ciamician, Wiener Monats-Hefte I. 494 und Academia dei Lincei, Transunti V, III. Serie.

Das Pyrrol (C_4H_5N) erscheint wie eine unvollständige Pyridingruppe[1]) (C_5H_5N) und würde also durch Aufnahme eines fünften Kohlenstoffatoms in Pyridin übergehen.

Obwohl das Pyrrol schon oftmals aus Substanzen der Pyridinreihe[2]) erhalten worden ist, so ist doch bis jetzt noch niemals eine Umwandlung des Pyrrols in Pyridin beobachtet worden. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen sind in der Hoffnung auf Erreichung dieses Zwecks unternommen worden.

Bei der Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols erhält man eine Base, welche die Formel eines Chlorpyridins „C_5H_4ClN“ hat.

Diese Base wurde von uns auf folgende Weise dargestellt:

Das angewendete Pyrrol wurde aus dem Thieröl gewonnen. Die entsprechende, bei 110—135° siedende Fraktion wurde zunächst vollständig von den Nitrilen der fetten Säuren befreit, und der fraktionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 120—135° übergehende Theil wurde zur Darstellung des Pyrrolkaliums benutzt. Zu dem Ende lässt man in das in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindliche, auf ca. 100° erwärmte Oel nach und nach Kaliumkugeln fallen. Jede Kugel giebt zu einer heftigen Wasserstoffentwickelung Veranlassung, indem sie sich gleichzeitig in eine voluminöse schön blau gefärbte Masse, welche auf der Oberfläche des Oels schwimmt, verwandelt, um nach wenigen Augenblicken das weisse und krystallinische Ansehen des Pyrrolkaliums anzunehmen. Sobald das Kalium nur noch schwach einwirkt, lässt man erkalten, filtrirt von dem unangegriffenen Oel (Kohlenwasserstoffe) ab und wäscht sorgfältig mit wasserfreiem Aether. Das auf diese Weise erhaltene Pyrrolkalium war weiss und krystallinisch.

Chloroform wirkt äusserst heftig auf diese Verbindung ein; die Flüssigkeit erwärmt sich bis zum Sieden und gleichzeitig wird eine grosse Menge von Pyrrolroth gebildet. Um die Reaktion zu mässigen, ist es nöthig, das Chloroform mit absolutem Aether zu verdünnen.

Zur Darstellung der Base werden je 50 g Pyrrolkalium in einem mit Rückflusskühler versehenen Ballon mit 500—600 g wasserfreien Aethers übergossen und mit 60 g Chloroform, ein wenig mehr als die theoretische Menge, versetzt. Die Mischung geräth ins Sieden, nach einer halben Stunde lässt die Reaktion nach und man erwärmt zur vollständigen Zersetzung noch ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem man hierauf den Aether von dem dunkelbraun gefärbten Rückstand, welcher neben der neuen Base, Pyrrolroth, Pyrrol, Chloro-

---

[1]) Die geringe Beständigkeit des Pyrrols und seiner Derivate scheint eine derartige Annahme zu unterstützen.

[2]) R. Laiblin, Ann. Chem. Pharm. 196, 129 und Jahresber. f. 1879, 789.

form und Chlorkalium enthält, abdestillirt hat, versetzt man mit Wasser und Salzsäure und erhitzt in einer grossen Porzellanschale während 1 Stunde zum Sieden, wodurch der grösste Theil des Pyrrols in Pyrrolroth verwandelt wird. Nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat versetzt, destillirt man die Masse mit Wasserdämpfen. Das übergehende Oel löst sich theilweise im Wasser, theilweise sammelt es sich am Boden der Vorlage an. Um das ziemlich schwer übergehende Oel aus der nicht unbedeutenden Menge des Wassers zu gewinnen, thut man gut, noch einigemale das Destillat, nachdem man vorher etwas Aetzkali hinzugefügt, mit Wasserdämpfen zu destilliren. Das nicht gelöste Oel wird vermittelst des Scheidetrichters getrennt und das Waser mit Aether ausgeschüttelt. Die auf diese Weise erhaltene Base enthält noch immer Spuren von Pyrrol, welche nur durch mehrstündiges Kochen mit ganz concentrirter Salzsäure unter 1—1½ Atmosphären Druck entfernt werden können.

Die neue Base ist eine chlorhaltige Flüssigkeit, ziemlich beweglich und etwas dichter als Wasser, in welchem sie nicht unbedeutend löslich ist. Sie ist stark lichtbrechend, von durchdringendem, charakteristischen Geruch, welcher überaus an denjenigen des Pyridins erinnert. Ihre Reaktion ist stark alkalisch und sie verbindet sich mit den Säuren zu zerfliesslichen Salzen.

Bei einem Druck von 743.5 mm siedet sie bei 148°.

Der Körper hat in seinen Eigenschaften nichts gemeinsames mehr mit dem Pyrrol und seinen Derivaten. Er ist überaus beständig; vollkommen rein, verändert er sich weder an der Luft, noch am Licht, er kann mit Chlorwasserstoff und Salpetersäure gekocht werden, ohne sich zu verändern. Mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, färbt sich die Lösung leicht-braun, bei der Neutralisation erhält man jedoch die Base grösstentheils unangegriffen zurück. Diese Eigenschaften dienen vorzüglich dazu, die neue Base von den Derivaten des Pyrrols zu unterscheiden, welche sich alle beim Kochen mit Säuren mehr oder weniger leicht in Pyrrolroth verwandeln.

Die Analysen und die Bestimmung der Dampfdichte ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für C_5H_4ClN
C	52.80	—	—	52.86 pCt.
H	3.76	—	—	3.52 -
Cl	—	—	31.17	31.28 -
N	—	12.11	—	12.33 -
		99.84		99.99 pCt.

Bestimmung der Dampfdichte[1])

[1]) Nach der Methode von Goldschmiedt und Ciamician, diese Berichte X, 641.

Gefunden	Berechnet
57.0	56.75 pCt.

Das chlorwasserstoffsaure Salz „$C_5H_4ClN.HCl$“.

Verdampft man die chlorwasserstoffsaure Lösung der Base unter der Luftpumpe, so erhält man farblose, glasglänzende, dicke Krystalle des salzsauren Salzes. Dasselbe ist überaus zerfliesslich und zersetzt sich schon theilweise beim Kochen mit Wasser, ein Verhalten, welches die Verbindung mit den von A. W. Hofmann [1]) dargestellten Salzen des Brom- und Bibrompyridins gemeinsam hat.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_4ClN.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Wenn man eine Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so erhält man nach kurzer Zeit einen Niederschlag von feinen, schwach gefärten Nadeln. Diese Krystalle stellen die Platindoppelverbindung ohne Krystallwasser dar. War die Lösung verdünnter, so erhält man bei der Verdunstung über Schwefelsäure im Vacuum orangerothe, einige Millimeter lange Nadeln derselben Verbindung mit einem Molekül Krystallwasser; die Krystalle verwittern an der Luft und nehmen dabei eine hellere Farbe an. Beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie das Krystallwasser vollständig.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

Krystallwassererbestimmung:

0.4295 g der zwischen Fliesspapier sorgfältig getrockneten Verbindung verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0109 g Wasser, d. i.:

	Gefunden	Ber. f. $(C_5H_4ClN.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$
H_2O	2.54	2.74 pCt.

	Gefunden					Berechnet für $(C_5H_4ClN.HCl)_2PtCl_4$
	I	II	III	IV	V	
C	18.68	—	—	—	—	18.78 pCt.
H	1.71	—	—	—	—	1.56 -
Cl	—	43.21	44.41	—	—	44.41 -
Pt	—	—	—	30.67	30.81	30.87 -

Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes ist im Museo di mineralogia des Prof. Strüver von Hrn. G. La Valle ausgeführt worden, welcher die Güte hatte, uns folgende Daten mitzutheilen.

System: monoklin

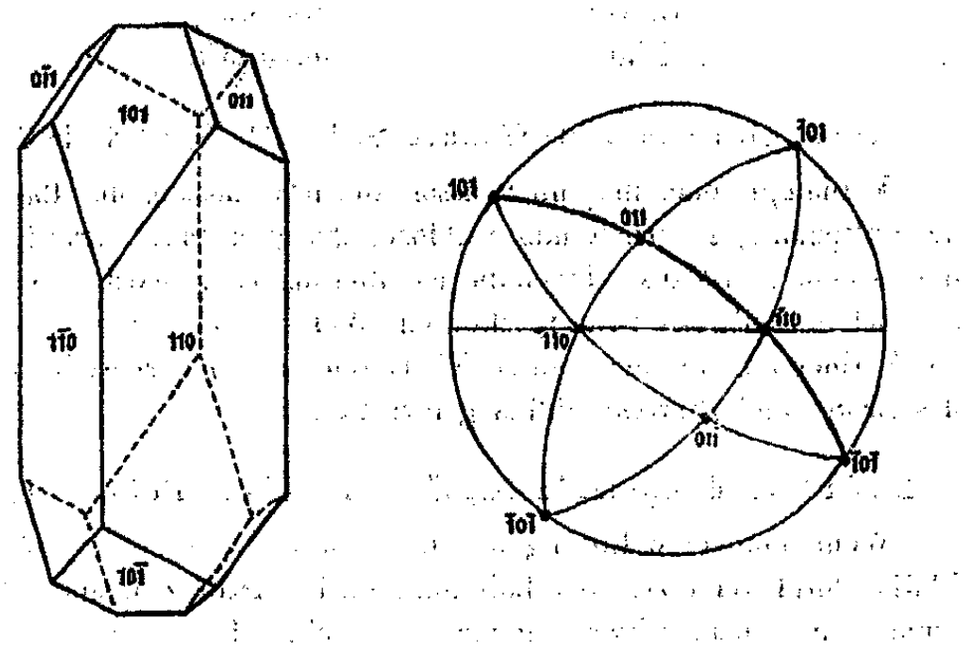
Axenverhältniss: $a : b : c = 1.1966 : 1 : 1.1718$

$\eta = +X : +Z = 109^0\ 48'$

Beobachtete Formen: (110), ($1\bar{1}0$), (101), (011)

Combinationen: ebenso.

[1]) Diese Berichte XII, 988.



Winkeltabelle:

	Gemessen	Berechnet
110^$\bar{1}$10	83° 13′ 30″	—
110^101	57 17	—
110^$\bar{1}$01	68 3	—
101^$\bar{1}$01	88 43	88° 43′ 30″
110^011	45 6	45 10 50
011^$\bar{1}$01	66 29	66 46 10
110^011	65 56	66 15
011^101	56 34	56 28

Spaltbarkeit: vollkommen (110),
unvollkommen ($\bar{1}$01).

Optische Eigenschaften: Auf der Fläche 110 eine Ebene der grössten Auslöschung, fast farallel der Kante 110^$\bar{1}$10.

Die Krystalle sind hauptsächlich nach dem Prisma 110 ausgebildet, und fast alle zeigen die in der Figur dargestellten Flächen.

Das Platindoppelsalz ist wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und unlöslich in Aether.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in analoger Art, wie Anderson [1]) von dem Doppelsalz des Pyridins beobachtet hat.

Behandelt man nämlich die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung mit Wasser, so beobachtet man zunächst, dass die hellere Farbe des wasserfreien Salzes in diejenige der Verbindung mit Krystallwasser übergeht. Beim Erwärmen verändert sich die Farbe von Neuem, man erhält ein Pulver von schwefelgelber Farbe, welches sowohl in Wasser, wie in Säuren, wie in Alkokol unlöslich ist. Zur

[1]) Ann. Chem. Pharm. 96, 200.

vollständigen Zersetzung ist es nöthig, das Salz mehrere Stunden kochen zu lassen. Wird das Sieden nicht lange genug fortgesetzt, so fallen beim Erkalten aus der filtrirten Flüssigkeit Blättchen von goldgelber Farbe und metallischem Glanz aus. Da sich nach Anderson beim Kochen des Platindoppelsalzes des Pyridins durch Elimination von Salzsäure eine Verbindung der Formel $(C_5H_5NCl)_2PtCl_2$ bildet, so war in unserem Fall folgende Verbindung zu erwarten

$$(C_5H_4Cl.NCl)_2PtCl_2.$$

Der Versuch bestätigte diese Annahme. Eine solche Formel verlangt 34.84 pCt. Platin, gefunden wurden 34.59 pCt.

Die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols geht, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, im Sinne folgender Zeichen vor sich:

$$C_4H_4NK + CHCl_3 = C_4H_4NCHCl_2 + KCl$$
$$C_4H_4N.CHCl_2 = HCl + C_5H_4ClN.$$

Oder da die bei der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoffsäure zersetzend auf ein zweites Molekül Pyrrolkalium einwirkt:

$$2\,C_4H_4NK + CHCl_3 = 2\,KCl + C_5H_4ClN + C_4H_5N.$$

Die Ausbeute an der neuen Base ist schlecht und übersteigt nicht 10 pCt. der theoretischen Ausbeute, und ist um so schlechter, je concentrirter man das Chloroform anwendet.

Die Reaktion ist, wie man sieht, ein wenig derjenigen des Chloroforms auf die Amine ähnlich; man kann jedoch nicht sagen, dass sie eine allgemeine sei, da andere Imidoverbindungen, wie z. B. das Carbazol, sich nicht wie das Pyrrol verhalten. Die Kaliumverbindung des Carbazols, mit Chloroform im geschlossenen Rohr erhitzt, bildet Carbazol zurück.

Einwirkung nascirenden Wasserstoffs.

In der von uns beschriebenen Base ist das Chlor so fest mit dem Kohlenstoff verbunden, dass es den stärksten Reduktionsmitteln widersteht. In der That ist es uns in keiner Weise gelungen, das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, ein Verhalten, das an die Chlorverbindungen der aromatischen Reihe erinnert. Vergeblich war die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure sowohl in wässriger als in eisessigsaurer Lösung, auch Jodwasserstoffsäure und Phosphor und Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Jodkalium versagten den Dienst; ebenso erfolglos war die Destillation über Zinkstaub und Erhitzen mit der Wasserstoffverbindung des Natriums [1]). Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung oder Zink und Chlorwasserstoffsäure geben ein Wasserstoffadditionsprodukt, ohne das Chlor zu ersetzen. Bei dieser Reaktion entwickelt sich überdies eine beträchtliche Menge von Ammoniak, ein Verhalten, welches auch bei der Einwirkung nasciren-

[1]) Annales de Chimie et de Physique V, 2, 278.

den Wasserstoffs auf die Pyridincarbonsäuren [1]) beobachtet wird und welches in unserem Falle die Ausbeute an hydrirter Base wesentlich verschlechterte, so dass wir nicht im Stande waren, den Siedepunkt der in Wasser ausserordentlich löslichen Substanz zu bestimmen, uns vielmehr begnügen mussten, die analytischen Bestimmungen mit dem Platindoppelsalz vorzunehmen. Es ist schwer, dasselbe frei von dem bei der Reaktion sich bildenden Ammoniak zu erhalten. Wir erreichten diesen Zweck, indem wir die die Base enthaltende Lösung mit Wasserdämpfen destillirten, die Wässer mit Aether ausschüttelten, den Aether verdampften und nach Versetzen mit Salzsäure partiell mit Platinchlorid fällten. Die letzten Fraktionen waren ammoniakfrei. In concentrirter Lösung fällt das Salz krystallwasserfrei in Blättchen von goldgelber Farbe; in verdünnter Lösung beim Stehen über Schwefelsäure erhält man dicke Krystalle von orangerother Farbe mit einem Molekül Krystallwasser. Die Krystalle verlieren schon beim Stehen an der Luft theilweise das Krystallwasser, vollständig im Vacuum. Die Analysen, ausgeführt mit über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknetes Substanz, machen die Formel $(C_5H_{10}ClNHCl)_2PtCl_4$ wahrscheinlich, welche einer Base C_5H_4ClN mit 6 Atomen addirten Wasserstoffes, also $C_5H_{10}ClN$ entsprechen würde.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$(C_5H_{10}ClN.HCl)_2PtCl_4$
C	18.57	18.31	—	—	18.42 pCt.
H	3.93	3.67	—	—	3.38 -
Cl	—	—	43.02	—	43.60 -
Pt	—	—	—	30.09	30.30 -

Die krystallographische Untersuchung ist ebenfalls von Hrn. G. La Valle ausgeführt worden, welcher uns folgende Daten mittheilt:

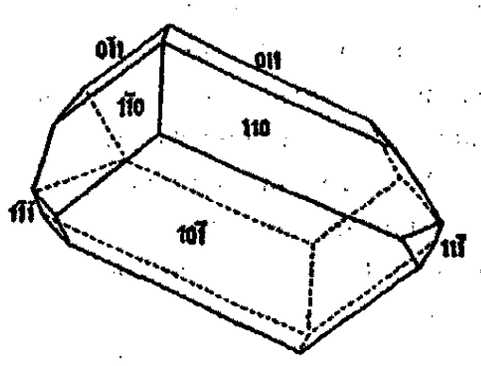
System: monoklin.

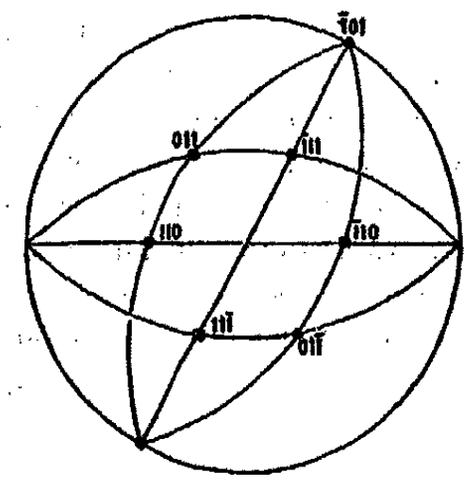
Axenverhältniss $a:b:c = 1.2093:1:1.0938$.

$\eta = +X:+Z = 113^0\,55'\,20''$.

Beobachtete Formen: (110) ($\bar{1}01$) (011) ($\bar{1}11$).

Combinationen: idem.





[1]) Weidel, diese Berichte X, 201.

Winkeltabelle:

	Gemessen	Berechnet
$1\bar{1}0\wedge\bar{1}10$	84° 16′	—
$\bar{1}01\wedge\bar{1}10$	71 15	—
$011\wedge110$	44 13	—
$\bar{1}01\wedge\bar{1}11$	43 52	43° 50′.

Spaltbarkeit: mittelmässig ($\bar{1}01$),
unvollkommen (110).

Optische Eigenschaften: Ebene der grössten Auslöschung auf die Fläche 110 unter einem Winkel von 53° mit der Kante $110\wedge\bar{1}10$.

Die Krystalle zeigen die Form ($\bar{1}01$) stark entwickelt, und haben stets die Fläche $\bar{1}11$.

Die Hoffnung, vermittelst der Einwirkung von Methylenchlorid auf Pyrrolkalium anstatt zu einer chlorirten Base direkt zum Pyridin zu gelangen, hat sich als trügerisch erwiesen. Das Methylenchlorid wirkt weder beim Sieden, noch beim Sieden unter höherem Druck, noch im geschlossenen Rohr auf Pyrrolkalium ein. Wir haben in letzterem Fall bis zur Zersetzung der Kaliumverbindung erhitzt, ohne die geringste Einwirkung in dem erwarteten Sinne beobachten zu können.

Obwohl es uns ferner, wie oben beschrieben ist, nicht gelungen ist, durch Substitution des Chlors in der neuen Base zum Pyridin zu kommen, so scheint uns doch nach den Eigenschaften die Annahme einer anderen Constitution ausgeschlossen. Da aber die drei isomeren Chlorpyridine bisher noch nicht dargestellt sind und wir der wenig wahrscheinlichen Möglichkeit, dass unsere Base ein Derivat eines isomeren Pyridins sei, Rechnung tragen müssen, so wollen wir dieselbe vorläufig „Isochlorpyridin“ nennen.

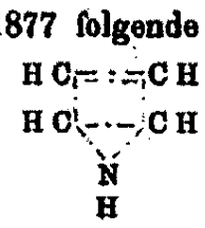
Zum Schluss erscheint es uns nicht unangemessen, die bisher angewendeten Formeln des Pyrrols in Beziehung auf die Formel der neuen Verbindung einer kurzen Betrachtung zu unterwerfen.

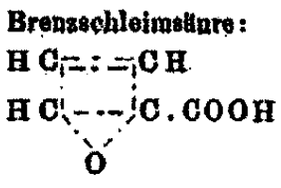
Die erste Constitutionsformel des Pyrrols stammt von Limpricht[1]), welcher dasselbe als ein Amin des hypothetischen „Tetrol“-Kerns ansah. Diese Annahme wurde durch Untersuchungen von Baeyer, Lutavin, Bell, R. Schiff und Anderen als irrthümlich erwiesen, da an Stelle der Amidogruppe eine Imidogruppe angenommen werden muss. Baeyer[2]) schlägt 1870 folgende Formel vor:

---

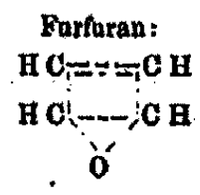
[1]) Diese Berichte II, 211.
[2]) Diese Berichte III, 517.

welche im Wesentlichen dem Verhalten des Körpers entspricht. Um jedoch den engen Beziehungen, welche zwischen dem Pyrrol und den Verbindungen der Brenzschleimsäurereihe existiren, Rechnung zu tragen, wendet R. Schiff [1]) 1877 folgende Formel an:





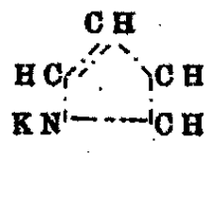
Brenzschleimsäure



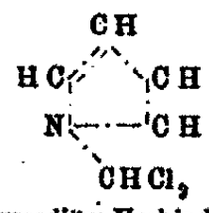
Furfuran

Diese Formeln erklären auch genügend, wie Baeyer [2]) in demselben Jahre zeigte, die Bildung der Fumar-, Furon- und Pimelinsäure.

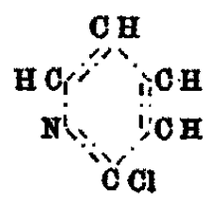
Unter dem Gesichtspunkte der beiden angeführten Pyrrolformeln würden für das Isochlorpyridin folgende Formeln resultiren:
entsprechend der ersten Pyrrolformel:



Pyrrolkalium



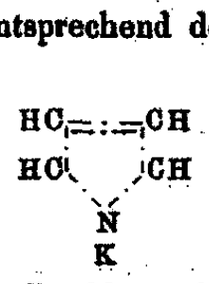
intermediäre Verbindung

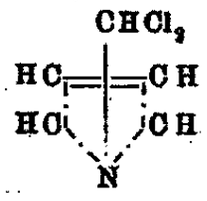


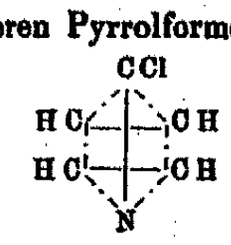
Isochlorpyridin

also für die neue Base eine Formel mit 3 einfachen und 3 doppelten Bindungen.

Entsprechend der zweiten, wahrscheinlicheren Pyrrolformel:







für das Isochlorpyridin eine Formel mit 9 einfachen Bindungen, entsprechend der prismatischen Formel des Benzols.

Die Thatsache, dass der Pyrrolkern „C_4H_4N“ die dreiwerthige Gruppe CCl addirt, macht die Hypothese wahrscheinlich, dass das Radikal des Pyrrols auch dreiwerthig sei, d. h. eine einzige doppelte Bindung enthalte. Trägt man ferner der grossen Stabilität der neuen Verbindung Rechnung, so wird auch hierdurch die prismatische Formel wahrscheinlicher.

---

[1]) Diese Berichte X, 1198. 1500.
[2]) Diese Berichte X, 355. 695. 1360.

Wenn die aus dem Pyrrol erhaltene Base wirklich, wie es wahrscheinlich ist, ein Chlorpyridin ist, so würde auch für das Pyridin eine prismatische Formel besser entsprechen, als die bisher allgemein angewendete.

Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Homopyrrols (Methylpyrrols).

Das Chloroform reagirt auch auf die Kaliumverbindung des ersten Homologen des Pyrrols und giebt so zur Bildung einer dem Isochlorpyridin homologen Base Veranlassung. Da jedoch das aus dem Thieröl gewonnene Homopyrrol, wie der eine von uns kürzlich gezeigt hat, ein Gemisch zweier Isomerer[1]) ist, so erscheint es wahrscheinlich, dass auch die bei der Einwirkung des Chloroforms erhaltene Base eine Mischung zweier Isomerer sei.

Wir veröffentlichen diese vorläufigen Versuche nur als Anhang, um zu zeigen, dass die Reaktion des Chloroforms für die Homologen des Pyrrols allgemein ist.

Das Chloroform reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch weniger energisch als auf das Pyrrolkalium, auf das Homopyrrolkalium. Die Operation wird in genau derselben Weise ausgeführt, wie oben für das Pyrrolkalium angegeben ist; nur ist es nöthig, um die neue Base von den letzten Spuren des Homopyrrols zu befreien, sie mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure auf 180° C. im geschlossenen Rohr zu erhitzen, da die Verharzung schwieriger geschieht, als beim Pyrrol selbst.

Man erhält auf diese Weise eine ungefärbte Flüssigkeit, dichter als Wasser und etwas weniger löslich in demselben als Isochlorpyridin, mit einem Geruch, der dem letzteren ausserordentlich ähnlich ist. Der Siedepunkt liegt zwischen 160—170° und macht die Annahme einer isomeren Mischung wahrscheinlich.

Die Base ist von stark alkalischer Reaktion, bildet mit den Säuren Salze, welche sich schon beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzen. Das salzsaure Salz, mit Platinchlorid versetzt, giebt orangerothe Krystalle der Platindoppelverbindung, die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet zu den Analysen benutzt wurden.

Dieselben ergaben folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$(C_6H_6ClO.HCl)_2PtCl_4$
C	21.32	—	—	21.58 pCt.
H	2.15	—	—	2.09 -
Cl	—	42.76	—	42.56 -
Pt	—	—	29.35	29.57 -

[1]) Accademica dei Lincei, Transunti Vol. 5, III. Serie (Marzo).

Aus den Analysen ist ersichtlich, dass die erhaltene Substanz ein Gemisch von Verbindungen der Formel $C_5H_3(CH_3)ClN$ ist, also wahrscheinlich ein Gemisch zweier Chlorpicoline.

Rom, Istituto Chimico, 1. Mai 1881.

---

216. O. Knublauch: Ueber die Bestimmung des Aethylens und Benzindampfes im Leuchtgase.

[Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke. Cöln.]

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XIV, 240 wurden die Versuche über die Leuchtkraft des Aethylens, Benzols und Toluols mitgetheilt. Aus der nun bekannten Leuchtkraft dieser Kohlenwasserstoffe lässt sich eine Methode zur Auffindung der beiden Hauptgruppen der Lichtgeber herleiten, die ebenfalls im Auszuge [1]) hier Platz finden mag.

Es soll ermittelt werden:

a) der Gehalt des Gases an dampfförmigen Lichtgebern (hier als Benzol aufgeführt);

b) der Gehalt des Gases an gasförmigen Lichtgebern (hier als Aethylen aufgeführt).

Aus der Leuchtkraft für Benzol, Toluol und Aethylen berechnet sich, dass der Gehalt eines Gases

von C_6H_6 oder C_7H_8-dampf = 1.72 Volumen-Procent,
oder von C_2H_4 = 9.92 Volumen-Procent

betragen muss, um bei einem stündlichen Consum von 170 Litern 18.5 Lichtstärken zu geben.

Nach der Theorie müssen in diesem Falle $\frac{18.5}{2} = 9.25$ g Kohlenstoff ausgeschieden werden pro Stunde. 9.25 g Kohlenstoff entsprechen aber 10.02 g Benzol
= 2.87 Liter Dampf (auf 170 Liter)
= 1.69 Volumen-Procent Dampf.

Da sich die Leuchtkraft gleicher Volumina Benzoldampf und Aethylen wie 6 : 1 verhält, so entsprechen 1.69 Volumen Benzoldampf = 10.14 Volumen-Procent Aethylen.

Versuch und Theorie stimmen hier so überein, dass letztere Werthe zu Grunde gelegt werden können.

Werden nun 18.5 Lichtstärken erzeugt durch 170 Liter Gas von 1.69 Volumen-Procent Benzoldampf oder 10.14 Volumen-Procent

---

[1]) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1880, pag. 258 u. 274.

Aethylen, so durch 170 Liter von 1 Volum-Procent Benzoldampf = 10.947 Lichtstärken, oder durch 170 Liter von 1 Volum-Procent Aethylen = 1.824 Lichtstärken, und bei 100 Liter stündlichem Consum und 1 Volum-Procent Benzoldampf = 6.44 Lichtstärken, und bei 100 Liter stdl. Cons. und 1 Volum-Procent Aethylen = 1.0733 Lichtstärken; das heisst bei einem stündlichen Consum von 100 Liter Gas von 1 Volum-Procent Benzoldampf erhält man 6.44 Lichtstärken, oder von 1 Volum-Procent Aethylen erhält man 1.0733 Lichtstärken.

Die Summe der Lichtgeber bestimmt man durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure im Winkler'schen Apparat. Die Leuchtkraft für 100 Liter Gas, indem man bei einem für Brenner und Gas passenden Consum photometrirt und auf 100 Liter stündlichen Consum berechnet. Hat man diese beiden Werthe festgestellt, so berechnen sich dann die beiden Gruppen der Lichtgeber.

Es bezeichne x = Volum-Procente Benzindampf,
y = Volum-Procente Aethylen,
S = Volum-Procente der Summe der Lichtgeber,
L = Leuchtkraft für 100 Liter stündlichen Consum, 45 mm Flammenhöhe der engl. Kerze.

Dann ist:

$$6.44\,x + 1.0733\,y = L$$

$$\text{oder } 6\,x + y = \frac{L}{1.0733} \text{ (I)}$$

$$\text{und } x + y = S \text{ (II)}.$$

Durch Subtraktion der Gleichung II von I erhält man für

$x = \frac{1}{5}\left(\frac{L}{1.0733} - S\right)$ = Volum-Procente dampfförmiger Lichtgeber,

$y = S - x$ = Volum-Procente gasförmiger Lichtgeber.

Setzt man für L ein für alle Mal den Durchschnitt der Leuchtkraft eines Gases derselben Anstalt, auf 100 Liter stdl. Consum berechnet, und dividirt diese durch 1.0733, so vereinfacht sich der Werth für x. Nennt man den Durchschnitt für $\frac{L}{1.0733} = C$, so ist $x = \frac{C-S}{5}$.

Um daher die Volum-Procente des Benzindampfes zu finden, dividirt man die auf 100 Liter stündlichen Consum berechnete Leuchtkraft durch 1.0733, subtrahirt die Summe der schweren Kohlenwasserstoffe und dividirt durch 5. Die gasförmigen Lichtgeber ergeben sich aus der Differenz der Summe und Dämpfe.

Als Beispiel sei für die Rechnung folgende Gasprobe zu Grunde gelegt.

Leuchtkraft gefunden bei 170 Liter Consum 19.5 Lichtstärken.
S = Volum-Proc. schwere Kohlenwasserstoffe 3.51.

Die Leuchtkraft bei 100 Liter ist dann

$$\left.\begin{array}{l} L = 11.5. \\ \text{u. } \frac{L}{1.0733} = 10.7. \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{Ber. für } x = 1.44 \text{ Vol.-Proc. } C_6H_6 \text{ Dampf} \\ \text{Ber. für } y = 2.07 \text{ Vol.-Proc. } C_2H_4 \text{ Dampf} \end{array} \Big\} 3.51.$$

Nähme man die durchschnittliche Leuchtkraft = 19 Lichtstärken, so wäre

$$\left.\begin{array}{l} \frac{L}{1.0733} = C = 10.43 \text{ und dann } x = 1.38 \\ y = 2.13 \end{array}\right\} 3.51 \text{ Volumen-Procent.}$$

Die nachstehende Tabelle auf Seite 1166 giebt noch einige Beispiele:

Nach folgender Zusammenstellung kann x und y unter Zugrundelegung der durchschnittlichen Leuchtkraft berechnet werden, falls die Schwankungen in derselben nicht grösser sind (bei 6 sind die Unterschiede schon grösser).

Um die aufgestellten Gleichungen auch für andere Lichteinheiten benutzen zu können, muss L mit einer Zahl kleiner oder grösser als 1 multiplicirt werden, je nachdem die zu Grunde gelegte Einheit kleiner oder grösser ist. Zum Vergleiche zweier Einheiten photometrirt man beide mit demselben Gase bei gleichem Consum und dividirt die Lichtstärken, anstatt die Kerzen direkt zu vergleichen, da so natürlich der Unterschied deutlicher hervortritt. Es ergebe z. B. bei einem Vergleiche die englische Kerze (45 mm) 170 Liter vom Consum 18.8 Lichtstärke (K), eine andere Einheit (andere Kerze oder andere Flammenhöhe) 16.7 Lichtstärke (K'), so ist L, $\frac{L}{1.0733}$ oder C. vor dem Einsetzen in die Gleichung mit $\frac{K}{K'}$ hier = 1.126 zu multipliciren.

Auf die durchschnittliche Leuchtkraft bei 100 Liter Consum = C. ist:

$$x \text{ allgemein} = \frac{\left(C \frac{K}{K'}\right) - 8}{5}$$

Kennt man den Gehalt eines Gases an den beiden Gruppen von Lichtgebern, so lässt sich umgekehrt auch daraus die Leuchtkraft berechnen.

Bunsen giebt in seinen gasometrischen Methoden, II. Auflage 1877, p. 138, eine Analyse des Heidelberger Leuchtgases an, worin die schweren Kohlenwasserstoffe als Benzin, Aethylen und Propylen berechnet sind und gefunden wurde:

Benzindampf, 1.33 Volum-Procente
Aethylen - 2.55 - -
Propylen - 1.21 - - } 3.76 (hier als Aethylen gesetzt).

	Leuchtkraft bei 170 Liter Consum	S = Vol.-Procente schwerer Kohlenwasserstoffe	Leuchtkraft bei 100 Liter Consum	$\frac{L}{1.0733}$	x = Vol.-Procente Benzindampf	y = Vol.-Procente gasförmiger Kohlenwasserstoffe	C. beim Durchschnitt von 19.0 bei 170 Liter	dann x	dann y	Leuchtkraft zuzuschreiben a dampfförmigen Lichtgebern	Leuchtkraft zuzuschreiben b gasförmigen Lichtgebern	a Procent der Leuchtkraft	b Procent der Leuchtkraft
1.	19.5 Lichtstk.	3.51	11.5	10.7	1.44	2.07	10.43	1.38	2.13	15.7	3.8	80.5 pCt.	19.5
2.	19.2 -	3.31	11.3	10.52	1.44	1.87	-	1.42	1.89	15.7	3.5	81.8 -	18.2
3.	18.7 -	3.14	11.0	10.25	1.42	1.72	-	1.46	1.68	15.5	3.2	82.9 -	17.1
4.	18.8 -	3.23	1.06	10.30	1.41	1.82	-	1.44	1.79	15.4	3.4	81.9 -	18.1
5.	19.0 -	3.32	11.2	10.43	1.42	1.90	-	1.42	1.90	15.5	3.5	81.6 -	18.4
6.	21.1 -	3.74	12.4	11.55	1.56	2.18	-	1.34	2.40	17.1	4.0	81.0 -	19.0

Nach der Gleichung $6x + y = \frac{L}{1.0733}$ ist $L = 12.6$ Lichtstärke (bei 100 Liter Consum) dann bei 170 Liter stündlichem Consum $L = 21.4$ Lichtstärke.

Es muss natürlich berücksichtigt werden, dass durch diese umgekehrte Rechnung das Resultat auch durch unvermeidliche Beobachtungsfehler schon ziemlich bedeutend beeinflusst wird, indem es viel schwieriger ist, den Benzolgehalt auf 0.1 Volum-Procent genau durch Analyse festzustellen, als den Unterschied in der Leuchtkraft für das gleiche Volum; da letzteres sogar sehr leicht ist, so eignet sich die Methode zur Berechnung der schweren Kohlenwasserstoffe ganz besonders.

Wie im Laufe dieser Betrachtungen wiederholt zu ersehen ist, können zwei verschiedene Proben von Leuchtgas bei gleicher Leuchtkraft ganz verschiedene Mengen von Lichtgebern und umgekehrt bei verschiedener Leuchtkraft gleiche Mengen von (bei 170 Liter Consum) Lichtgebern enthalten. Bei einer Leuchtkraft von 18.5 Lichtstärken kann der Gehalt an Lichtgebern zwischen 1.69 bis 10.14 Volum-Procent liegen. Bei 3 Volum-Procent kann die Leuchtkraft schwanken von 32.8 bis 5.5 (10.948×3 und 1.824×3).

Leuchtkraft und Volum der Lichtgeber brauchen also nicht proportional zu- oder abzunehmen. Es kann sogar der Fall eintreten, dass bei einer Zunahme von schwerem Kohlenwasserstoff eine Abnahme in der Leuchtkraft eintritt, dann nämlich, wenn der Gehalt an Dämpfen sinkt und dafür mehr als das gleiche aber weniger als das 6fache Volum an gasförmigen Lichtgebern steigt. In Analyse 1 der Tabelle oben war die Leuchtkraft 19.5 bei 3.51 pCt. Lichtgeber $x = 1.44$, $y = 2.07$. Denkt man sich eine Zunahme auf 4.0 Volum-Procent, bestehend aus 1.0 Volum-Procent dampfförmiger und 3.0 Volum-Procent gasförmiger Lichtgeber, so würde bei dieser Zunahme von 0.49 Volum-Procent eine Abnahme in der Leuchtkraft auftreten von 2.1 Lichtstärken (von 19.5 auf 17.4 Lichtstärke).

In welchem Verhältniss die Kohlenwasserstoffdämpfe (Benzin) im Cölner Gase auftreten, zeigt folgender Versuch. Das getrocknete Gas wurde durch absoluten Alkohol geleitet. Durch Kochsalzlösung wurden die Kohlenwasserstoffe abgeschieden, mit Chlorcalcium entwässert und mehrmals fraktionirt. Es destillirte bei:

80—90°	8.15 g	62.2 pCt.
90—100°	1.15 -	8.8 -
100—110°	0.55 -	4.2 -
110—120°	1.05 -	8.0 -
120—135°	0.75 -	5.7 -
135—Rest	1.45 -	11.1 -
	13.10 g	100.0 pCt.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der grösste Theil des Verlustes bei Abscheidung und Destillation der Kohlenwasserstoffe auf die niedrig siedenden Verbindungen fällt, wird man nicht zu hoch greifen bei der Annahme, dass ca. 85 pCt. der Dämpfe aus Benzol und Toluol bestehen. Die Volumina der Dämpfe der letztern und des Xylols haben wahrscheinlich gleiche Leuchtkraft. Sollte dies aber nicht der Fall sein, so wird das Resultat kaum merklich dadurch beeinflusst.

In wie weit möglicherweise Propylen, Butylen und Acetylen, welche im Gase auftreten, das Resultat in Bezug auf die gasförmigen Kohlenwasserstoffe ändern könnten, sowie über den Einfluss, den ein grosser Wechsel in der Zusammensetzung der Lichtträger ausüben könnte, darüber muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Durch ein Beispiel wurde daselbst gezeigt, wie wenig die Anwesenheit von Butylen, dessen gleichem Volum die doppelte Leuchtkraft als dem Aetylen zuerkannt wurde, das Resultat änderte. Bei 20 pCt. Butylen vom Aethylengehalt war die Differenz in den beiden Gruppen nur 0.09 Volum-Procent, ein Fehler, der hier nicht mehr in Betracht kommt.

---

217. Ad. Claus und Aug. Lade: Brom und Orthonitrobenzoësäure

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

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

Wie wir schon gelegentlich einer früheren Notiz (*diese Berichte* XIII, 817) kurz erwähnt haben, wird beim Behandeln der Orthonitrobenzoësäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr die Nitrogruppe eliminirt, und es entstehen verschiedene stickstofffreie, bromhaltige Verbindungen. Wir fanden es im Laufe unserer, übrigens schon im vorigen Sommer abgeschlossenen, Untersuchungen[1]) am vortheilhaftesten, je 2½ g Nitrobenzoësäure, Brom und Wasser im geschlossenen Rohr bis auf 260° C. so, dass diese Temperatur eben erreicht wird, langsam zu erhitzen; bei 245° C. ist, wie wir in mehreren Versuchen constatirt haben, noch keine Reaktion eingetreten, vielmehr beginnt die gewünschte Umsetzung erst oberhalb 250° C., verläuft dann aber sehr rasch, so dass ein längeres Einhalten dieser Temperatur unnöthig erscheint: Beim Erhitzen über 260° C. erfolgt ziemlich unvermeidlich Explosion der Röhren — die erkalteten Röhren zeigen, wenn die Reaktion gut verlaufen ist, stets geringen Druck von entstandener Kohlensäure, deren Bildung nicht zu vermeiden zu

---

[1]) Aug. Lade. Inaug.-Dissertation, Freiburg i. Br., August 1880.

sein scheint, aber umsomehr zunimmt, je länger über 250° C. erhitzt wird. Der Röhreninhalt, der immer durch freies Brom braun gefärbt ist, wird durch Kochen mit Wasser von diesem und gebildeter Bromwasserstoffsäure möglichst befreit, und dann die gelbgefärbte, wässrige Lösung noch heiss von der zu einem Oel geschmolzenen Hauptmasse des Reaktionsproduktes getrennt. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Erkalten eine voluminöse, aus feinen Nädelchen bestehende Krystallmasse ab, die im wesentlichen ein Gemenge von unveränderter Orthonitrobenzoësäure mit den gleich zu beschreibenden Bibrombenzoësäuren repräsentirt, aber auch noch geringe Mengen einer andern brom- und stickstoffhaltigen Säure zu enthalten scheint, deren Reindarstellung bis jetzt jedoch noch nicht gelungen ist.

Die unter Wasser zu einem bräunlichen Oel geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer fast weissen Masse von pflasterartiger Consistenz; durch wiederholtes Auskochen mit Barytwasser wird sie zum grössten Theil in Lösung aufgenommen, und es bleiben meist nur geringe Mengen einer anfangs noch weichen Substanz, die in diesem Zustand den Schmelzpunkt 135—140° C. besitzt, zurück, aus der aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether leicht reine Krystalle von Tetrabrombenzol mit dem Schmelzpunkt 160° C. erhalten werden — die Brombestimmung dieser Krystalle liess 80.83 pCt. Br. finden, während die Formel $C_6H_2Br_4$: 81.2 pCt. Br. verlangt. Es ist diese Verbindung also das gewöhnliche, beim Bromiren des Benzols sich bildende Tetrabrombenzol (Lieb. Ann. 133, 52) und es entsteht in um so grösserer Menge, je länger das Erhitzen über 250° C. fortgesetzt wird.

Aus der Barytwasserlösung scheiden sich, nach dem Entfernen des freien Aetzbaryts und nach gehörigem Concentriren, zunächst fast farblose Nadeln eines Barytsalzes ab, welches nur sehr geringe Reaktion auf einen Stickstoffgehalt giebt: die Mutterlauge zeigt bei weiterem Eindampfen immer gelbere Farbe und nachdem noch mehrere ähnliche Krystallisationen, wie die erstere, erhalten sind, trocknet die letzte Mutterlauge über Schwefelsäure zu einer dunkelcitronengelben, strahligen Krystallmasse ein, die offenbar zum grossen Theil aus orthonitrobenzoësauem Baryt besteht. Durch oft wiederholtes fraktionirendes Umkrystallisiren der einzelnen Abscheidungen, combinirt mit fraktionirendem Ausziehen mit wenig kaltem Wasser, gelingt es, den grössten Theil des Barytsalzes vollkommen stickstofffrei, in Form weisser Nadeln zu erhalten: die aus diesem Salz abgeschiedene Säure zeigt ziemlich constant den Schmelzpunkt 135° C., und das Salz selbst ergab bei der Analyse Zahlen, welche genau auf die Formel: $Ba.(C_7H_3Br_2O_2)_2 + 3H_2O$, stimmen:

	Berechnet	Gefunden 1	2
$3\,H_2O$	7.21	7.12	7.20 pCt.

Von den 3 Molekülen Wasser werden 2 Moleküle schon über Schwefelsäure im Exsiccator abgegeben, während das dritte erst beim Erhitzen über 100° C. entweicht. Das lufttrockene Salz verlor bei 8 tägigem Stehen im Exsiccator 4.63 pCt., und nachher beim Erhitzen auf 115° C. noch 2.49 pCt. an Gewicht; (berechnet: 4.8 pCt. und 2.5 pCt. H_2O).

Bei den Baryum- und Brombestimmungen des entwässerten Salzes ergaben sich folgende Daten:

	Berechnet für $Ba.(C_7H_3Br_2O_2)_2$	Gefunden 1	2	3
Ba	19.71	19.55	19.59	19.59 pCt.
Br	46.04	45.53	45.99	— -

Während es uns unmöglich war, durch oft wiederholtes fraktionirendes Umkrystallisiren dieses Salz weiter zu zerlegen, indem immer wieder dieselben Krystalle, deren Säure stets den Schmelzpunkt 135° C. zeigte, erhalten wurden, gelingt es leicht, aus der freien Säure durch Ausziehen mit kochendem Wasser 2 verschiedene Säuren zu isoliren. Behandelt man nämlich die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure mit etwa der 100fachen Menge kochenden Wassers, so wird ein grosser Theil derselben gelöst und aus der erkaltenden Lösung krystallisiren in flockiger Ausscheidung kleine Krystallnädelchen, welche bei 148° C. schmelzen und diesen Schmelzpunkt auch beim fraktionirenden Umkrystallisiren in allen Fraktionen behalten. Durch nochmaliges Auskochen des ungelöst gebliebenen Rückstandes mit vielem heissen Wasser wurde beim Erkalten der nun erhaltenen Lösung eine zweite Krystallisation erhalten, die wieder den Schmelzpunkt 135° C. zeigte, aus der aber durch Ausziehen mit kleineren Mengen Wasser noch weitere Portionen der Säure vom Schmelzpunkt 148° C. isolirt werden konnten. Der nach nochmaligem Auskochen mit vielem Wasser hinterbliebene Rückstand behält auch nach weiterm Ausziehen constant den Schmelzpunkt von 153° C. Diese zweite Säure, die übrigens nur in untergeordneter Menge bei der Reaktion entsteht, krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Krystallnadeln, ist, wie aus ihrer Darstellung hervorgeht, in Wasser sehr schwer löslich und liefert ein Barytsalz, das in glänzenden, farblosen Blättchen mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser krystallisirt. Gefunden wurden beim Trocknen dieses Salzes auf 120° C. 5.99 pCt. H_2O; während die Formel $Ba.(C_7H_3Br_2O_2)_2 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$ verlangt: 6.08 pCt. H_2O. Das entwässerte Salz lieferte 19.65 pCt. Ba (berechnet 19.71 pCt. Ba). Wir glauben diese Säure vom Schmelzpunkt 153° C. als Ortho-Allometa-Dibrombenzoësäure (1—2—5)

ansprechen zu sollen, wahrscheinlich also identisch mit den von Hübner und Lawrie[1]), v. Richter[2]), von Neville und Winther[3]) und von Smith[4]) erhaltenen Säuren, wenn auch die verschiedenen Angaben unter einander ziemlich bedeutend differiren.

Die Säure vom Schmelzpunkt 148° C. halten wir dagegen für die Ortho-Meta-Dibrombenzoësäure (1—2—3), identisch mit der von Neville und Winther[5]) aus Meta-Ortho-Dibromtoluol erhaltenen Säure, für die sie den Schmelzpunkt zu 146°—148° C. angeben. — Diese Säure entsteht bei unserer Reaktion in vorwiegender Menge: Ihre Analysen liessen folgende Zahlen finden:

	Berechnet für $C_7H_4Br_2O_2$	Gefunden 1	2	3
C	30.00	29.54	29.57	29.59 pCt.
H	1.43	1.89	—	1.53 -
Br	57.14	56.85	—	— -

Das Barytsalz, das in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt in farblosen, warzenförmigen Aggregaten, welche aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen und 3 Mol. Krystallwasser enthalten. — Gefunden H_2O = 7.29 pCt., während die Formel: $Ba.(C_7H_3Br_2O_2)_2 + 3H_2O$ verlangt: H_2O = 7.21 pCt. — Das entwässerte Salz lieferte 19.67 pCt. Ba. (Berechnet: 19,71 pCt. Ba.)

Das Kalksalz krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten, weissen Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten: Gefunden 5.53 pCt. — Berechnet 5.68 pCt. H_2O.

Das entwässerte Salz ergab einen Gehalt von 6.91 pCt. Ca, während die Berechnung 6,69 pCt. Ca verlangt.

Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen Nadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind: Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser und verlieren dieses schon beim Stehen über Schwefelsäure. — Gefunden wurden: 5.87 pCt. H_2O; die Formel: $KC_7H_3Br_2O_2 + H_2O$ verlangt: 5.36 pCt. H_2O.

Die Untersuchung der beschriebenen Säuren wird fortgesetzt und ebenso lasse ich nach den oben citirten Methoden die betreffenden Säuren in grösseren Mengen darstellen, um die noch vorhandenen Widersprüche in den verschiedenen Angaben über dieselben resp. über ihre Salze zu lösen.

Freiburg, den 5. Mai 1881.

---

[1]) Diese Berichte X, 1704.
[2]) Diese Berichte VII, 1145 und VIII, 1418.
[3]) Diese Berichte XIII, 968.
[4]) Diese Berichte X, 1706.
[5]) Diese Berichte XIII, 965.

218. W. Halberstadt: Erklärung.

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

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung des Hrn. Prof. Claus sehe ich mich veranlasst, meine neuliche Notiz über das Verhalten der Paranitrobenzoësäure gegen Brom dahin zu vervollständigen, dass die Arbeit des Hrn. Lade über die gleiche Reaktion der Orthonitrobenzoësäure, wie ich leider neulich auszuführen unterlassen habe, bereits beendigt war, als ich meine, im Freiburger Laboratorium auf Veranlassung des Hrn. Prof. Claus begonnene Arbeit hier in Aachen wieder aufnahm und dass die von Hrn. Lade bei seiner Untersuchung erhaltenen Resultate mir in mancher Beziehung bei meinen Versuchen zu Anhaltspunkten gedient haben.

Aachen, den 5. Mai 1881.

---

219. M. A. von Reis: Ueber die Benutzung einiger oxalsaurer Salze in der Analyse.

(Eingegangen am 11. Mai.)

In letzter Zeit ist von A. Classen eine neue quantitative analytische Methode angegeben worden, welche die Bestimmung von Magnesium, Kupfer, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel, ferner die Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen und die Trennung des Eisens und Aluminiums (Phosphor- und Arsensäure) von Kupfer, Zink, Mangan u. s. w. gestattet. Ich habe nun diese Methode, welche vor den bisherigen Verfahren erhebliche Vorzüge und Erleichterungen bietet, ausgedehnt zur Bestimmung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und ferner Versuche angestellt, welche darthun, dass das Verfahren auch in der qualitativen Analyse mit Vortheil angewandt werden kann.

Die Resultate sind folgende.

Versetzt man eine neutrale Silberlösung mit neutralem Kalium- oder Ammoniumoxalat, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher in dem Fällungsmittel ein wenig löslich ist und zwar etwas mehr in Kaliumoxalat, als in dem Ammoniumsalz. Die Gegenwart von Kaliumverbindungen erhöht die Löslichkeit des oxalsauren Silbers bedeutend. Um Silber als oxalsaures Silber zu bestimmen, verfährt man in folgender Weise. Die neutrale oder schwach essigsaure Lösung wird mit Ammoniumoxalat, unter Vermeiden von Ueberschuss, versetzt, der Niederschlag nach vollständigem Absetzen filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Da das oxalsaure Silber bei etwa 140° ex-

plodirt, lässt es sich nicht direkt durch Erhitzen in wägbaren Zustand überführen. Man bringt daher den Niederschlag sammt Filter in einen Tiegel, setzt etwas concentrirte Salpetersäure hinzu und erhitzt sehr vorsichtig bis zur Rothgluth.

Bei Gegenwart von Kupfer versetzt man die Lösung so lange mit Ammoniumoxalat, bis der sich absetzende Niederschlag rein weiss und die Flüssigkeit blau erscheint. Der Niederschlag wird mit Wasser, welches mit etwas Ammoniumoxalat versetzt ist, ausgewaschen.

Es ist, wenn Kupfer vorwiegt, zu empfehlen, den Niederschlag nach dem Abfiltriren der blauen Lösung mit Ammoniumoxalat zu übergiessen. Färbt sich dabei die Flüssigkeit noch blau, so wird mehr hinzugefügt und nach einiger Zeit filtrirt.

Mit Ammoniumoxalat gefällt:

Angewandt Silber	Kaliumnitrat	Gefunden Silber
0.1594 g	—	0.1575 g
0.1594 -	—	0.1580 -
0.1594 -	—	0.1581 -
0.1594 -	—	0.1570 -
0.1594 -	—	0.1585 -
0.1594 -	—	0.1575 -
0.1062 -	—	0.1056 -
0.1062 -	0,2 g	0.1030 -
0.1062 -	0.3 -	0.1010 -

Mit Kaliumoxalat gefällt:

Angewandt Silber	Gefunden Silber
0.1062 g	0.1030 g
0.1062 -	0.1042 -
0.1062 -	0.1040 -

Bei Gegenwart von Kupfer

Angewandt Silber	Kupfer	Gefunden Silber
0.1062 g	0.2 g	0.1055 g
0.1594 -	0.4 -	0.1584 -
0.2122 -	1.0 -	0.2100 -
0.2122 -	0.5 -	0.2120 -
0.1640 -	0.01 -	0.1635 -
0.1640 -	0.08 -	0.1630 -
0.1640 -	0.15 -	0.1635 -
0.1640 -	0.36 -	0.1625 -

Blei verhält sich dem Silber sehr ähnlich, es ist jedoch in Kaliumoxalat löslicher, mit welchem es ein Doppelsalz bildet, von der Zusammensetzung:

$$PbC_2O_4, K_2C_2O_4 + 2\tfrac{1}{2}\,aq.$$

	Berechnet	Gefunden
PbO	44.18	44.01 pCt.
K_2O	18.54	18.40 -
C_2O_3	28.41	28.44 -
H_2O	8.87	8.95 -
	100.00	99.80 pCt.

Das Blei lässt sich indessen sehr gut nach der von **Classen** für Zink u. s. w. angegebenen Methode bestimmen. Man versetzt die neutrale Lösung des Salzes mit etwa der dreifachen Menge von Kalium- oder Ammoniumoxalat und erhitzt mit dem doppelten Volumen concentrirter Essigsäure zum Sieden. Die Bleiverbindung setzt sich als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, der mit einer aus gleichen Theilen Alkohol, Essigsäure und Wasser bestehenden Mischung ausgewaschen wird. Das Bleioxalat wird in einem Porzellantiegel vorsichtig erhitzt und nach erfolgter Zersetzung mit geschmolzenem Ammoniumnitrat geglüht.

Ist neben Blei Kupfer vorhanden, so verfährt man, da das Bleioxalat in Ammoniumoxalat schwer löslich ist, wie beim Silber.

Angewandt		Gefunden
Bleioxyd	Kaliumnitrat	Bleioxyd
0.2300 g	—	0.2290 g
0.2300 -	—	0.2300 -
0.2300 -	—	0.2297 -
0.2300 -	—	0.2297 -
0.2300 -	—	0.2295 -
0.2300 -	—	0.2300 -
0.2300 -	—	0.2298 -
0.2300 -	1.0 g	0.2300 -
0.2300 -	1.0 -	0.2295 -
0.2300 -	1.5 -	0.2296 -
0.2300 -	1.5 -	0.2296 -

Gegenwart von Kupfer.

Angewandt		Gefunden
Bleioxyd	Kupferoxyd	Bleioxyd
0.2300 g	0.14 g	0.2285 g
0.2300 -	0.10 -	0.2295 -
0.2300 -	0.25 -	0.2286 -
0.2300 -	0.50 -	0.2295 -
0.2300 -	1.50 -	0.2290 -
0.2300 -	2.50 -	0.2280 -

Das oxalsaure Cadmium zeigt ein dem oxalsauren Zink ähnliches Verhalten. Die oxalsauren Alkalien geben mit einer neutralen Cadmiumlösung einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist, aus welcher Lösung oxalsaures Cadmium durch Essigsäure gefällt wird. Sind Chloralkalien vorhanden, so wird das Cadmium unvollkommen oder garnicht gefällt.

Die Bestimmung des Cadmiums geschieht in einer chlorfreien, neutralen Lösung desselben mit Kaliumoxalat und Essigsäure, genau wie beim Blei angegeben wurde.

Das Cadmiumoxalat wird in einen Porzellantiegel sehr vorsichtig erhitzt und nach erfolgter Zersetzung mit etwas Ammoniumnitrat schwach geglüht.

Angewandt		Gefunden
Cadmiumoxyd	Chlorkalium	Cadmiumoxyd
0.1620 g	—	0.1617 g
0.1620 -	—	0.1600 -
0.1620 -	—	0.1615 -
0.1620 -	—	0.1625 -
0.1620 -	—	0.1610 -
0.1620 -	0.2 g	0.1520 -
0.1620 -	0.15 -	0.1550 -

Eine Wismuthlösung mit oxalsaurem Alkali und Essigsäure behandelt, zeigt ein von den bisher untersuchten Metallverbindungen abweichendes Verhalten; es scheidet sich dabei nicht das oxalsaure Wismuth aus, sondern ein Doppelsalz der Zusammensetzung:

$$Bi_2(C_2O_4)_3K_2C_2O_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Bi_2O_3	55.06	54.24 pCt.
K_2O	11.06	10.25 -
C_2O_3	33.88	—
	100.00.	

Das Filtrat von der Fällung mit Ammoniumsalz färbt sich durch Schwefelwasserstoff schwach braun; dasjenige aber vor der Fällung mit Kaliumsalz bleibt farblos. Zur Bestimmung des Wismuths verfährt man wie folgt.

Aus der Auflösung von Wismuth wird die freie Säure durch Eindampfen entfernt und das Salz mit Hülfe von Essigsäure in Lösung gebracht. Das Wismuth wird nun mit Kaliumoxalat in die Doppelverbindung übergeführt und diese mit Essigsäure gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf Zusatz von Ammoniumnitrat geglüht und der Rückstand, zur Entfernung des Kaliumcarbonats, mit heissem Wasser ausgelaugt. Wendet man statt Kaliumoxalat das Ammoniumsalz an, so umgeht man das Auswaschen, die Resultate fallen dann aber etwas zu niedrig aus.

Mit Kaliumoxalat.

Angewandt Wismuthoxyd	Gefunden Wismuthoxyd
0.2336 g	0.2328 g
0.2336 -	0.2332 -
0.2336 -	0.2334 -
0.2336 -	0.2330 -
0.2336 -	0.2334 -
0.2336 -	0.2335 -

Mit Ammoniumoxalat.

Angewandt Wismuthoxyd	Gefunden Wismuthoxyd
0.2316 g	0.2305 g
0.2316 -	0.2298 -
0.2316 -	0.2315 -
0.2316 -	0.2300 -
0.2316 -	0.2296 -
0.2316 -	0.2308 -

Bestimmung der Thonerde.

Wenn man zu einer neutralen Lösung der Chloride oder Sulfate des Eisenoxyds, der Thonerde und des Chromoxyds, etwas Chlorcalcium und dann tropfenweise Ammoniumoxalat hinzufügt, so löst sich der entstandene Niederschlag von Calciumoxalat wieder auf. Man kann das Hinzufügen von Ammoniumoxalat bis zu einem gewissen Punkt fortsetzen, ehe das Calciumoxalat sich bleibend niederschlägt. Die nöthige Menge von Ammoniumoxalat, sowie die Leichtigkeit des Lösens des entstandenen Niederschlages ist bei den drei Oxyden sehr verschieden. In einer Eisenoxydlösung verschwindet der Niederschlag sofort ohne Erwärmen. Die zur Erzeugung einer bleibenden Trübung nothwendige Menge von Ammoniumoxalat ist gleich vier Molekülen auf ein Molekül Eisenoxyd.

In einer kalten Thonerdelösung verursacht der erste Tropfen von Ammoniumoxalat eine Trübung, die jedoch nach einigem Stehen sich wieder löst. Erhitzt man aber zum Sieden, so verschwindet die Trübung leicht. Die erforderliche Menge Ammoniumoxalat entspricht drei Molekülen auf ein Molekül Thonerde.

Beim Chromoxyd endlich verschwindet der Niederschlag nicht sogleich beim Erhitzen, sondern es erfordert ein andauerndes Kochen, um das Calciumoxalat zu lösen. Ein Zusatz von Chlorammonium erleichtert die Reaktion. Hat man zu einem der drei Oxyde soviel Ammoniumoxalat zugesetzt, dass ein bleibender Niederschlag entsteht,

und filtrirt dann ab, so kann man im Filtrate den Gehalt an Oxalsäure mit Chamäleon bestimmen. Verfährt man in dieser Art, so zeigen sich die Resultate um 1 bis 2 pCt. zu hoch. Wahrscheinlich wird dann Calciumoxalat in Lösung gehalten. Um nun die Thonerde zu titriren, verfährt man in folgender Weise. Die Lösung der Thonerde wird zur Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt und etwas Chlorcalcium zugefügt. Operirt man mit einer schwefelsauren Lösung, so ist zu beachten, dass nicht zu viel Chlorcalcium zugesetzt wird, weil sonst das sich ausscheidende Calciumsulfat Anlass zu Irrungen geben kann. Man setzt nun nach und nach eine titrirte Lösung von Ammoniumoxalat hinzu, hält die Flüssigkeit im Sieden und beobachtet, wann eine deutliche Trübung eintritt, welche das Ende der Reaktion anzeigt. Für drei Moleküle Ammoniumoxalat bringt man ein Molekül Thonerde in Rechnung.

Versucht man auf diese Weise Eisenoxyd zu titriren, so erhält man stets zu hohe Werthe.

Angewandt		Gefunden
Kalialaun,	darin Thonerde	Thonerde
0.6037 g	0.0647 g	0.0670 g
0.5252 -	0.0564 -	0.0570 -
0.5657 -	0.0606 -	0.0628 -
0.2742 -	0.0294 -	0.0301 -
0.9330 -	0.100 -	0.1012 -
0.9830 -	0.1046 -	0.1080 -
0.5067 -	0.0543 -	0.0568 -
0.6720 -	0.0718 -	0.0716 -

In folgender Reihe ist die Thonerdelösung vom Kaliumoxalat abfiltrirt und die Oxalsäure mit Chamäleon titrirt.

Angewandt		Gefunden
Kalialaun,	darin Thonerde	Thonerde
0.8860 g	0.0949 g	0.1108 g
0.7324 -	0.0785 -	0.0904 -
0.8414 -	0.0902 -	0.0987 -
0.5840 -	0.0626 -	0.0693 -
0.7074 -	0.0752 -	0.0904 -

Benutzung der oxalsauren Verbindungen in der qualitativen Analyse.

Wenn in dem durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlag phosphorsaure und oxalsaure Erden vorhanden sind, so ist bekanntlich die Untersuchung derselben bedeutend erschwert; auch ist die Aus-

scheidung der Phosphorsäure, wie man sie nach den bisherigen Methoden ausführen muss, keine leichte Manipulation. Bei Befolgung der Classen'schen Methode umgeht man diese Schwierigkeiten, weil nach diesem Verfahren die Metalle abgeschieden werden und die Phosphorsäure in Lösung bleibt. Der Schwefelammoniumniederschlag wird zu diesem Zwecke wie gewöhnlich mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff behandelt und die von Kobalt und Nickel abfiltrirte Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Hülfe von etwas Essigsäure durch Kaliumoxalat in Lösung gebracht und dann mit dem doppelten Volumen Essigsäure zum Sieden erhitzt. Wenn der hierbei entstandene Niederschlag A sich abgesetzt hat, so filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit zwei Volumen starken Alkohols. Nachdem der hierdurch entstandene Niederschlag B sich ausgeschieden hat, wird wiederum abfiltrirt. Im Filtrate befindet sich nun sämmtliche Phosphorsäure, welche mit Ammoniak und Chlormagnesium gefällt resp. nachgewiesen werden kann.

Der Niederschlag A enthält Mangan, Zink, Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum als oxalsaure Salze. Diese werden mit der aus gleichen Theilen bestehenden Mischung von Alkohol, Essigsäure und Wasser ausgewaschen. Die verschiedenen Oxyde werden nun in folgender Weise nachgewiesen. Ein kleiner Theil des Niederschlages wird auf Platinblech erhitzt. Wird die Probe dunkel, so ist Mangan vorhanden. Durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter lässt sich die Anwesenheit von Mangan noch bestätigen. Der andere Theil des Niederschlages wird mit einer concentrirten Salmiaklösung unter Zusatz von Essigsäure ausgekocht. In Lösung gehen: Mangan-, Zink-, Strontium- und Baryumoxalat; Calciumoxalat bleibt ungelöst zurück. Letzteres wird in Salzsäure aufgenommen, mit Schwefelsäure versetzt und wenn kein Niederschlag entsteht (ein Zeichen, dass mit Salmiak genügend ausgekocht war), starker Alkohol zugefügt, wodurch Calciumoxalat ausgeschieden wird.

Die Chlorammoniumlösung wird eingeengt, ein Theil davon mit Ammoniak versetzt, doch so, dass die Flüssigkeit sauer bleibt, und mit Schwefelwasserstoff das Zink gefällt. Ein anderer Theil wird ammoniakalisch gemacht und mit Natriumphosphat auf Magnesium geprüft. Dem Rest wird Schwefelsäure zugefügt und die Sulfate von Strontium und Baryum mit Hülfe eines Gemisches von einem Theil Kaliumsulfat und drei Theilen Kaliumcarbonat getrennt.

Der Niederschlag B, welcher die Oxalate von Eisen, Chrom, Uran und Thonerde enthält, wird geglüht, in Salzsäure aufgenommen, und wie gewöhnlich getrennt.

Vorstehende, auf Anregung des Hrn. Prof. Classen entstandene Arbeit ist im Universitätslaboratorium zu Freiburg ausgeführt worden [1]).

Aachen, 10. Mai 1881.

220. H. Grüneberg: Die Darstellung von schwefelsaurem Kali aus den Stassfurter Kalirohsalzen.

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. April vom Verfasser.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Wie bekannt, enthalten die Stassfurter Kalirohsalze ausser dem Chlorkalium (16 pCt.) in Form von Carnallit ($KCl + MgCl_2 + 6H_2O$) und anderen Salzen auch schwefelsaures Magnesium in Form des Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), von letzterem etwa 17.5 pCt.

Bald nach Beginn der Verarbeitung dieser Stassfurter Rohsalze, welche in das Jahr 1861 fällt, war es das Bestreben, aus demselben nicht allein das für die Salpeterfabrikation erforderliche Chlorkalium darzustellen, sondern auch das für andere hochwichtige Zweige der chemischen Industrie (die Fabrikation von Pottasche und chromsaurem Kali) erforderliche schwefelsaure Kali. Die Gegenwart eines die Schwefelsäure nur leicht gebunden haltenden Salzes, des schwefelsauren Magnesiums, schien hierzu aufzufordern. Verfasser dieses, interessirt in der Fabrikation des Kalisalpeters wie der Pottasche, machte sich deshalb bereits im Jahre 1862 an diese Aufgabe und stellte, zunächst mit reinen Materialien arbeitend, das bereits bekannte Doppelsalz aus schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium dar, indem er 1 Aequivalent Chlorkalium und 2 Aequivalente schwefelsaures Magnesium heiss löste und das gebildete Doppelsalz ($K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$) durch Krystallisation gewann. Aus diesem Doppelsalz das schwefelsaure Magnesium zu entfernen, war die nächste Aufgabe. Durch eine wiederholte Umkrystallisation desselben gelang es zwar, Salze zu gewinnen, welche immer reicher an schwefelsaurem Magnesium und immer ärmer an schwefelsaurem Magnesium waren, doch war dies eine umständliche und deshalb recht kostspielige Fabrikation. Ein anderer Weg, dies Doppelsalz mit einem Aequivalent Chlorkalium zu mischen und durch das hierin enthaltene Kalium das Magnesium des Doppelsalzes zu substituiren, nach der Formel $2K_2SO_4 + MgSO_4 + 3KCl = 3K_2SO_4 + (KCl + MgCl_2)$ liess das erwünschte Ziel erreichen. Verfasser glaubte Anfangs gefunden zu haben, dass diese Zerlegung nur bei einer hohen Temperatur resp. in Gefässen, welche mit einer Dampfspannung von 2 At-

[1]) Die ausführliche Arbeit ist inzwischen als Dissertationsschrift erschienen.

mosphären arbeiteten, ausführbar sei und suchte darauf im Mai des Jahres 1862 ein preuss. Patent nach [1]).

Weitere Versuche aber zeigten, dass die erwünschte Zerlegung auch unter einfacheren Verhältnissen zu erreichen war. In den Fabriken von C. Zimmer und Douglas wurden mit Erfolg Versuche angestellt, die mit starker Spannung arbeitenden Apparate zu vermeiden, und heute denkt Niemand mehr daran, sich derselben zu bedienen. Immerhin war der Weg gezeigt, wie aus dem Doppelsalz das schwefelsaure Kalium zu isoliren sei, und es wurde auf dieser Grundlage weiter gearbeitet.

Zunächst musste man bestrebt sein, für die Darstellung des Doppelsalzes (Schönit)[2]) sich möglichst reine Rohstoffe zu schaffen. War für das Chlorkalium dieser Weg durch die inzwischen entwickelte Chlorkalium-Industrie geschaffen, so fehlte es doch noch an einem Mittel, das schwefelsaure Magnesium (Kieserit) in möglichst reiner Form zu gewinnen, denn der aus den Rohsalzschächten geförderte sogenannte Kieserit war ein ziemlich unreines Gemenge von schwefelsaurem Magnesium und Steinsalz mit wenigem Carnallit. Verfasser gelangte zu reinem Kieserit durch das von ihm s. Z. eingeführte Aufbereitungsverfahren in den mit Chlormagnesiumlauge arbeitenden Setzmaschinen, welches den mit Steinsalz gemengten Kieserit als den specifisch schwersten Körper am Grunde der Setzkasten erscheinen liess. Dieser Kieserit wurde auf feinem Drahtsiebe in Wasser oder dünne Lauge getaucht, hier löste sich das Steinsalz auf, der eingesprengte Kieserit fiel als stärkemehlartige Substanz durch die Maschen des Siebes, um sich am Boden der Lösegefässe abzulagern. Später wurden zu demselben Zwecke die kieseritbaltigen Löserückstände der Chlorkaliumfabriken verwendet und auch die Apparate zur Trennung von Kieserit und Steinsalz vereinfacht, sogenannte Waschtrichter eingeführt.

Mittels des so gewonnenen Kieserits und hochgrädigen Chlorkaliums wurde nun das Doppelsalz Schönit gebildet; Anfangs löste man beide Körper heiss und liess dann den Schönit krystallisiren, später, und dies wurde von Dr. Schmidtborn[3]) eingeführt, wurde nur der Kieserit heiss gelöst und die Lauge auf trockenes, gesiebtes Chlorkalium gelassen, welches sich dann während des Erkaltens der Lauge in Schönit umsetzte.

Neben diesen Arbeiten liefen Versuche mit einem im Leopoldshaller Schachte gefundenen sogenannten „harten Salz", welches be-

[1]) Dasselbe wurde im August gleichen Jahres ertheilt und hatte zur Folge, dass ein Jahr später Hr. Dr. Clemm diesen Process in ein umfangreiches Patentgesuch einschloss. Siehe Wagner's Jahresbericht 1864 p. 256.

[2]) Der Kürze wegen wollen wir dies Doppelsalz ($K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$) später immer Schönit nennen.

[3]) 1864 in der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Stassfurt.

stand aus Sylvin (KCl), Kieserit und Kochsalz und beim Lösen und Krystallisiren auf einfache Weise den Schönit ergab. Bald darauf wurde der Kainit gefunden, welcher den Schönit schon fertig gebildet enthielt und nunmehr das geeignetste Material zu bilden schien. Aber der Kainit wurde hoch im Preise gehalten, ergab, weil er ganz gelöst wurde, viel Mutterlauge, mit der man nicht gut umzugehen wusste, weil dieselbe in der Siedehitze durch gegenseitige Zersetzung von Chlormagnesium und schwefelsaurem Kalium, schwefelsaures Magnesium und Chlorkalium ergab. Zwar wurden später [1]), um die Mutterlauge unterhalb der Siedehitze abzudampfen, sehr grosse flache Pfannen angelegt, welche mit Schmauchfeuer betrieben wurden; auch wurden sogenannte mechanische Evaporateurs angeschafft, welche durch Oberflächenverdunstung rotirender hohler Kupferlinsen, die von gebrauchtem Dampf durchströmt wurden, die Lauge bei niedriger Temperatur verdampfen, aber diese langsame Verdunstung der Lauge erwies sich doch verhältnissmässig als so kostspielig, dass sie der Rentabilität des Verfahrens Eintrag that. Trotz des scheinbar am meisten geeigneten Materials Kainit blieb die Fabrikation von Schönit aus Kieserit und Chlorkalium lange Zeit hindurch obenan; sie wurde ausser von der Firma des Verfassers [2]) von den Firmen Wünsche und Göring, Leopoldshall, und Andrae und Grüneberg, Stettin, ausgeführt.

Der auf die eine oder andere Weise dargestellte Schönit musste nun in schwefelsaures Kalium umgewandelt werden und hierzu diente ausschliesslich das vom Verfasser bereits im Jahre 1862 aufgestellte Princip, die Zerlegung mit Chlorkalium. Zwei Wege waren es, die man hierzu einschlug, zwei gerade entgegengesetzte zwar, aber beide führten zum Ziele. Der eine war derjenige von Dr. Schmidtborn zuerst [3]) fabrikmässig durchgeführte: Heisses und concentrirtes Lösen des Schönits und Einwirkung der erhaltenen Lauge auf äquivalente Mengen trockenen Chlorkaliums, welches sich während des Erkaltens der Lauge in schwefelsaures Kalium umsetzte, oder Maceration des Schönits in Auslaugegefässen mit einer kaltgesättigten Chlorkaliumlösung, bis der ganze Schönit in schwefelsaures Kalium verwandelt war. Letzteres von F. Michels [4]) zuerst ausgeführt.

Die Behandlung der Mutterlauge war in beiden Fällen dieselbe, stets aber schwierig, weil der starke Gehalt der Lauge an Chlormagnesium, einem Zersetzungsprodukt des Schönits, wie bereits oben erwähnt, in der Siedehitze auf das in der Lauge befindliche schwefelsaure Kalium einwirkte und dasselbe in Chlorkalium verwandelte,

---

[1]) In der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Stassfurt.
[2]) Vorster und Grüneberg in Stassfurt.
[3]) Fabrik von Vorster und Grüneberg in Stassfurt.
[4]) Desgleichen siehe Wagner, Jahresbericht 1869, 242.

welches mit dem gebildeten schwefelsauren Magnesium dann Salzniederschläge ergab, die leicht anbrannten und schwierig zu behandeln waren, trotzdem sie eigentlich, falls die angewandten Rohstoffe rein waren, leicht hätten wieder in Schönit verwandelt werden können, wenn man dieselben richtig gattirt und in der Kälte hätte aufeinander einwirken lassen. Genug, die Verarbeitung der Mutterlauge war stets das Hinderniss einer rentablen Fabrikation, wenn auch sonst der Process glatt und elegant verlief, und das erzielte Fabrikat (K_2SO_4) von vorzüglicher Reinheit war. — Mit dem Erscheinen des neuen Patentgesetzes vom Juli des Jahres 1877 begann nun ein Streben nach neuen Methoden, aus dem Stassfurter Rohsalze das Doppelsalz Schönit und schwefelsaures Kalium darzustellen. 20 Patente auf verschiedene Verfahren liefern den Beweis, wie dringlich die Nothwendigkeit, von Stassfurt aus den Markt mit schwefelsaurem Kalium zu versorgen, empfunden ward.

Wollte Verfasser unternehmen, diese grosse Anzahl Verfahren für Darstellung von schwefelsaurem Kalium aus den Stassfurter Salzen zu kritisiren, so würde dies sicher eine undankbare Aufgabe sein. Dennoch möge ihm gestattet sein, aus dem Uebermass von zu Tage getretenen Ideen einzelne hervorzuheben, welche seiner Ansicht nach Beachtung verdienen. Vor Allem scheint es geboten zu sein, die Fabrikation des Schönits resp. schwefelsauren Kaliums mit Aufwand von einer möglichst geringen Menge Wassers zu betreiben und die abfallende Lauge so arm an Kalium, oder, was damit gleichbedeutend so reich an Chlormagnesium zu gewinnen, wie dies möglich ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus möchte das Verfahren des Verfassers R.-P. 5607, welches aufbereiteten Carnallit mit Kieserit in dem entsprechenden Aequivalentverhältnisse mit einander nass vermahlen lässt und den erhaltenen Salzbrei einer systematischen Auslaugung unterwirft, bis derselbe fast frei von Chlorverbindungen ist, das concentrirteste zu nennen sein. Bei Verwendung von Kainit als Rohmaterial dürfte das Verfahren von Borsche und Bringes R.-P. 10701, welche den Kainit bei einer Temperatur von 80° lösen und hierbei einen aufsteigenden Strom heissen Wassers anwenden, der in den vollgefüllten Lösegefässen sich nach und nach vollständig sättigt und beim Erkalten Schönit auskrystallisiren lässt, zu empfehlen sein; aber auch dasjenige von Dupré und Hake R.-P. 6053, welche den umgekehrten Weg einschlagen und durch eine Bittersalzlösung Chlormagnesium und Steinsalz aus dem feingemahlenen Kainit auslaugen und Schönit, freilich mit Unlöslichem gemengt, zurücklassen, hat unzweifelhaft viel für sich. Für Verarbeitung der bei Darstellung des Schönit, wie des schwefelsauren Kali verbleibenden Mutterlauge sollten die Verfahren von R. Grüneberg R.-P. 10753 und von Dr. Bernhardi R.-P. 12498, welche die Lauge nicht direkt ver-

dampfen, sondern dieselbe in der Chlorkaliumfabrikation verwenden, angemessen erscheinen. Auch das Verfahren von Dupré und Hake R.-P. 8021; Kainit mit Kalk zu mengen, hierdurch das schwefelsaure Magnesium zu fällen und schwefelsaures Kali aus der erhaltenen Lauge durch Verdampfung zu gewinnen, mag ökonomisch verwerthbar sein. Nach Ansicht des Verfassers aber liegt in der Combination verschiedener der genannten Verfahren die Lösung der Aufgabe und würde sich vor Allem empfehlen eine Combination des obengenannten Verfahrens von Dr. Borsche oder des zuerst genannten von Dupré und Hake 6053 mit denjenigen von Dr. Bernhardi oder R. Grüneberg. Ein Erfolg würde aber nur ein solches Verfahren zu nennen sein, welches schwefelsaures Kalium aus Stassfurter Salzen um ein wesentliches billiger herstellen lässt, als dies durch Zerlegen des Chlorkaliums mittelst Schwefelsäure in Sulfatöfen unter Mitberechnung der hierbei gewonnenen Salzsäure zu erreichen ist[1]).

Es ist möglich, dass die Stassfurter Industriellen zu diesem Ziel gelangen, wenn denselben stets, wie es augenblicklich bereits der Fall ist, das Kalium in der schwefelsauren Verbindung des Kainit billiger geliefert wird, als in der Chlorverbindung des Carnallits[2]).

Die Mittel, eine Sulfatindustrie in Stassfurt entstehen zu lassen, werden demnach heute lediglich in den Händen der vereinigten Rohsalzschächte liegen, und würde zu wünschen sein, dass diese dasjenige durchführen, was, allgemein aufgefasst, der deutschen chemischen Industrie am meisten frommt.

---

221. Edmund O. v. Lippmann: Ueber das Vorkommen von Malonsäure in den Inkrustationen der Verdampfapparate.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass sich in den Inkrustationen der Verdampfapparate die Kalksalze verschiedener organischer Säuren vorfinden, und habe von diesen die Aconitsäure und Tricarballylsäure isolirt, deren mehrfaches Vorkommen kurz darauf auch von Herrn Weyr bestätigt wurde. Ich habe nun die Untersuchung solcher Niederschläge fortgesetzt, und es ist mir gelungen, aus den-

---

[1]) Cfr. A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehntes. Braunschweig, im März 1875, 405.

[2]) Heute kosten 16 pCt. Chlorkalium im Carnallit ungefähr eben so viel wie 20 pCt Chlorkalium, berechnet aus den 24 pCt. schwefelsaurem Kalium des Kainits, so dass allen Ernstes Versuche gemacht werden, das werthvollere schwefelsaure Kalium des Kainits in Chlorkalium umzuwandeln. Die Patentanmeldung H. Böke 4955 hat bereits diese Reaktion zum Gegenstande.

selben noch mehrere organische Säuren darzustellen; es eignen sich zu solchen Versuchen vorzüglich die Inkrustationen, die sich zu Anfang und Ende der Kampagne, bei der Verarbeitung unreifer oder zersetzter Rüben bilden. Durch befreundete Hand bin ich wiederholt in Besitz grösserer Mengen solcher Kalksalze gekommen, welche aus böhmischen Fabriken stammten, wo sie sich zu Beginn der Rübenarbeit so massenhaft ausschieden, dass nach einer Woche die Verdampfkörper mit einer, bis einen halben Centimeter dicken Kruste bedeckt waren, die sich sehr fest, von strahligem Bruch, und deutlich krystallinischem Gefüge erwies.

Das Aufarbeiten dieser Niederschläge erfordert sehr viel Sorgfalt und Geduld. Sie sind zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser vollständig von anhaftendem Rübensaft zu befreien, und dann so lange mit kleinen Mengen reiner, verdünnter Zuckerlösung zu behandeln, bis die Farbstoffe in Lösung gegangen sind, und die Kalkverbindungen weiss, oder nur schwach grau gefärbt, zurückbleiben; es ist hiermit stets ein Verlust an Material verbunden, der sich aber nicht umgehen lässt, weil es kein besseres Mittel zur Entfernung der fremden Substanzen giebt. Man hat nun nochmals ganz rein auszuwaschen, gut zu trocknen, und fein zu pulvern; ein Theil des Pulvers wird in Wasser suspendirt, und der Kalkgehalt desselben bestimmt; dann wird der ganze Rest gleichfalls mit Wasser aufgeschlemmt, und durch die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Da jeder Ueberschuss dieser letzteren bei den späteren Operationen sehr störend ist, muss die Kalkbestimmung so genau als möglich gemacht und die Zersetzung mit grosser Vorsicht geleitet werden. Man erhält so eine Lösung der freien Säuren, welche man mit Alkohol versetzt, nach längerem Stehen vom gebildeten schwefelsauren Kalk abfiltrirt, eindampft und nach dem Abkühlen mit Aether ausschüttelt. In der Regel gelingt dies ohne Weiteres, manchmal jedoch kommt es vor, dass die ätherische Schicht nicht zur Trennung zu bringen ist und man eine Art Emulsion erhält, aus der sich auch nach mehrtägigem Stehen nichts abscheidet; in diesem Falle kann man die wässrige Lösung der Säuren, nachdem man sich überzeugt hat, dass dieselbe vollkommen neutral reagirt, sofort ganz zur Trockne eindampfen, und dann den Rückstand mit Aether ausziehen. Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Lösung wird auf flachen Schalen verdunstet; es scheiden sich hierbei am Rande schmierige, harzartige Substanzen aus, und eben solche bleiben auch im letzten Rest der Lösung zurück, welchen man daher nicht ganz eintrocknen lässt, sondern rechtzeitig aus der Schale entfernt. Die krystallisirten Säuren reinigt man am besten durch Behandeln mit kleinen Mengen Aether, welche zur völligen Lösung unzureichend sind. Eine genaue Trennung der gesammten gereinigten Säuren von einander ist nicht durchführbar;

annähernd lässt sie sich durch fraktionirte Krystallisation, durch Darstellung der Kalksalze und durch fraktionirtes Verdunsten der ätherischen Lösungen bewerkstelligen. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass diese Operationen stets mehrmals wiederholt werden müssen und unvermeidlicher Weise mit so bedeutenden Verlusten verknüpft sind, dass ausreichende Mengen Substanz nur erhalten werden können, wenn man gleich von Anfang an mit grossen Massen Rohmaterial arbeitet. Häufig aber wird man selbst dann Zeit und Mühe vergeblich aufgewendet haben, und macht der einzuschlagende Weg, sowie die Unsicherheit, überhaupt fassbare Produkte vorzufinden, diese Untersuchungen zu einer wahren Geduldprobe.

Auf die geschilderte Weise ist es mir gelungen, mehrere krystallisirte, in Aether lösliche Säuren zu isoliren, von welchen ich heute zunächst eine beschreibe, die bei einer der Darstellungen in grösserer Menge erhalten wurde. Sie bildet rhombische, blätterige Tafeln von ziemlicher Grösse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 134° C. schmelzen; die Analyse ergab 34.55 C, 4.01 H, 61.44 O, was der Formel $C_3H_4O_4$ entspricht, für die sich 34.61 C, 3.84 H, 61.55 O berechnet. Es ist dies die Formel der Malonsäure, mit deren Eigenschaften die oben angeführten sämmtlich übereinstimmen; den Schmelzpunkt derselben fand Dessaignes bei 140°, Heintzel bei 132°. Zur sicheren Feststellung der Identität wurde noch das Barytsalz der Säure dargestellt, welches die sehr charakteristischen Eigenschaften des malonsauren Baryums besass: glänzende, ziemlich dicke, sich verfilzende Prismen, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Das Salz enthält lufttrocken zwei Moleküle Krystallwasser, deren eines aber schon bei 100° C. entweicht; die Analyse ergab 12.89 C, 2.23 H, 50.03 Ba, 34.75 O, während die Formel $C_3H_2BaO_4 + 2H_2O$ verlangt: 13.09 C, 2.18 H, 49.82 Ba, 34.91 O. Auch das Kalksalz wurde bereitet; es krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich und entspricht der Formel $4C_3H_2CaO_4 + 7H_2O$.

Die Malonsäure ist bisher nur künstlich dargestellt worden, und ist ihr Vorkommen in der Natur hier zum ersten Male erwiesen.

222. C. Th. Thompson: Ueber die Nitrirung von Benzoylcyanid und seiner Derivate.

(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Anbetracht der Wichtigkeit der Amidoderivate der Phenylglyoxylsäure schien die Untersuchung von Interesse zu sein, ob es möglich wäre, durch direkte Nitrirung der Phenylglyoxylsäure das

entsprechende Nitroderivat zu erhalten. Hrn. Claisen, welcher mir die Aufklärung dieses Punktes überliess, sage ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank dafür.

Da das gewünschte Resultat durch Nitrirung der Phenylglyoxylsäure bei gewöhnlicher Temperatur kaum zu erhoffen war, wurden 10 Theile concentrirter Schwefelsäure nach dem Abkühlen auf —10 bis —15° C. nach und nach mit einem Theile Phenylglyoxylsäure versetzt. Die Mischung nahm eine dunkelrothe Farbe an, es entwickelt sich Gas und, obgleich die Mischung in einer Kältemischung stand, begann ihre Temperatur zu steigen. Beim Hinzufügen von trocknem, fein gepulverten Kaliumnitrat war das letztere noch mehr der Fall und es entwickelten sich ausser bedeutenden Mengen von Gas auch rothe Dämpfe. Ersichtlich war demnach eine Zersetzung eingetreten, und wurde deshalb das Produkt nicht weiter untersucht.

Substantiell dasselbe Resultat wurde erhalten, sobald Phenylglyoxylsäure zu starker auf —10° C. abgekühlter Salpetersäure zugesetzt wurde.

Möglich war es nun, dass Benzoylcyanid sich unter geringerer Zersetzung nitriren liess und wurde deshalb ein Theil desselben zu 10 Theilen Schwefelsäure, welche wie früher abgekühlt war, nach und nach hinzugefügt. Hierbei trat keine wesentliche Steigerung der Temperatur, noch eine Gasentwickelung auf und wurde nun die berechnete Menge trocknen Kaliumnitrats portionsweise eingetragen. Jede neu zugesetzte Menge desselben bewirkt eine Temperaturerhöhung, welche indessen 0° C. nicht übersteigen darf, widrigenfalls völlige Zersetzung unter Erhitzung auf 50—60° C. stattfindet. Nach 10—15 Minuten langem Stehen wird die Mischung in dünnem Strahle in Eiswasser gegossen und die trübe Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Wird die ätherische Lösung nunmehr durch Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdampft, so nimmt der über Schwefelsäure gestellte Rückstand nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit an. Der so erhaltene krystallisirte Körper wurde so viel wie möglich von dem anhaftenden Oele befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Er schmilzt hierbei unter Wasser vor dem Lösen. Im trocknen Zustande schmilzt er bei 141° C. und giebt ein Baryumsalz, welches in Nadeln krystallisirt und bei der Baryumbestimmung Zahlen lieferte, welche auf die Formel $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$ stimmten.

Die Substanz war demnach *m*-Nitrobenzoësäure. Die erhaltene Menge dieser Säure betrug etwa 37 pCt. des angewendeten Benzoylcyanids.

Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit enthält eine Cyan- und eine Nitrogruppe. Ihre Eigenschaften gestatteten nicht eine direkte Trennung der darin enthaltenen Körper und wurde sie deshalb sofort mit concentrirter Salzsäure versetzt, worin sie sich inner-

halb 24 Stunden fast vollkommen löst, während ein nur geringer Rückstand bleibt. Nach dem Abfiltriren und Waschen desselben mit Wasser löste er sich in Kalilauge und liess sich durch Kohlensäure daraus niederschlagen und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen.

Diese Substanz besitzt alle Eigenschaften des *m*-Nitrophenylglyoxylsäureamids, welches aus der *m*-Nitrobenzoësäure erhalten ist[1]), scheidet sich indessen bald in Nadeln, bald in charakteristischen schmalen Prismen aus. Beide Krystallformen besitzen denselben Schmelzpunkt, 151—152° C. Die erhaltene Substanzmenge genügte indessen nur für die Trennung der beiden Formen zur Bestimmung der Schmelzpunkte.

Wird der Körper mit Kaliumhydroxyd erhitzt, so entweicht viel Ammoniak und die Lösung oxydirt energisch Eisenoxydulhydrat. Wird derselbe mit Aetzkali so lange erhitzt, als noch Ammoniak entweicht, und nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt, so giebt eine Probe der ätherischen Lösung, vom Aether befreit und mit Schwefelsäure und Benzol erwärmt dieselbe Farbenreaktion wie *m*-Nitrophenylglyoxylsäure.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4NO_2.CO.CONH_2$
C	49.51	—	49.48 pCt.
N	13.38	14.74	14.44 -

Ungeachtet der Unzulänglichkeit der erstangeführten Stickstoffbestimmung kann es kaum zweifelhaft sein, dass der Körper *m*-Nitrophenylglyoxylamid ist; die erhaltene Menge desselben war sehr gering. 32 g des Cyanids lieferten weniger als ein Gramm des Nitroamidokörpers.

Die salzsaure Lösung, von welcher das Amid abfiltrirt war, enthält ein Gemisch von Säuren, welche sich grösstentheils durch Wasser niederschlagen lassen. Sie wurden dann in Barymsalze übergeführt, doch war es nicht möglich durch Umkrystallisiren einen Körper zu erlangen, dessen Zusammensetzung zu einer wahrscheinlichen Formel führte.

Ein bedeutend besseres Resultat gab die Nitrirung des Phenylglyoxylamids. Dasselbe wurde mit dem gleichen Gewicht von trocknem Kaliumnitrat gemischt und allmählich in ungefähr 10 Theile von Schwefelsäure eingetragen, welche auf —10° C. abgekühlt war. Eine nur geringe Entwicklung von Gas und rothen Dämpfen findet hierbei statt. Die Mischung wird in Eis gegossen und mit Natriumcarbonat versetzt, wodurch sofort ein Niederschlag entsteht, welcher

[1]) Diese Berichte XII, 1942.

nach dem Wiederauflösen in Kaliumhydroxyd durch Niederschlagen mit Kohlensäure und 4—5maliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Er scheidet sich dann in den schmalen, gelblichen Prismen aus, welche für das *m*-Nitrophenylglyoxylamid charakteristisch sind.

Zwei Proben, eine mit diesem Amid und die andere mit dem aus *m*-Nitrobenzoësäure erhaltenen Amid gaben bei der Schmelzpunktbestimmung im Kapillarrohr und bei Anwendung desselben Thermometers genau den gleichen Schmelzpunkt. Auch gab der Körper dieselben Reaktionen wie das aus Benzoylcyanid erhaltene Amid. Die bei der Verseifung und Reduktion erhaltene Säure lieferte ein leicht lösliches Baryumsalz und dieselbe Farbenreaktion wie *m*-Nitrophenylglyoxylsäure.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4NO_2.CO.CONH_2$
C	—	48.66	49.48 pCt.
N	14.37	14.52	14.44 -

Die erhaltene Menge des Nitroamids war eine verhältnissmässig grosse, insofern 12 g Phenylglyoxylamid 4.4 g beinahe reinen Nitroamids gaben.

Bei der Nitrirung des Phenylglyoxylamids wird ebenso wie bei der des Benzoylcyanids eine beträchtliche Menge von *m*-Nitrobenzoësäure gebildet, welche durch das Schmelzen unter Wasser, durch den Schmelzpunkt von 141° bei der getrockneten Substanz und durch Ueberführung in ein in Nadeln krystallisirendes Baryumsalz als solche identificirt wurde.

Die Lösung, aus welcher das rohe Nitroamid durch Natriumcarbonat niedergeschlagen worden war, wurde eingedampft und nachdem durch Stehenlassen in der Kälte der grösste Theil des Natriumsulfats daraus entfernt war, durch Eisensulfat in alkalischer Lösung reducirt. Das Filtrat giebt einen Niederschlag beim Ansäuern mit Salzsäure, und noch mehr des letzteren erhält man durch Auflösen des ausgeschiedenen Eisenoxyds in erwärmter Salzsäure und darauf folgendes Erkalten. Wird der so erhaltene Niederschlag mit einer grossen Menge Wassers gekocht und heiss filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten ein Körper in schmalen, sternförmig vereinigten Nadeln aus, welche nur eine sehr geringe Färbung besitzen. Indessen habe ich von diesem Körper nur so wenig erhalten, dass ich bis jetzt seine Natur nicht ermitteln konnte, doch hoffe ich ihn bald in grösserer Menge zu erhalten. In mancher Hinsicht verhält er sich nicht wie Isatin.

Cambridge, University laboratory.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über die Veränderungen des Aggregatzustandes in der Nähe des kritischen Temperaturpunkts von L. Cailletet und P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 92, 840). Verfasser haben, um die Vorgänge bei der Verdichtung der Gase, namentlich der Kohlensäure, in der Nähe des absoluten Siedepunkts derselben besser beobachten zu können, eine färbende Flüssigkeit und zwar das blaue Galbanumöl, welches nur das verflüssigte Gas färbt, angewendet und gefunden, dass nicht, wie Andrews angiebt, der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand allmählich, sondern plötzlich erfolgt, dass ferner die Nebelstreifen, die sich vor dem Erscheinen und dem Verschwinden der Flüssigkeit zeigen, schon aus verflüssigtem Gas bestehen und dass endlich auch bei einem Gemisch von Gas und Dampf (Luft und Kohlensäure) dieselben Erscheinungen wahrgenommen werden. Planer.

Untersuchungen über die Verflüssigung von Gasgemischen von L. Cailletet und P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 92, 901). Um die Erscheinungen, welche Gemische von einem leicht condensirbaren Gase, wie Kohlensäure, mit den sogenannten permanenten Gasen bei hohem Druck zeigen, zu studiren, haben Verfasser eine Reihe von Vorversuchen mit einer Mischung von Kohlensäure und Cyan angestellt. Da jedoch beim Zusammenpressen von Kohlensäure mit einem permanenten Gase sich flüssige Schichten von zunehmender Dicke bilden, die von dem Gasrest bedeckt sind, und da in den zur Untersuchung verwendeten Capillarröhren die Diffusion durch diese Schichten sehr langsam erfolgt, so dass eine schnelle Lösung nicht erfolgen kann, haben die Verfasser ihre Versuche in der Weise angestellt, dass sie das Gasgemenge oberhalb des kritischen Temperaturpunkts zusammenpressten und dann die Röhre abkühlten. Dadurch ist es ihnen gelungen, Gemische von Kohlensäure mit beträchtlichen Mengen von Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickstoff bei Temperaturen, die weit über dem absoluten Siedepunkt dieser Gase liegen, zu condensiren. Bei ihren Vorversuchen mit einem Gemenge von Kohlensäure und Cyan, die allein beschrieben werden, haben sie festgestellt, dass bei der Verflüssigung eine Volumenänderung (gegen die Summe der einzelnen Bestandtheile) eintritt, die innerhalb der Fehlergrenzen liegt, und dass man die Dichte und die Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure als des schwerer condensirbaren Bestandtheils auch oberhalb ihres absoluten Siedepunkts bestimmen kann, die Dichte des Cyans als bekannt vorausgesetzt. So haben sie denn die Dichte des flüssigen

Sauerstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs aus der Dichte des condensirten Gemisches dieser Gase mit Kohlensäure berechnet. Pinner.

Ueber den Einfluss der Wärme auf das Chlorid, Bromid und Jodid des Silbers und einige Chlorobromjodide desselben von G. F. Rodwell (*Proceed. Royal Soc.* XXXI, 291). Verfasser hat seine früheren Bestimmungen der Volume von AgCl, AgBr und AgJ bei Temperaturen zwischen den Schmelzpunkten und —60, (s. *Jahresb.* 1876, 75) soweit erforderlich, nach den von Carnelley neu bestimmten Schmelzpunkten der genannten Salze umgerechnet. Das Volum des Chlorides und Bromides bei —60 wurde als Einheit angenommen zum besseren Vergleiche mit dem Jodide, welches nach Fizeau sein Volummaximum bei dieser Temperatur besitzt.

Schmelzpunkt	451 ° C.	427 ° C.	527 ° C.	
Spec. Gew. bei 0°	5.505	6.245	5.675	
- - - Schmp.	4.919	5.595	5.522	
Volum bei —60° C.	1.000000	1.000000	1.017394	Volummaximum
- - —10° C.	—	—	—	
- - 0°	1.005547	1.006060	—	
- - 70°	—	—	1.017009	
- - 100°	1.015092	1.016560	—	
- - 142°	—	—	1.015750 1.000000	nach plötzl. Ausdehn. Dichtigkeitsmaximum
- - 200°	1.024937	1.027460	1.001649	
- - 300°	1.035082	1.038760	1.004493	
- - 400°	1.045227	1.050460	1.007337	
- - Schmp. (fest)	1.050319	1.053470	1.010929	
- - - (flüssig)	1.116427	1.122840	1.044990	

Das Jodsilber erfährt sonach durch Abkühlung vom Schmelzpunkte bis 142° C. eine Volumverminderung, dann aber (unter Temperatursteigerung auf 145.5° C; siehe *J. B.* 1876, 75) eine plötzliche Ausdehnung zu einem Volumen grösser als das beim Schmelzpunkte, und fährt hierauf fort sich auszudehnen mit der Verminderung der Temperatur. Das geschmolzene Jodsilber ist durchsichtig und plastisch über 142° C., krystallisch, undurchsichtig und spröde unter dieser Temperatur. Die vom Verfasser bezüglich ihrer Volumänderungen untersuchten Legirungen sind $AgJ . 2AgBr . 2AgCl$, $AgJ . AgBr . AgCl$, $2AgJ . AgBr . AgCl$, $3AgJ . AgBr . AgCl$ und $4AgJ . AgBr . AgCl$. Schertel.

Ueber die Ausdehnungscoefficienten von Jodblei, PbJ_2 und einer Verbindung des Jodbleies mit Jodsilber, $PbJ_2 . AgJ$, von G. T. Rodwell (*Chem. News* 1881, 169). Jodblei besitzt drei Ausdehnungscoefficienten: zwischen 0° und 205° C. ist die kubische Ausdehnung für 1° C. 0.00008317; zwischen 205° C. und 253° C. 0.0006378; zwischen 253° C. und dem Schmelzpunkte 0.000180. Die

Legirung von Jodblei und Jodsilber hat zwischen 0° und 118° C. den kubischen Ausdehnungscoefficienten von 0.0000306 für je 1° C.; zwischen 118° und 124° wird nur Wärme absorbirt ohne Volumänderung; bei 124° C. beginnt die Masse sich zu contrahiren, bis die Temperatur 139° erreicht ist; zwischen 139° und 144° findet wieder nur Wärmeabsorption statt und über 144° C. tritt eine stärkere Ausdehnung ein mit einem kubischen Ausdehnungscoefficienten 0.0001150 für 1° C. Die Legirung besitzt bei 0°, 130° C. und 282° C. gleiche Dichtigkeiten. Während der Abkühlung durch jenes Temperaturintervall, in welchem das Jodsilber aus dem amorphen in den krystallischen spröden Zustand übergeht, gibt die Legirung ein schrilles Geräusch aus.

Schertel.

Ueber das Atomvolumen des Stickstoffs von W. Ramsay (*Chem. soc.* 1881, I, 66). Bringt man die Condensationsdifferenz 3.5 in Rechnung, so ergiebt sich aus den Anilinderivaten das Volum des Stickstoffs zu ungefähr 7. Gefunden hat Ramsay das Volum von

Anilin = 109.1
Toluidin = 128.9
Dimethylanilin = 152.4.

Es berechnet sich für

Anilin, C_6H_7, $= (6 \times 11) + (7 \times 5.5) - 3.5 = 101.$
$109.1 - 101 = 8.1$
Toluidin, C_7H_9, $= (7 \times 11) + (9 \times 5.5) - 3.5 = 123.$
$128.9 - 123 = 5.9$
Dimethylanilin, C_8H_{11}, $= (8 \times 11) + (11 \times 5.5) - 3.5 = 145.$
$152.4 - 145 = 7.4.$

Das Mittel dieser drei Werthe ist nahezu 7. Kopp hat (*Ann. Chem.* 96) aus dem Volum des Anilins das Volum des Stickstoffs zu 2.3 berechnet. Nimmt man nun an, dass das Atomvolum eines Elementes oder das Molekularvolum einer Atomgruppe identisch ist mit dem Volum, welches sie in Verbindungen einnehmen, so ergiebt sich das specifische Gewicht des Stickstoffs bei seiner Siedetemperatur nach Ramsay $= \frac{14}{7} = 2$; nach Kopp $= \frac{14}{2.3} = 6.1$ Dem Verfasser will es aber nicht einleuchten, dass der Stickstoff bei seiner Siedetemperatur sechs Mal schwerer sei, als Wasser von 4°.

Schotten.

Ueber die Volumina einiger Verbindungen der Benzol-, Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe von W. Ramsay (*Chem. soc.* 1881, I, 63). Die gefundenen Molekularvolumina sind stets kleiner, als die — mit Zugrundelegung der Werthe 5.5 für Wasserstoff, 11 für Kohlenstoff, 7.8 und 12.2 für Sauerstoff — berechneten. Diese Differenz beträgt bei den Verbindungen der Ben-

zolreihe ca. 3,5, beim Anthracen 13, beim Phenanthren 12. Verfasser glaubt danach, in den aromatischen Verbindungen eine Condensation annehmen zu dürfen, die proportional ist der Anzahl der Kohlenstoffatome oder aber der Anzahl der Affinitäten. Schotten.

Ueber die Dampfdichte einiger Ammonium- und Ammoniakverbindungen von W. G. Mixter (*Amer. chem. journ.* 2, 153). Essigsaures und benzoësaures Ammon zerfallen beim Erhitzen unter niedrigem Drucke im Hofmann'schen Apparate vollständig in Ammoniak und die entsprechende Säure. Unter den erwähnten Versuchsbedingungen bei Anwendung von Hofmann's Methode findet sonach keine Bildung von Acetamid statt, welche Cahours bei Anwendung von Dumas Methode beobachtete. Die Verbindungen: $2\,NH_3\,.\,SiF_4$, $NH_3\,.\,BF_3$ und $2\,NH_3\,SnCl_4$ zerfallen bei Temperaturen über 300° in Ammoniak und die entsprechende Fluor- und Chlorverbindung. Schertel.

Bestimmungen specifischer Gewichte von F. W. Clarke (*Amer. chem. journ.* 2, 174). Verfasser giebt die specifischen Gewichte von 39 Salzen verschiedener Metallbasen mit organischen und unorganischen Säuren, welche unter seiner Aufsicht von mehreren seiner Schüler bestimmt worden sind. Die meisten derselben sind mitgetheilt in diesen Berichten XII, 1398. Schertel.

Anorganische Chemie.

Ueber das Magneteisenoxyd von Berthelot (*Soc. chim.* 35, 361). S. *diese Berichte* XIV, 498.

Ueber die Reduction der Chloride durch Wasserstoff von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 291). S. *diese Berichte* XIV, 254.

Studien über den Dampf des Ammoniumsulfhydrats von Isambert (*Compt. rend.* 92, 919). Verfasser hat die Dampfspannung des reinen und trockenen Ammoniumsulfhydrats bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und folgende Werthe gefunden:

bei 4.2° — 132 mm	bei 12° — 212 mm	bei 28° — 588 mm	bei 35.6° — 919 mm
- 6.1° — 142 -	- 15° — 259 -	- 30.9° — 696 -	- 37,9° — 1062 -
- 7.9° — 159 -	- 18° — 322 -	- 32.1° — 748 -	- 39.3° — 1156 -
- 9,5° — 175 -	- 22° — 410 -	- 32.6° — 772 -	- 42° — 1353 -
- 10.1° — 184 -	- 25.1° — 501 -	- 33.2° — 804 -	- 44.4° — 1560 -

Bei Gegenwart eines indifferenten Gases, wie Wasserstoff oder Stickstoff, besitzt das Ammoniumsulfhydrat dieselbe Spannkraft, dagegen ist die Tension desselben bei Gegenwart von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff beträchtlich kleiner und nimmt um so mehr ab,

je grösser die Quantität des einen oder anderen dieser beiden Gase ist. In ausführlichen Tabellen giebt Verfasser die Tension des Ammoniumsulfhydrats für verschiedene Temperaturen bei verschieden grossem Zusatz von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff. Pinner.

Revision des Atomgewichtes des Aluminiums von J. W. Mallet (*Americ. chem. Journ.* 8, 1—20). Die Abhandlung giebt die Kritik der früheren Atomgewichtsbestimmungen des Aluminiums und den ersten Theil der Arbeit des Verfassers, deren Ergebnisse bereits (*diese Berichte* XIII, 1133) mitgetheilt sind. Schertel.

Chemische Untersuchung der Laven aus der Umgegend von Catania von Leon. Ricciardi (*Gazz. chim.* XI, 138—165). Auf die an Details reiche Arbeit, welche vorzüglich mineralogisches Interesse bietet, kann hier nur verwiesen werden. Mylius.

Ueber eine neue Theorie der Umwandlung von Stabeisen in Stahl durch den Cementirungsprocess von R. Sydney Marsden (*J. chem. Soc.* CCXXI, 151). Verfasser hat in einer früheren Abhandlung: „The Diffusion of an Impalpable Powder into a Solid Body“ (*Proc. Roy. Soc. Edin.* 10, 712) gezeigt, dass amorphe Kohle in Gestalt eines unfühlbaren Pulvers bei einer Temperatur hoch über Rotgluth, doch unter Schmelzhitze des Porcellans, in das Porcellan diffundire und zuletzt dasselbe durchwandere, wenn sie mehrere Stunden damit in Contact bleibt. Die Tiegel waren von Berliner Porcellan, die eingedrungene Kohle konnte unter dem Mikroskope in einzelne Partikelchen unterschieden werden. Die Hauptmenge der Kohle war in der Glasur und den zunächstliegenden Theilen der Masse vorhanden. Der Verfasser sieht in diesem Vorgange einen völlig analogen Fall zur Cementation des weichen Eisens, geeignet diesen Process auf das einfachste zu erklären, zumal die geringen im Porcellan enthaltenen Spuren von Eisenoxyden nicht erlauben, das beobachtete Eindringen der Kohle, wie bei eisenreichen Ziegeln, als Folge der von Bell aufgefundenen Reaction zwischen Kohlenoxyd und Eisenoxyd aufzufassen. Die Thatsache, dass Kohle aus Eisen in ähnlicher Weise ausgezogen, wie bei der Cementation in dasselbe eingeführt werden kann (wenn Gusseisen in Hämatitpulver eingebettet zwei oder drei Tage zur hellen Rothgluth erhitzt wird) scheint dem Verfasser eine Stütze seiner Ansicht zu sein und zu beweisen, dass der Kohlenstoff in dem Cementstahle nicht in chemischer Verbindung mit dem Eisen existire. W. A. Miller hat Gusseisen mit 2.8 pCt. Kohlenstoff (2.217 gebundenem 0.583 als Graphit vorhandenem) in Hämatitpulver geglüht und gefunden, dass dadurch $\frac{1}{5}$ des gebundenen Kohlenstoffes entfernt wurden, während der Graphit eine weit geringere Verminderung erlitt. Nach dem Verfasser war der letztere der gröberen Form seiner Theilchen

wegen zur Wanderung ungeeignet, während der amorphe, sogenannte gebundene das Eisen bis zur Hämatitschichte durchdringen konnte.

Schertel.

Bleichloridbromid von Malvern W. Iles (*Americ. Chem. Journ.* Bd. 8, 52). Eine Verbindung der Formel Pb Cl Br wurde in Leadville als Hohofenproduct bei Verarbeitung der Bleicarbonate gefunden. Dieselbe trat theils in geschmolzenen warzigen Massen, theils in rein weissen, zarten dendritischen Blättchen, ähnlich wie Chlorblei, theils auch in Form von Nadeln auf. In letzterer Form wurden sie auch aus ihrer wässerigen Lösung bei langsamer Verdunstung erhalten.

Schertel.

Untersuchungen über die gemischten (complex) unorganischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Amer. chem. journ.* 2, 217 ff. und 281 ff.). Verfasser hat die von Scheibler (*diese Berichte* V, 801) entdeckten Phosphorwolframsäuren einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Untersuchung hatte viele Schwierigkeiten zu überwinden. Die normalen phosphorwolframsauren Alkalien werden nämlich durch Wasser leicht zersetzt unter Bildung von schwerlöslichen sauren Salzen complicirtester Zusammensetzung. Dabei verändert sich in vielen Fällen das im neutralen Salze herrschende Verhältniss zwischen Wolframsäure und Phosphorsäure, so dass aus der Zusammensetzung des entstandenen sauren Salzes kein Schluss auf die des ursprünglichen gestattet ist. Für die verschiedenen Phosphorwolframsäuren konnten bisher unterscheidende Reactionen nicht gefunden werden. Zur Darstellung der Salze hat Verfasser entweder die Methode Scheibler's befolgt oder Lösungen von neutralem wolframsaurem Natron und phosphorsaurem Natron gekocht, die stark alkalisch gewordene Flüssigkeit mit Salzsäure oder Salpetersäure neutralisirt und dann die Natronsalze krystallisiren lassen oder durch Zusatz von Bromkalium oder salpetersaurem Kali die besser krystallisirenden Kalisalze dargestellt. Die phosphorwolframsauren Alkalien sind meist leicht löslich in Wasser, werden aber bei der Lösung in geringem Grade zersetzt unter milchiger Färbung. Schwefelwasserstoff wirkt nur wenig auf dieselben, eine blaue Färbung hervorrufend; Zink reducirt nur unvollständig zu blauem Oxyd. Harnstoff wird durch die genannten Salze als weisser, schwerer, krystallischer Niederschlag, Hühnereiweiss in Flocken gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die Säuren nahezu vollständig als gelben, in Wasser fast völlig unlöslichen, in verdünnter Salpetersäure sehr wenig löslichen Niederschlag. Verfasser verwendete diese Reaction zur Bestimmung der Gesammtmenge von Wolframsäure und Phosphorsäure, indem er das zu analysirende Salz in verdünnter Salpetersäure löste, die Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und überschüssigem Quecksilberoxyd fällte und das Quecksilber bei Kirschrothgluth verdampfte. Verfasser

hat Salze von sechs verschiedenen Phosphorwolframsäuren dargestellt, welche auf je 1 Molekül Phosphorsäure (P_2O_5) 24, beziehentlich 22, 20, 18, 16, 14 Atome WO_3 enthalten: Säure mit 24 Atomen Wolfram. 24 Mol. normales wolframsaures Natron und 2 Mol. phosphorsaures Natron in Lösung wurden einige Zeit zum Sieden gebracht und dann verdünnte Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugegeben, die Säure mit $Hg_2(NO_3)_2$ gefällt, der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und die Lösung im Vacuum verdampft; es bilden sich glänzende, grosse, durchscheinende, farblose oder schwefelgelbe Krystalle, dem Anscheine nach reguläre Oktaëder, welche rasch verwittern. Die Analyse leitete zur Formel $24\,WO_3 . P_2O_5 . 6\,H_2O + 47$ aq. (Vergl. Sprenger, *diese Berichte* XIII, 2413.) Aus dem Kalisalze einer der anderen Säuren: $18\,WO_3 . P_2O_5 . 6\,K_2O + 26$ aq wurde nach gleichem Verfahren eine anfänglich oktaëdrische, dann säulenförmig werdende Verbindung der Formel $24\,WO_3 . P_2O_5 . 6\,H_2O + 34$ aq erhalten, welche nach Auflösung in Wasser und Concentration über Schwefelsäure im Vacuum farblose, reguläre Oktaëder der Formel $24\,WO_3 . P_2O_5 . 6\,H_2O + 55$ aq lieferte. Verfasser glaubt, dass das erste der beschriebenen Hydrate mit Scheibler's Säure $H_{15}PW_{11}O_{43} + 18\,H_2O$ identisch sei; die zweite Säure Scheibler's $H_{11}PW_{10}O_{38} + 8\,H_2O$ konnte er nicht erhalten. Das Natronsalz $24\,WO_3 . P_2O_5 . 2\,Na_2O . 4\,H_2O + 23$ aq, in kleinen körnigen Krystallen anschiessend, scheint stets gebildet zu werden, wenn zu einer Lösung, die wolframsaures und phosphorsaures Natron im Verhältniss von 12 : 1 oder weniger als 12 : 1 enthält, Salzsäure oder Salpetersäure gegeben wird. Dieses Salz ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkaloïde. Das neutrale Natronsalz konnte nicht erhalten werden. — Ein Kalisalz $24\,WO_3 . P_2O_5 . 3\,K_2O . 3\,H_2O + 8$ aq wurde wie das Natronsalz aus den entsprechenden Kalisalzen oder aus dem Natronsalze durch doppelte Umsetzung mit einem Kalisalze erhalten als weisser, körnig krystallischer, wenig löslicher Niederschlag. Eine Darstellung lieferte ein Salz mit 14 Mol. Krystallwasser. — Ammoniumsalze der Säure werden aus dem Natronsalze durch Umsetzung mit Chlorammonium erhalten, in den Eigenschaften dem Kalisalze ähnlich, doch wechselnd in der Zusammensetzung. Für eines wurde die Formel $24\,WO_3 . P_2O_5 . 3\,(NH_4)_2O . 3\,H_2O + 26$ aq festgestellt. Das Bariumsalz $24\,WO_3 . P_2O_5 . 3\,BaO . 3\,H_2O + 43$ aq bildet oktaëdrisch erscheinende, in heissem Wasser lösliche Krystalle. — Die Säure mit 22 Atomen Wolfram konnte nicht in freiem Zustande erhalten werden. Ihr Kalisalz $22\,WO_3 . P_2O_5 . 2\,K_2O . 4\,H_2O + 2$ aq entsteht aus dem neutralen Kalisalze der Säure mit $18\,WO_3$ durch Zusatz von Salz- oder Salpetersäure als feinkörniger Niederschlag. Ein Ammoniumsalz $22\,WO_3 . P_2O_5 . 3\,(NH_4)_2O . 3\,H_2O + 18$ aq, sowie ein Natronsalz $22\,WO_3 . P_2O_5 . 2\,Na_2O . 4\,H_2O + 5$ aq wurden bei

Darstellung von Salzen der Säure mit 24 At. WO_3 miterhalten; sie sind wenig löslich. Ein Baryumsalz $22\,WO_3 . P_2O_5 . 4\,BaO . 2\,H_2O$ + 39 aq krystallisirt in kleinen, scharfen, prismatischen Krystallen. — Säure mit 20 Atomen Wolfram. Von dieser wurde nur das Bariumsalz gewonnen, indem zu Lösungen von wolframsaurem und phosphorsaurem Natron im Verhältnisse von 24 : 2, 18 : 2 oder 12 : 2 Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction und dann Chlorbarium im Ueberschusse gegeben, vom Niederschlage rasch filtrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft wurde. Es entstanden farblose schöne Krystalle von der Formel $20\,WO_3 . P_2O_5 . 6\,BaO$ + 48 aq, leicht löslich in Wasser. Aus der Lösung entsteht durch überschüssige Salzsäure nach einiger Zeit das Salz der ersten Säure $24\,WO_3 . P_2O_5 . 3\,BaO . 3\,H_2O$ + 43 aq. Ebenso wurde bei Versuchen die freie Säure darzustellen stets die Säure mit 24 Atomen WO_3 unter Abscheidung eines weissen Niederschlages erhalten. — Säure mit 18 Atomen Wolfram. Das neutrale Kalisalz bildet sich, wenn eine kochende Lösung, die (neutrales) wolframsaures und phosphorsaures Natron im Verhältnisse 20 : 2 enthält, mit Essigsäure versetzt und mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und Kalisalz zugegeben wird. Nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag in schönen farblosen Krystallen der Zusammensetzung $18\,WO_3 . P_2O_5 . 6\,K_2O$ + 23 aq; aus concentrirten fällt als weisser, körniger Niederschlag $18\,WO_3 . P_2O_5 . 6\,K_2O$ + 30 aq. Das saure Salz $18\,WO_3 . P_2O_5 . K_2O . 5\,H_2O$ + 14 aq fällt durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung des vorigen. Das neutrale Ammoniumsalz wurde nicht tauglich zur Analyse erhalten. — Säure mit 16 Atomen Wolfram. Wolframsaurer Kalk löst sich beim Kochen in verdünnter Lösung von phosphorsaurem Kalk und beim Verdampfen der Lösung scheiden sich tafelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle des Salzes $16\,WO_3 . P_2O_5 . CaO . 5\,H_2O$ + 3 aq ab. Das Kalisalz $16\,WO_3 . P_2O_5 . 4\,K_2O . 2\,H_2O$ + 19 aq, in schönen Nadeln, und das Ammoniumsalz $16\,WO_3 . P_2O_5 . 6(NH_4)_2O$ + 10 aq, in sehr schönen, flachen Prismen krystallisirend, wurden erhalten, wenn zu der syrupartigen Flüssigkeit, welche durch Kochen einer Lösung von $5\,Na_2O . 12\,WO_3$ mit dem halben Gewichte einer starken Phosphorsäurelösung entsteht, Lösungen von Bromkalium oder Salmiak gegeben werden. — Säure mit 14 Atomen Wolfram. Das Natronsalz krystallisirt nach einigen Tagen aus der verdünnten Lösung, welche durch doppelte Umsetzung das Kalium- und Ammoniumsalz der Säure mit $16\,WO_3$ liefert, in glänzenden homogenen Prismen von der Formel $14\,WO_3 . P_2O_5 . 5\,Na_2O . H_2O$ + 42 aq. (Siehe Scheibler's Darstellung des Salzes $Na_2H_{11}P_2W_6O_{31}$ + $13\,H_2O$ a. a. O.) Verfasser nennt die Möglichkeit, dass das Salz ein Gemenge zweier Salze einer Säure mit 7 WO_3 oder je einer mit 6 und 8 WO_3 sein könne. — Arsenwolframsaure Salze entsprechen im Allgemeinen

den phosphorwolframsauren, erscheinen jedoch meist noch weniger wohl definirt und ohne Eigenschaften von besonderem Interesse. Wird zur Lösung von $5K_2O.12WO_3$ eine Lösung von arsensaurem Kali (KH_2AsO_4) im Ueberschusse gegeben, so entsteht beim Eindampfen ein weisses Salz der Formel $6WO_3.As_2O_5.3K_2O.3H_2O$. Ein Ammoniumsalz, wahrscheinlich $6WO_3.As_2O_5.4(NH_4)_2.2H_2O + 3aq$, fällt beim Vermischen der Lösungen von arsensaurem Ammonium und normalem wolframsaurem Natron als weisser Niederschlag. Auch ein Silbersalz, dem Verfasser die Formel $16WO_3.As_2O_5.6Ag_2O + 11aq$ geben zu dürfen glaubt, wurde erhalten. — Es bilden sonach die phosphorwolframsauren und arsenwolframsauren Salze eine Reihe, deren niedrigstes Glied 6, deren höchstes 24 Atome WO_3 auf 1 As_2O_5 oder P_2O_5 enthält. Die höchste Menge von basischen Atomen, welche beobachtet wurde, zeigt, dass die Säure 12 Atome Hydroxyl enthalte. (Siehe dagegen Sprenger's Salz $7BaO.P_2O_5.22WO_3 + 59.5\ H_2O$ a. a. O.) Die Zahl der durch einatomige Basen ersetzten Hydroxylatome ist in allen Fällen eine gerade. — Der Verfasser weist selbst auf die Schwierigkeiten hin, welche seiner Untersuchung bei Aufstellung der Formeln aus den Ergebnissen der Analyse durch den hohen Gehalt an Wolframsäure neben geringem Gehalte an Phosphorsäure entstehen mussten. Schertel.

Ueber die Zersetzung des Bicalciumphosphates durch Wasser von Ch. Delattre (*Bull. soc. chim.* **35**, 358—360). Wenn man aufgeschlämmtes Bicalciumphosphat mit Wasser kocht, so zeigt die Flüssigkeit bald saure Reaction. Verfasser studirt die dabei eintretende Zersetzung. Um zunächst reines Bicalciumphosphat zu gewinnen, wurde reines Monocalciumphosphat mit Kalkwasser versetzt und der entstandene krystallinische Niederschlag von der noch stark sauren Mutterlauge durch Filtration und Auswaschen befreit; bei 100° getrocknet zeigte er die Zusammensetzung: $CaHPO_4 + 2H_2O$; bei 150 verlor er $\frac{1}{4}$ des Krystallwassers. Ungefähr 10 g des zwischen Fliesspapier getrockneten Bicalciumsalzes wurden mit 100 ccm Wasser angerührt und gekocht. Bei 90° trat saure Reaction ein; nach viertelständigem Kochen dekantirte man durch ein Filter und wiederholte die Auskochung mit einer neuen, gleich grossen Wassermenge. In dem auch nach dem Erkalten völlig klaren Filtrat fanden sich 0.0409 g Phosphorsäure und 0.0156 g Kalk; Monocalciumphosphat erfordert auf die angegebene Säuremenge 0.0161 g Kalk. Der ungelöste Theil wies, wie hiernach vorauszusehen, einen etwas geringern Phosphorsäuregehalt (55.51 pCt.) und etwas höheren Kalkgehalt (44.57 pCt.) auf, als dem Bicalciumphosphat zukommt (55.91 resp. 44.09); ein Theil des letzteren ist demnach durch Kochen mit Wasser im Sinne der Gleichung:

$$4\,CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + CaH_4(PO_4)_2$$

zersetzt worden. Eine kalt gesättigte Lösung von Bicalciumphosphat (1 L Wasser von 15° nimmt 0.1076 g d. i. $\frac{1}{9293}$ auf) zersetzt sich beim Kochen vollständig nach Maassgabe obiger Gleichung; ist aber überschüssiges (ungelöstes) Bicalciumphosphat vorhanden, so zeigt die zweite oder dritte Auskochung mit Wasser bereits Neutralität, indem Monocalciumphosphat im Moment seines Entstehens durch das neutrale Kalksalz wie folgt zersetzt wird:

$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4\,CaHPO_4.$$ Gabriel.

Neue Darstellungsweise der Siliciumoxychloride von L. Troost und P. Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* 35, 360—361). Ueber krystallisirtes, in einer Glasröhre aufgehäuftes Silicium leiten die Verfasser ein erwärmtes Gemisch von 1 Volum Chlor und $\frac{1}{2}$—$\frac{1}{3}$ Volum Sauerstoff: es tritt eine Reaction ein, welche schwächer ist, als wenn man reines Chlor einwirken lässt. Das Silicium geräth ins Glühen und man kann durch Regulirung des Gasstroms eine Steigerung der Temperatur über 800° vermeiden. Die Siliciumkrystalle verschwinden unter Hinterlassung eines geringen Kieselsäureskeletts, und, wenn man das Rohr nur wenig über dem Siedepunkt des Chlorsiliciums erhält, führt der Dampf des letzteren die Oxychloride als dicke Nebel mit sich, die sich etwas schwierig verdichten lassen. Das Destillat enthält neben Tetrachlorid etwa $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{4}$ des Volums an Oxychloriden von allen Stadien der Condensation, ist aber verhältnissmässig arm an höchst condensirten, fast festen Producten. Bei der früheren Bereitungsweise der Oxychloride, welche darin bestand, dass man ein Gemisch von Sauerstoff mit Siciliumoxychlorid resp. Siliciumtetrachlorid durch ein mit Porzellanstücken gefülltes glühendes Rohr leitete (vgl. *diese Berichte* V, 215; *Jahresbericht* 1871, 273), liess sich in Folge der hohen Temperatur, ohne welche die Ersetzung von Chlor durch Sauerstoff nicht eintritt, die Bildung des Endproductes der Reaction d. i. Kieselsäure nur schwer vermeiden. Gabriel.

Bemerkungen zur Dampfdichte des Jodes von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 364—365). Verfasser weist darauf hin, dass die drei Gesetze von Gay-Lussac, von Mariotte und von Dulong und Petit thatsächlich nur für Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff nachgewiesen sind. Jod und die anderen Halogene folgen nach V. Meyer und Troost den beiden ersteren Gesetzen nicht. Auch das Gesetz der constanten Atomwärmen scheint für diese Elemente nicht giltig, da die specifische Wärme des Chlor- und Bromgases die der anderen einfachen Gase um $\frac{1}{4}$ übertrifft. Nur ein Gesetz, das der constanten Proportionen, behält seine volle Giltigkeit: dies und die Kenntniss der Energie bei chemischen Reactionen bilden das sichere Fundament der Chemie. Gabriel.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

Ueber hydroschwefligsaures Natrium von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 92, 875). Auf die von Bernthsen (*diese Berichte* XIII, 2277) veröffentlichten Abhandlungen betreffend die Reduction der schwefligen Säure durch Zink antwortet Verfasser, indem er bei seinen früheren Schlussfolgerungen stehen bleibt, dass die Reduction nach der Gleichung, $2SO_2 + Zn + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2$ und $3NaHSO_3 + Zu = Na_2SO_3 + ZnSO_3 + NaHSO_2 + H_2O$, erfolge. Den triftigsten Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung sieht Schützenberger darin, dass durch die Behandlung mit Zink das Reductionsvermögen der schwefligen Säure um $\frac{1}{2}$, des Natriumbisulfits um $\frac{1}{3}$ wächst, wie durch die obigen Gleichungen auch ausgedrückt ist. Pinner.

Ueber einige neue Methoden zur Entschwefelung der alkalischen Laugen von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 92, 878). Es werden die Vortheile besprochen, welche ein Zusatz von Braunstein bei der Oxydation des in der rohen Sodalauge enthaltenen Schwefelnatriums mittelst durchgepresster Luft darbietet. Pinner.

Ueber die Anwendung der Bleikammerkrystalle von Sulliot (*Compt. rend.* 92, 881). Nachdem Girard und Pabst die Lösung der Bleikammerkrystalle in concentrirter Schwefelsäure als Desinfectionsmittel für Aborte empfohlen haben, schlägt Verfasser dasselbe Mittel auch für Krankenzimmer u. s. w. vor und zwar in der Anordnung, dass man poröse Gefässe mit der nitrirten Schwefelsäure füllt und dieselben in ein zweites Weingeist enthaltendes Gefäss setzt. Dadurch sollen die allmählich auftretenden Dämpfe von salpetriger Säure nicht lästig werden. Pinner.

Organische Chemie.

Untersuchungen über einige Glycoside von H. Schiff (*Gazz. chim.* XI, 99—114):

Ueber die Constitution des Arbutins (siehe *diese Berichte* XIV, 538).

Ueber die Acetylderivate des Aesculins und Aesculetins (siehe *diese Berichte* XIII, 1950).

Spaltung von Glycosiden durch Ueberhitzen (siehe *diese Berichte* XIV, 302).

Ueber eine Modification des Helicins (siehe *diese Berichte* XIV, 317).

Ueber die Umwandlung der Glycose in Dextrin von J. Musculus und A. Meyer (*Soc. chim.* 35 368). Siehe *diese Berichte* XIV, 850.

Ueber die trockne Destillation von isobuttersaurem Kalk von E. A. Barbaglia und P. Gucci (*Gazz. chim.* XI, 84—90). Siehe *diese Berichte* XIII, 1572.

Ueber einige Chlorderivate des Diisopropylketons von G. A. Barbaglia und Gucci (*Gazz. chim.* XI, 84—90). Siehe *diese Berichte* XIII, 1570.

Wirkung des Schwefels auf die Aldehyde von G. A. Barbaglia (*Gazz. chim.* XIII, 95—99). Siehe *diese Berichte* XIII, 1574.

Ueber die Oxydation von Paraxylolsulfamid und Cymolsulfamid von J. Remsen und L. Hall (*Amer. chem. Journ.* 1880, 50). Siehe *diese Berichte* XI, 229, XII, 1432. Schotten.

Ueber Parachlorbenzylverbindungen von L. Jackson und A. Field (*Amer. chem. Journ.* 1880, 85). Siehe *diese Berichte* XI, 257, 904. Schotten.

Ueber Parachlorbenzylverbindungen von L. Jackson und F. White (*Amer. chem. Journ.* 1880, 158). Siehe *diese Berichte* XIII, 1217. Schotten.

Ueber Aethylsuperoxyd von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 895). Von Babo hat beobachtet (*Ann. Suppl.* 2, 265), dass durch Einwirkung von Ozon auf Aether Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Das Wasserstoffsuperoxyd ist jedoch nur, wie Berthelot gefunden hat, ein secundäres Produkt. Leitet man völlig trocknen, stark ozonisirten Sauerstoff durch absoluten Aether, so wird das Ozon langsam absorbirt, und nach Verdunstung des Aethers hinterbleibt eine dicke, syrupartige, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei -40^0 noch nicht krystallisirt, beim Erhitzen zum Theil destillirt, dann aber plötzlich und sehr heftig explodirt. Durch Wasser wird dieselbe in Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Diese Flüssigkeit, welche kleine Mengen Aldehyd und Essigsäure enthält, ist Aethylsuperoxyd von der Zusammensetzung $C_8H_{20}O_3$. Die Bestimmung geschah durch Auflösen in Wasser und Titrirung des H_2O_2 durch Kaliumpermanganat (gefunden 11 pCt. O) oder auf colorimetrischem Wege mittelst Chromsäure (gefunden 10 pCt., berechnet 9.8 pCt activer Sauerstoff). Die Zersetzung durch Wasser erfolgt nach der Gleichung $C_8H_{20}O_3 + 3H_2O = 4C_2H_6O + H_2O_2$. Pinner.

Ueber krystallinische Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen von Joh. Bapt. Heindl (*Monatsh. f. Chem.* 2, 200—211). Verfasser hat die wiederholt aber unvollkommen untersuchten Verbindungen von Chlorcalcium mit Aethyl-, Isobutyl- und Amylalkohol nach denselben Methoden, wie Lieben die Verbindungen von Chlorcalcium mit den Fettsäuren, einer erneuten sorgfältigen Untersuchung unterzogen. Diese Verbindungen, bei denen eine Berührung mit der Atmosphäre sorgfältig vermieden werden muss und die schon beim Trocknen sich zersetzen, haben die Zusammensetzung $CaCl_2 + 3$ Mol.

Alkohol. Sie wurden durch Auflösen von Chlorcalcium in dem warmen Alkohol, Filtriren bei Ausschluss der Luft, Stehenlassen der Lösung bis zur reichlichen Entstehung von Krystallen, Absaugen der letzteren, Waschen mit möglichst wenig desselben Alkohols und Trocknen über Chlorcalcium dargestellt. Pinner.

Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Isobutylchlorid von S. Oeconomides (*Compt. rend.* 92, 884). Durch Eintropfenlassen von Isobutylaldehyd in gut gekühltes überschüssiges Phosphorpentachlorid und Vermischen der flüssig gewordenen Masse nach mehrstündigem Stehen mit Eiswasser hat Verfasser ein Oel erhalten, aus welchem nach dem Waschen mit Wasser und Behandeln mit Natriumbisulfitlösung durch Fractioniren eine bei 66—70° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.9785 bei 12°, Monochlorisobutylen, $(CH_3)_2 . C = CHCl$ und bei 103—105° siedendes Isobutylidenchlorid, $(CH_3)_2 . CH . CHCl_2$, vom spec. Gewicht 1.0111 bei 12° gewonnen werden konnte. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt, liefert das Isobutylidenchlorid in kleiner Menge Chlorisobutylen, mit Ammoniak erhitzt neben demselben Chlorisobutylen Basen, deren Untersuchung noch aussteht. Pinner.

Darstellung von Isobutylacetal von S. Oeconomides (*Compt. rend.* 92, 886). Durch Sättigen eines gut gekühlten Gemisches gleicher Theile von Isobutylaldehyd und absolutem Alkohol mit Salzsäuregas erhielt Verfasser 2 Schichten, von denen die obere nur einen Chlorgehalt von 7—10 pCt. besass. Dieselbe wurde mit Natriumalkoholat auf 100° erhitzt und so Isobutylacetal, $C_4H_8(OC_2H_5)_2$, gewonnen. Dasselbe ist eine sehr angenehm nach Fenchelöl riechende, bei 134 bis 136° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.9957 bei 12.4°. Pinner.

Ueber die secundären und tertiären Amylamine, welche vom activen Gährungsalkohol sich herleiten von R. T. Plimpton (*Compt. rend.* 92, 882). Vor Kurzem hat Verfasser aus activem Amylalkohol das Amylamin dargestellt und beschrieben. Er hat jetzt das Diamylamin und das Triamylamin dargestellt. Beide scheinen etwas niedriger zu sieden als die entsprechenden inactiven Basen und ihre Chlorhydrate sind amorph und sehr zerfliesslich, während die inactiven Salze leicht krystallisiren und luftbeständig sind. Bemerkenswerth ist, dass das Amylamin linksdrehend, das Diamylamin schwach und das Triamylamin stark rechtsdrehend ist. Das Diamylamin siedet bei 182—184° hat das spec. Gewicht 0.7878 bei 0° und das Rotationsvermögen 5° 15′ (100 mm). Das Chlorhydrat ist sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, das Chloroplatinat wenig in Wasser, besser in Alkohol löslich, das Chloraurat unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das Triamylamin siedet bei 230—237°, hat die Dichte 0.7964 bei 13° und das Drehungsver-

vermögen 44° 15′ (100mm). Das Chlorhydrat ist ein allmählich krystallisirender Syrup, das Chloroplatinat ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, das Chloraurat krystallisirt in leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslichen Nadeln. Pinner.

Ueber α- und β-Monobromcrotonsäure von A. Michael und M. Norton (*Amer. chem. Journ.* 1880, 11). Nach der Vorschrift von Körner (*Ann. Chem.* 187, 233) wurde feste Crotonsäure in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt und die resultirende, bei 87° schmelzende, Bibrombuttersäure durch alkoholisches Kali in β-Monobromcrotonsäure übergeführt. Die letztere, deren Schmelzpunkt bei 92° liegt, liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam normale Buttersäure; sie nimmt 1 Molekül Brom auf, um die bei 114° schmelzende Tribrombuttersäure zu bilden. Die β-Monobromcrotonsäure ist nicht, wie Körner geglaubt hat, identisch mit der Säure, welche Kekulé (*Ann. Chem. Suppl.* 2, 97) aus Citradibrompyroweinsäure erhalten hat. Die flüssige Bibrombuttersäure, welche man nach Friedel und Machuca (*Comp. rend.* 54, 220) durch Behandlung von Buttersäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr gewinnt, wird durch alkoholisches Kali in die, bei 106.5 schmelzende, α-Monobromcrotonsäure verwandelt. Die aus dieser durch Addition von Brom entstehende Tribrombuttersäure (Schmelzpunkt 111) halten die Verfasser für nicht identisch mit der oben erwähnten Isomeren. Die Tribrombuttersäuren lösen sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Salze derselben lassen sich wegen der leichten Abscheidung von Bromwasserstoffsäure nicht rein darstellen. Den Tribrombuttersäuren gleicht in ihren Eigenschaften die Tribrompropionsäure, welche durch Addition von Brom zu Monobromacrylsäure gewonnen wurde. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Benzol bei 92°. Die Monobromacrylsäure wurde nach der Vorschrift von Tollens (*Ann. Chem.* 171, 341) dargestellt, indem die durch Oxydation von Bromallylalkohol entstandene Bibrompropionsäure mit alkoholischem Kali behandelt wurde.

Schotten.

Die Oxydationsprodukte des Erythrits von S. Przybytek *Academ. Petersbourg* 27, 145—151). Analog der Bildung der Zuckersäure aus Mannit und der Schleimsäure aus Dulcit sollte durch Oxydation von Erythrit Weinsäure erhalten werden, während in der That bis jetzt nur Erythritsäure dadurch gewonnen worden ist. Dem Verfasser ist nun die Darstellung einer Weinsäure aus Erythrit gelungen, als er 1 Theil Erythrit in 2½ Theilen Wasser gelöst mit 2½ Theilen Salpetersäure von 1.37 Volumgewicht am Rückflusskühler auf 25 bis 30° eine Woche hindurch erwärmte. Das Reactionsproduct wurde in Bleisalze verwandelt und aus dem unlöslichen Antheil (oxalsaures und weinsaures Blei) die Säuren durch Schwefelwasserstoff abge-

schieden. Die Trennung des Gemenges wurde nach Umwandlung in Kalksalze durch Essigsäure ausgeführt. (Ausbeute 10 pCt. des Erythrits.) Die sauren Salze dieser Weinsäure mit Kali und Ammoniak sind sehr leicht löslich, das Bleisalz ein weisser klumpiger Niederschlag, der später körnig wird, das Silbersalz ein weisser Niederschlag, der beim Kochen metallisches Silber theils als Pulver, theils als Spiegel abscheidet. Durch öfteres Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 175° konnte diese Säure in Traubensäure mit allen derselben zukommenden Eigenschaften verwandelt werden. Durch Oxydation des Erythrits mit Kaliumpermanganat, Chromsäuregemisch oder Chromsäurelösung konnte nur Oxalsäure, Kohlensäure und Ameisensäure erhalten werden. Mylius.

Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff und von Chlor auf Acetobenzoësäureanhydrid von W. Greene (*Amer. chem. Journ.* 1880, 96). Loir giebt an (*Bull. soc. chim.* 32, 164) dass das aus Benzoylchlorid und Natriumacetat dargestellte Anhydrid durch Chlorwasserstoff bei 130° in Acetylchlorid und Benzoësäure umgesetzt wird, durch Chlor in Acetylchlorid und Chlorbenzoësäure, während das aus Acetylchlorid und Natriumbenzoat gewonnene Anhydrid bei 160—170° in Benzoylchlorid und Essigsäure, beziehungsweise Chloressigsäure zerfallen soll. Verfasser hat gefunden, dass das auf die eine, wie auf die andere Weise dargestellte gemischte Anhydrid, mit Chlorwasserstoff bei 130—150° behandelt, ziemlich gleiche Mengen Acetylchlorid, Essigsäure, Benzoylchlorid und Benzoësäure liefert, während bei niedrigerer Temperatur Acetylchlorid und Benzoësäure vorherrschen. In analoger Weise wirkt das Chlor. — Benzoylacetat und Acetylbenzoat sind also identisch. Schotten.

Ueber einige organische Fluorverbindungen von E. Paternó (*Gazz. chim.* XI, 90—92). Um *p*-Fluorbenzoësäure darzustellen, als Isomeres des von Schmitt und Gehren als *m*-Fluorbenzoësäure beschriebenen Körpers, wurde Diazoamidodracylsäure mit Fluorwasserstoff zersetzt. Auffallenderweise wurde eine Säure von 182° Schmelzpunkt, ganz übereinstimmend mit der durch Schmitt und Gehren aus Diazoamidobenzoësäure (von Gries) gewonnenen erhalten. Die Wiederholung des Versuchs von Schmitt und Gehren dagegen lieferte eine *m*-Fluorbenzoësäure von 123° Schmelzpunkt. Die von Schmitt und Gehren beschriebene Fluorbenzoësäure von 182° Schmelzpunkt ist demnach *p*-Fluorbenzoësäure und erst die neu entdeckte die *m*-Verbindung. Das dritte Isomere konnte bisher nicht dargestellt werden. Mylius.

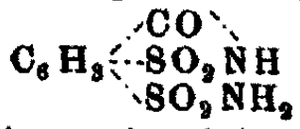
Uber die Phenyläther und einige Derivate derselben von Cesare Schiaparelli (*Gazz. chim.* XI, 65—82). Aus Benzolsulfosäurechlorid und Phenol zu gleich viel Molekülen hoffte der Verfasser durch Beihilfe von Zink (oder Zinkchlorid) Oxysulfobenzid zu erhalten.

Es entstand jedoch schon bei 60—80°, indem lediglich die bekannte Reaktion zwischen Säurechlorid und Hydroxyl durch Anwesenheit des Zinkchlorids erleichtert wurde, Benzolsulfosäurephenyläther, seidenartig glänzende, schwach riechende, schwer in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösliche Täfelchen von 35° Schmelzpunkt. Die Anwendung des Zinkchlorids zur Darstellung analoger Aether des Phenols leistete auch bei Gewinnung nachstehender Verbindungen gute Dienste: Benzoësäurephenyläther (85 pCt. der theoretischen Ausbeute), Essigsäurephenyläther (95 pCt. vom angewendeten Phenol), Phenylphosphat (mittels Phosphoroxychlorid), *p*-Nitrophenolbenzolsulfat (löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, von 82° Schmelzpunkt), p-Nitrophenolbenzoat (kleine farblose Nadeln von 142° Schmelzpunkt) und *o*-Nitrophenolbenzoat (monokline Prismen, von 55° Schmelzpunkt). Durch Einwirkung von einem Gemisch aus 2 Theilen rauchender Salpetersäure und 1 Theil Schwefelsäure auf Benzolsulfosäurephenyläther wurde *p*-Nitrophenylbenzolsulfat und, schwerer löslich in Alkohol, ein Trinitroderivat des Phenylbenzolsulfats erhalten, dessen Constitution nicht experimentel ermittelt wurde, aber der Formel $C_6H_4(NO_2)SO_2 . OC_6H_3(NO_2)_2$ entsprechend angenommen wird. — Wird zur Nitrirung des Benzolsulfosäurephenyläthers ein Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure angewendet, so scheidet sich das Produkt als Oel ab, welches nach einiger Ruhe zu sehr grossen Krystallen des *p*-Nitrophenylbenzolsulfats von 82° Schmelzpunkt erstarrt. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und rauchender Salpetetersäure wirkt auf *p*-Nitrophenolbenzoat in demselben Sinne. Durch Reaction zwischen 1 Molekül Phenol und 2 Molekülen Benzolsulfosäurechlorid unter Mithilfe von Zink bei 60—70° während 4—5 Tagen wurde nach Lösen des öligen Produkts in Alkohol und wiederholte Behandlung mit Thierkohle ein bei 123° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5SO_2 . C_6H_4 . O . SO_2C_6H_5$ erhalten, welcher hoffentlich durch Verseifung Oxysulfobenzid liefern wird. Mylius.

Ueber die Oxydation von Mesitylensulfamid von L. Hall und J. Remsen (*Amer. Chem. Journ.* 1880, 130). Mesitylensulfamid liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Mesitylensulfinid, das Anhydrid der Orthosulfaminmesitylensäure, Schmelzpunkt 262°; bei der Oxydation mit Permanganat neben diesem die Parasulfaminmesitylensäure. Diese Säuren sind auch von Jacobsen (*diese Berichte* XII, 604) erhalten worden. Verfasser haben nun ferner gefunden, dass sich in beiden Oxydationsprocessen und bei der Behandlung des Sulfinids mit Permanganat eine, in Wasser leichter lösliche, zweibasische Säure bildet, eine Sulfaminuvitinsäure. In Uebereinstimmung mit Jacobsen haben die Verfasser gefunden, dass die Orthosäure, resp. das Sulfinid beim Schmelzen mit

Kalihydrat nicht Oxymesitylensäure, sondern die bei 166—167° schmelzende Mesitylensäure liefert. Schotten.

Ueber α-Toluoldisulfosäure und ihre Derivate von C. Fahlberg (*Amer. Chem. Journ.* 1880, 181). In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Claesson und Berg (*diese Berichte* XIII, 1170) hat der Verfasser gefunden, dass Toluolparasulfochlorid und Toluolorthosulfochlorid bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei 140—150° dieselbe α-Toluoldisulfosäure liefern, deren Chlorid bei 52° und deren Amid bei 186—187° schmilzt (siehe auch Blomstrand *diese Berichte* IV, 717). Das Amid geht bei der Oxydation mit neutraler Permanganatlösung in ein sogenanntes Sulfinid über



Dasselbe scheidet sich aus einer heissen wässerigen Lösung beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus vom Schmelzpunkt 285°. Die wässrige Lösung hat saure Eigenschaften. Wird sie durch Carbonate neutralisirt, so bilden sich Salze der isolirt nicht existenzfähigen Disulfaminbenzoësäure. Ihr Aethyläther wird erhalten, wenn das Sulfinid mit absolutem Alkohol und trocknem Salzsäuregas behandelt wird; er erscheint, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 198—200°. — Neben dem Sulfinid entsteht bei der Oxydation Disulfobenzoësäure, die man auch durch Erhitzen des Sulfinids mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhält. Aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt erscheint sie in messbaren Krystallen. Sie löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 285°. Wird das neutrale Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid und das resultirende Chlorid mit Ammoniak behandelt, so bildet sich wieder das Sulfinid. Bei längerem Kochen des Sulfinids mit verdünnter Salzsäure, wird Sulfaminsulfobenzoësäure gebildet, in welcher die Sulfogruppe zur Carboxylgruppe in der sogenannten Orthostellung stehen soll. Durch Schmelzen des Sulfinids, der Sulfaminsulfobenzoësäure oder der Disulfobenzoësäure mit Kalihydrat bei einer Temperatur unterhalb 250° erhält man Dioxybenzoësäure und Resorcin. Uebersteigt die Temperatur 250°, so ist Resorcin das einzige Produkt. Die Dioxybenzoësäure krystallisirt mit ½ Molecül aq., sie schmilzt bei 194°. Blomstrand (*diese Berichte* IV, 717) hat beim Schmelzen der Disulfobenzoësäure mit Kalihydrat nur die Dioxybenzoësäure, aber kein Resorcin erhalten. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono-, Di- und Tribrombenzol von J. Herzig (*Monatshefte für Chem.* 2, 192). Verfasser hat das Verhalten gebromten Benzols gegen Schwefelsäure bei hoher Temperatur studirt. Kocht man Monobrombenzol ca. 8 Stunden

mit 10 Theilen englischer Schwefelsäure am Rückflusskühler, so ententweicht reichlich schweflige Säure und das Reaktionsprodukt löst sich fast vollständig in Wasser auf. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether lässt sich der wässerigen Lösung eine Dibrombenzolsulfonsäure entziehen, deren Kalium- und Baryumsalz analysirt wurden und die mit der von Lenz (*diese Berichte* VIII, 1069) beschriebenen symmetrischen Dibrombenzolsulfonsäure 1, 3, 5 identisch zu sein scheint, während in der wässerigen Lösung eine Brombenzoldisulfonsäure in Lösung bleibt. Beim Erhitzen von *p*-Dibrombenzol mit Schwefelsäure am Rückflusskühler entstehen fast nur Tetrabrombenzol (1, 2, 4, 5) vom Schmelzpunkt 136—138° und Hexabrombenzol (Schmelzpunkt 306—308°), die durch Alkohol von einander zu trennen sind. Aus symmetrischem Tribrombenzol entsteht bei vierstündigem Erhitzen vorwiegend Hexabrombenzol. Es entstehen demnach stets bromreichere Benzolderivate, indem ein Theil des gebromten Benzols völlig zerstört wird (es entweicht während der Reaktion Kohlensäure) und das Brom in statu nascendi auf den anderen Theil der Substanz einwirkt. Tribromphenol wird bei vierstündigem Kochen mit Schwefelsäure vollständig zerstört, aus Tribrommesitylen werden bei gleicher Behandlung braune amorphe Massen erhalten. Planer.

Electrolyse des Toluols von Ad. Renard (*Compt. rend.* 92, 965). Verfasser hat, wie früher (*diese Berichte* XIII, 1991) das Benzol, so jetzt das Toluol der Electrolyse unterworfen und neben unverändertem Toluol Benzaldehyd und Phenose $C_6H_6(OH)_6$ aufgefunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit 3 Volumen Wasser versetzt, das aufschwimmende Oel destillirt und der hoch siedende Antheil mit Natriumbisulfitlösung versetzt, um das Bittermandelöl rein zu erhalten, Die wässerige Lösung wurde mit Kreide gesättigt, eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und nach Entfärbung mit Thierkohle mit ammoniakalischem Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag wurde darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in starkem Alkohol aufgenommen und die Lösung im Vacuum verdunstet. Es bleibt alsdann nach wiederholter Behandlung mit Thierkohle die Phenose als ziemlich stark braun gefärbte, amorphe, zerfliessliche Masse. Planer.

Ueber die Verbindungen von Phtalsäureanhydrid mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen von C. Friedel und J. M. Krafts (*Compt. rend.* 92, 833). Durch 2—3stündiges Erhitzen eines Gemisches etwa gleicher Mengen Phtalsäureanhydrid, eines Benzolkohlenwasserstoffs und Aluminiumchlorids erhält man leicht die betreffende Verbindung, die man durch Kochen mit Wasser, Auflösen in Ammoniak und Fällen aus heisser verdünnter Lösung mit Salzsäure reinigt. Aus Benzol und Toluol gewinnt man in fast theoretischer Menge Benzoyl-

benzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ und Toluylbenzoësäure $C_6H_4(CH_3).CO.C_6H_4.CO_2H$, erstere identisch mit der von Zincke beschriebenen Orthobenzoylbenzoësäure, letztere Paratoluylbenzoësäure, da sie beim Schmelzen mit Kali glatt in Paratoluylsäure und Benzoësäure zerfällt. Versuche, diese Reaktion zu benutzen, um aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen die Carbonsäure der nächst höheren Reihe darzustellen, scheiterten an dem Umstande, dass bei den complicirter zusammengesetzten Derivaten des Benzols z. B. dem Durol, in der Kalischmelze Kohlensäure sich abspaltet und der Kohlenwasserstoff zurückgebildet wird. Genauer beschrieben sind Toluyl- und Duroylbenzoësäure. — *p*-Toluyl-*o*-benzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$. Man setzt zu einem Gemenge von 200 g Toluol und 100 g Phtalsäureanhydrid in kleinen Portionen 150 g Aluminiumchlorid und unterstützt nur gegen Ende die unter Wärmeentwickelung sich vollziehende Reaktion durch äussere Wärmezufuhr, um die Masse flüssig zu erhalten. Alsdann trägt man das Produkt allmählich in viel Wasser ein und krystallisirt die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse aus heissem Toluol um. Man erhält ca. 100 g Ausbeute an reiner Substanz. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 146°, aber schon, ebenso wie die meisten ihrer unlöslichen Salze, unter kochendem Wasser, ist sehr wenig in kochendem, noch weniger in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Aether, leicht in kochendem Benzol und Toluol löslich und krystallisirt daraus mit 1 Molekül Wasser in kleinen sehr glänzenden Prismen, die etwas oberhalb 100° schmelzen, indem sie dabei allmählich wasserfrei werden. Ihre Salze bilden meist mikroskopische Krystalle. Das Kalium-, Natrium- und Calciumsalz sind sehr leicht löslich, das Baryumsalz, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$ ist schwer löslich, das Cadmiumsalz, $(\frac{1}{2}H_2O)$, bildet spitze Prismen, das Kupfersalz, $(4H_2O)$, lange Blätter, das Silbersalz, feine, unter Wasser nicht schmelzende Nadeln. Der Methyläther bildet kurze, bei 53° schmelzende Prismen, der Aethyläther schmilzt bei 68—69°. Beim Schmelzen mit 5—6 Theilen Kali bei 300° liefert das Natronsalz lediglich Benzoësäure und Paratoluylsäure, durch Sublimation oder durch Wasser von einander zu trennen. — Duroylbenzoësäure, $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_4.CO_2H$, in derselben Weise dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt bildet farblose, oberhalb 260° schmelzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Toluol. Die Säure selbst schmilzt nicht unter Wasser, wohl aber die Mehrzahl ihrer Salze. Das Kalium- und Natriumsalz sind leicht in Wasser löslich, das Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln, das Baryumsalz, $(C_{18}H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$, ist ein sehr wenig löslicher Niederschlag, das Calciumsalz enthält $1H_2O$

und ist schwer löslich, das Blei-, Silber- und Kupfersalz sind schwer löslich und schmelzen nicht unter Wasser. Pinner.

Ueber zimmtsauren Baryt und zimmtsauren Kalk von O. Rebuffat (*Gazz. chim.* XI, 165—167). Der zimmtsaure Kalk soll nach einigen Angaben mit 3, nach andern mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisiren. Die erste Angabe fand der Verfasser bestätigt. Dagegen fand er im zimmtsauren Baryt nicht, wie die Lehrbücher angeben, ein, sondern zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei 130° entweichen. Mylius.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von A. Renard (*Compt. rend.* 92, 887). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XIII, 2000) unter den Destillationsprodukten des Colophoniums ein Hepten, C_7H_{12}, aufgefunden. Durch weitere Fraktionirung ist es ihm gelungen, zwei neue Produkte zu isoliren, das eine bei 154° siedend, anscheinend ein Gemenge von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$, das andere bei 170—173° siedend, ebenfalls $C_{10}H_{16}$. Letzteres ist eingehender untersucht worden. Es ist linksdrehend, absorbirt Sauerstoff mit grösserer Geschwindigkeit als Terpentinöl, giebt mit Salpetersäure und Alkohol in Berührung kein krystallisirtes Hydrat, wird durch gewöhnliche Salpetersäure, die erst bei etwa 80° einwirkt, in Nitrotoluylsäure, Oxalsäure und eine syrupförmige Säure übergeführt, giebt in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gesättigt nur zum Theil ein festes Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}.2HCl$, welches aus Alkohol in grossen, perlmutterglänzenden, bei 49° schmelzenden Blättern krystallisirt, ebenso nur zum Theil, wenn es in ätherischer Lösung vorsichtig mit ätherischer Bromlösung zusammengebracht wird, ein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, welches farblose, bei 120° schmelzende Krystalle bildet. Lässt man den Kohlenwasserstoff dagegen mit überschüssigem Brom mehrere Tage am Licht stehen, so erhält man die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_4$ als dicke, orangerothe Flüssigkeit. Bei der Behandlung mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich zum Theil unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von Cymolsulfonsäure, deren Baryumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$, dargestellt wurde. Behandelt man den Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, mit $\frac{1}{10}$ seines Volumen Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation des ungelösten Theils eine bei 170—180° siedende Fraktion und eine oberhalb 300° siedende. Die hoch siedende Fraktion kocht nach der Rektifikation über Natrium bei 305—310°, ist wenig veränderlich an der Luft und besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$. Die niedrig siedende Fraktion liefert nach dreimaliger Behandlung mit Schwefelsäure neben etwas Cymol einen bei 171—173° siedenden inactiven Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, der durch kalte Schwefelsäure nicht angegriffen wird, Sauerstoff etwa dreimal so langsam absorbirt als Terpentinöl, in ätherischer Lösung sich nicht mit Brom verbindet, durch unver-

dünntes Brom erst oberhalb 0° in dieselben Produkte übergeführt wird, wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, durch Salpetersäure erst bei 100° zu Nitrotoluylesäure und Oxalsäure oxydirt wird und durch gewöhnliche Schwefelsäure bei 100°, durch rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Cymolsulfosäure verwandelt wird. Pinner.

Ueber das Alkaloïd des Piturie-Baumes von Liversidge (*Chem. News* **43**, 124). In dem Piturie-Baume (Duboisia Hopwoodii oder Duboisia Piturie Bankroft), einer zu der Familie der Solanaceen gehörigen, in Südaustralien wachsenden Pflanze, deren Blätter von den dortigen Wilden ähnlich wie der Betel bei den Malayen gekaut wird, findet sich ein Alkaloïd, das sich aus den Zweigen und Blättern durch siedendes mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ausziehen lässt. Der Extrakt wird durch Eindampfen concentrirt und mit Aetznatron destillirt. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, im Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das Alkaloïd mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrom abdestillirt, dann die Destillation im Schwefelsäurebad 6 Stunden lang bei 140° und zuletzt über blosser Flamme fortgesetzt, bis alles Alkaloïd übergegangen ist. Dabei steigt die Temperatur auf 243°. Man erhält etwa 1—2 pCt. Die Piturieplanze enthält kein nicht flüchtiges Alkaloïd. Frisch dargestellt ist das Pituriealkaloïd eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft, besonders am Sonnenlicht rasch gelb und später braun wird. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Sein Geruch ist, so lange es noch frisch und farblos ist, ähnlich dem des Nicotins, später gleicht er mehr dem des Pyridins. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und giebt mit Salzsäure dicke Nebel. Seine Dämpfe greifen die Schleimhäute mächtig an. Der Geschmack ist scharf, stechend. Es neutralisirt Säuren vollkommen, doch werden die Lösungen der neutralen Salze beim Verdampfen sauer. Nur mit Oxalsäure liefert es ein krystallisirtes Salz. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Alkaloïd in der Kälte langsam, in der Wärme sofort braun gefärbt. Mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromatpulver wird die Lösung erst rothgelb dann dunkelbraun und zuletzt grün. Gegen Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure und Wolframsäure verhält es sich wie Nicotin. Salzsäure und Salpetersäure geben in der Kälte keine Farbenreaktion, in der Wärme tritt eine röthliche resp. gelbe Färbung ein. Die Analysen führten zu der Formel C_6H_8N. Will.

Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde von J. Loewe (*Zeitschr. anal. Chem.* **20**, 208). Der Verfasser hat versucht die Natur der Eichenrindengerbsäure näher aufzuklären und hat gefunden, dass dieselbe kein Glukosid ist. Sie tritt in der Eichenrinde in 2 Formen

auf, einer in Wasser leicht löslichen und einer darin schwer löslichen. Ersterer giebt er die Formel $C_{28}H_{28}O_{14}.H_2O$, letzterer $C_{28}H_{24}O_{12}$. Beide gehen bei der Einwirkung verdünnter Säuren unter Austritt von Wasser in Eichenroth $C_{28}H_{22}O_{11}$ über. (Hierzu vergl. Etti, *diese Berichte* XIV, 998.) WIH.

Physiologische Chemie.

Ueber die Herkunft des Hypoxanthins in den Organismen von A. Kossel (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 152). Wie früher (*Zeitschr.* III, 284 u. IV, 292) aus dem Nucleïn der Hefe, so hat Verfasser jetzt aus Eiter-Nucleïn und aus Nucleïn, welches aus den rothen Blutkörperchen einer Gans stammte, durch anhaltendes Kochen mit Wasser Hypoxantin erhalten. Durch 40stündiges Kochen des Eiternucleïns gingen 52 pCt. der angewandten Menge in Lösung. Die Lösung enthielt 80.3 pCt. der Gesammtphosphorsäure im freien Zustand abgespalten; die Menge des gebildeten Hypoxanthins, als salpetersaures Hypoxanthin-Silberoxyd gewogen, betrug 1.03 pCt. des zersetzten Nucleïns. Das Nucleïn aus den Blutkörperchen ergab bei der gleichen Behandlung folgende Werthe in Procenten ausgedrückt:

Gesammtphosphorsäure	20.5
In freiem Zustand abgespaltene	16.6
Unlöslicher Theil der Spaltungsproducte	40.0
Durch Alkohol fällbarer Theil der gelösten Producte	20.6
In Alkohol löslicher Theil (incl. Hypoxanthin)	19.3

Hypoxanthin 2.64 pCt., d. i. 14.3 g. Nucleïn gaben 0.402 g Hypoxanthin-Silbernitrat.

Man hat die Eiweisskörper als diejenigen Substanzen bezeichnet, aus denen innerhalb der Organismen das Hypoxanthin gebildet werde. Diese Annahme glaubten Salomon [1]) und Chittenden [2]) experimentell bestätigt zu haben, als sie aus Fibrin durch verschiedene chemische Einwirkungen Hypoxanthin darstellten. Verfasser glaubt aber, dass dieses Hypoxanthin aus einer unvermeidlichen Verunreinigung des Fibrins mit weissen Blutkörperchen herrührte, welche, wie alle lebenskräftigen Zellen, Nucleïn enthalten. Schotten.

Ueber die Abspaltung von Brom aus gebromten aromatischen Verbindungen im Organismus von E. Steinauer (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 211). Mit Rücksicht auf eine Bemerkung von O. Preusse (*Zeitschr.* V, 64) macht der Verfasser unter Anführung

[1]) Zeitschr. Physiol. Chem. II, 88; diese Berichte XI, 574; XII, 95; XIII, 1160.
[2]) Unters. aus dem phys. Institut zu Heidelberg II, Heft 4.

der betreffenden Stelle (*Virchow's Archiv* Bd. 59, p. 110) geltend, dass nach seinen Versuchen Brombenzol und brombenzoësaures Natron im Organismus nicht so umgesetzt werden, dass das Brom im Harn ohne vorherige Veraschung nachzuweisen wäre. Schotten.

Ueber den Einfluss diastatischer Fermente auf Stärke, Dextrin und Maltose von v. Mering (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 185). Verfasser zieht aus seinen Versuchen folgende Schlussfolgerungen: Aus Stärke bildet sich unter dem Einfluss von Speichel oder Diastas anfangs ausser Dextrin nur Maltose. Bei längerer Einwirkung dieser Fermente auf Amylum tritt als secundäres Product, d. h. durch Spaltung von Maltose, Traubenzucker auf. Maltose wird in kurzer Zeit (ca. 2 Stunden) weder durch Diastas noch durch Speichel nachweisbar verändert. Sowohl Speichel wie Malzferment verwandeln bei langer Einwirkung Maltose in Traubenzucker. Weder bei der Fäulniss, noch bei der Gährung von Maltose lässt sich Glucose nachweisen. Bei der Einwirkung von Diastas oder Speichel auf Amylum entstehen zwei verschiedene Dextrine, von denen das eine durch genannte Fermente angegriffen wird, das andere nicht. Lässt man Speichel oder Malzferment auf das Dextrin, welches durch Fermente verändert wird, einwirken, so entsteht Maltose und als secundäres Product Traubenzucker. Schotten.

Untersuchungen über die Kupferverbindungen des Albumins von E. Harnack (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 198). Fällt man eine neutrale Hühnereiweisslösung durch die Lösung eines einfachen Kupfersalzes, nimmt den gut ausgewaschenen Niederschlag, um ihn von der noch anhaftenden, etwa 1 pCt. betragenden Menge Asche zu befreien, in kohlensaurem Natron auf, filtrirt und fällt das Albuminat durch vorsichtigen Säurezusatz wieder aus und wiederholt auch nöthigenfalls diese Operation, so erhält man Albuminate, die entweder 1.35 oder 2.64 pCt. Kupfer enthalten. Niemals hat der Verfasser — und er hat 18 Bestimmungen mitgetheilt — Gemenge der beiden Verbindungen erhalten. Die Bedingungen des Entstehens der einen oder der anderen Verbindung hat er aber bis jetzt nicht feststellen können. Die beiden Albuminate ergaben weiter die folgenden Werthe als Mittel mehrerer übereinstimmender Analysen:

A		B	
Cu	1.35	Cu	2.64
C	52.50	C	51.43
H	7.00	H	6.84
N	15.32	N	15.34
S	1.23	S	1.25

Daraus berechnen sich die folgenden Molekularformeln:

A = $C_{204}H_{320}N_{52}O_{66}S_2Cu$; Mol.-Gew. 4679.4

B = $C_{204}H_{318}N_{52}O_{66}S_2Cu_2$; Mol.-Gew. 4740.8

mithin für das Eieralbumin die Formel $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$. — Zu dieser Formel stimmen auch die für das Platinalbuminat von Fuchs (*Ann.* 151, 372) und von Commaille (*mon. scient.* Oct. 1866) gefundenen Platinprocente 8.1 resp. 8.02. Schotten.

Ueber eine Zellenhefe, welche kein invertirendes Ferment absondert von E. Roux (*Bull. soc. chim.* 35, 371—373). Der neue Hefenpilz, welchen Verfasser auf spontan veränderter Glycose auffand, entwickelt sich durch Sprossung u. s. w. wie gewöhnliche Bierhefe, von welcher sie sich aber durch rundliche Form und geringeren Durchmesser der Kügelchen (nicht über 0.0045 mm) unterscheidet.

In glycosehaltigen Flüssigkeiten (Bierwürze) ruft sie, und zwar am besten bei 30—35°, schnelle und vollkommene Alkoholgährung hervor, indem sie sich entwickelt und einen Bodensatz wie Bierhefe entstehen lässt. Bemerkenswerth ist, dass sie in Rohrzuckerlösung ebenso in Milchzuckerlösung sich, wenn auch langsam, entwickelt, aber keine Gährung hervorruft: durch Säure invertirter Rohrzucker gährt dagegen sofort. Wie gewöhnliche Hefe lebt und entwickelt sich die neue Art auch in zuckerfreien Medien, z. B. in Bierhefeinfusion; dabei giebt sie schliesslich einen beträchtlichen Bodensatz.

Auch darin stimmt sie mit gewöhnlicher Hefe überein, dass sie nach vollendeter alkoholischer Gährung in der lufthaltigen Flüssigkeit mit der rundlichen Form in verlängerte, verzweigte Gebilde übergeht, welche in zuckerhaltige Flüssigkeiten eingesät wieder die ursprüngliche Gestalt annehmen und Gährung hervorrufen. Gabriel.

Ueber die Farbstoffe des menschlichen Urins und die Darstellung von Urobilin von Charles A. Mac Munn, mitgetheilt von A. Gamgee (*Royal soc.* 206, 11). **Weitere Untersuchungen über die Farbstoffe des menschlichen Urins und ihre künstliche Darstellung aus Bilirubin und Hämatin** von Charles A. Mac Munn, mitgetheilt von Michael Foster (*l. c.* 208; 31, 206—237). Verfasser fällt den Harn durch neutrales und basisches Bleiacetat, zerlegt die vereinigten Niederschläge mit Schwefelsäure und Alkohol, schüttelt mit Chloroform, verdunstet letzteres, nimmt den Rückstand von neuem mit Chloroform auf und wiederholt diese Operation mehrmals. Dieses Verfahren der Urobilindarstellung, welches sich eng an die von Scherer und von Jaffé (*Virchow's Archiv* 47, 405) befolgten Methoden anschliesst, liefert ein schwefelsäurehaltiges Präparat; wird statt der Schwefelsäure Salzsäure angewandt, so erhält man eine Salzsäureverbindung. Verfasser begreift unter dem Namen Urobilin verschiedene Körper, welche er als Oxydationsstufen des Bilirubin ($C_{32}H_{36}N_4O_6$ Staedeler, Maly) ansieht, und welche er sämmtlich nach demselben Verfahren aus dem Harn darstellt.

1) **Febriles Urobilin, Urobilin (Jaffé), Hydrobilirubin** ($C_{33}H_{40}N_4O_7$) (Maly), ein braunrother amorpher Körper, der reichlich im Harn Fiebernder vorkommt. Ist durch den Absorptionsstreif γ bei F (Wellenlänge nach Mac Munn 507—479 Millionstel Millimeter, übrigens mit der Concentration der Lösung in der Breite wechselnd, charakterisirt, welcher auf Zusatz von Natronlauge rothwärts rückt (δ 517—502). Ausser diesem bekannten Streifen zeigt nach Verfasser die ätherische Lösung zwei schwächere Streifen beiderseits D (604—592 resp. 568—552). Ammoniak macht den Streifen γ verschwinden und lässt statt der beiden bei D ein neues Band auftreten (592—564). Dieses Pigment hält Verfasser für ein Oxydationsproduct des Bilirubin, trotzdem Maly (*Medic. Centralbl.* 1871, 54, *Ann. Chem.* 168, 77) dasselbe durch Einwirkung von Natriumamalgam und darauf folgende Anwendung von Salzsäure darstellte; Mac Munn erhielt es auch bei Ersatz des Natriumamalgam durch Natronlauge. Verfasser verfolgte das Auftreten und schliessliche Schwinden der localen Absorptionserscheinungen bei intensiver Oxydation des Bilirubins mittelst verschiedener Agentien. Das Urobilin, welches sich spectroskopisch in der Galle nachweisen lässt (Jaffé, *Medic. Centralbl.* 1863, 241) und nach Verfasser wahrscheinlich allen Thieren mit Gallenblase zukommt, steht dem „febrilen Urobilin“ sehr nahe.

2) **Normales Urobilin**, gelbbraunes Pigment, in geringer Menge aus normalem Harn erhältlich. Das Absorptionsband bei F ist weniger scharf (im allgemeinen 507—482) und verschwindet auf Alkalizusatz. Alkalien färben die Lösung dieses Pigments mehr roth, während sie die des „febrilen Urobilins“ mehr gelb färben. Das Absorptionsband bei F ist weniger scharf (im allgemeinen 507—482) und verschwindet auf Alkalizusatz. Wird die alkoholische Lösung mit Chlorzink versetzt, so tritt rothe Färbung ein, und jetzt färbt Alkali gelb, während zugleich der Absorptionsstreif δ des „febrilen Urobilin“ hervortritt, ein Verhalten, welches mit der von Heynsius und Campbell (*Medic. Centralbl.* 1872, 696) gegebenen Beschreibung des Choletelin übereinstimmt, mit welchem es Verfasser auch für im wesentlichen identisch hält[1]). Das „normale Urobilin“ wird auch durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf saure alkoholische Lösung von Hämatin erhalten. Es kann andrerseits in „febriles Urobilin“ übergehen, wenn es in weingeistiger Lösung längere Zeit bei mässiger Wärme mit Natriumamalgam behandelt und dann mit Schwefelsäure angesäuert wird.

[1]) Gegen die von H. und C. (*Pflüger's Archiv* 4, 497), sowie von Stokvis (*Med. Centralbl.* 1873, 211, 449) behauptete Identität von Hydrobilirubin und Choletelin ($C_{16}H_{18}N_2O_6$ Maly) siehe die Ausführungen von Jaffé (*Med. Centralblatt* 1866, 241), Maly (*Med. Centralbl.* 1875, 321 und Vierordt (*Zeitschr. f. Biologie* 10, 21, 399).

3) Intermediäre Urobiline in ihren Eigenschaften zwischen obigen beiden Pigmenten stehend.

Im Urin kommt ferner vor:

4) Urohämatin. Der dunkel rothgelbe Harn bei subacutem Rheumatismus zeigte ein dunkles Band: 507—480, nach Zusatz von Natronlauge: 513 — 491. Die nach obigem Verfahren gewonnene Lösung in Chloroform oder Alkohol zeigte das Band bei *F* (507 bis 484) und ausserdem je zwei Bänder zwischen *C* und *D* und zwischen *D* und *E*; Alkalien verschoben alle Bänder ein wenig rothwärts. Das stark braun gefärbte Pigment ist löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Es kann durch Reduction aus Hämatin erhalten werden, entweder durch Einwirkung von Zink auf die Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol oder durch die von Natriumamalgam auf die Lösung in Chloroform, (vgl. Hoppe Seyler, *diese Berichte* VII, 1065). Aus Bilirubin scheint es nicht erhältlich. In Bezug auf die Entstehung des Urobämatins im Thierkörper giebt Verfasser für die Galle von Mensch, Schaf, Ochs, Krähe einen Gehalt an Hämatin an, für die von Meerschweinchen und Kaninchen das Vorkommen von Hämochromogen.

5) Urolutein (Thudichum). Darstellung wie oben. Braunes Pigment, hat zwei Absorptionsstreifen, einen zwischen *b* und *D*, einen zwischen *b* und *F*; letzterer wandert nicht auf Zusatz fixer Alkalien, wird durch Ammoniak nicht zum Verschwinden gebracht und durch Säuren nicht verstärkt. Das Blutserum zeigt nur ein Absorptionsband bei *F* (504—480), nach Verfasser dem Choletelin zukommend; Maly *Ann. Chem.* 168, 77 schrieb es dem Hydrobilirubin, Thudichum dem Lutein (*diese Berichte* 2, 63) zu. (Uebereinstimmend mit Thudichum constatirte Mac Munn dagegen im Hühnereiweiss die beiden Streifen des Lutein, welche auch gewisse Gallensteine lieferten.) Das Choletelin des Serum geht nach Verfasser theilweise unverändert in den Harn über, theilweise wird es in den Nieren zum Chromogen des „normalen Urobilin“ oder auch zu dem des „febrilen Urobilin“, welches Jaffé kennen lehrte, reducirt; das Urobilin selbst wird oft durch die zum Nachweis dienenden Reagentien erst aus dem Chromogen gebildet, was bei Salkowski's Verfahren (*diese Berichte* XIII, 823) ausgeschlossen scheint. Das Original, welchem Spectraltafeln beigegeben sind, enthält viele, hier übergangene, Details. Herter.

Ueber den Einfluss des Tetanus der Muskeln auf die in ihm enthaltenen Säuren von Joseph W. Warren (*Pflüger's Archiv* 24, 391—406). Verfasser bestimmt die Menge der (gebundenen und freien) in Aether löslichen Säuren (im wesentlichen Milchsäuren), indem er die in Kältemischung aufbewahrten Muskeln mit absolutem

Alkohol extrahirt, den alkoholischen Auszug mit Schwefelsäure schwach ansäuert, auf 70—80° erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Aetzbaryt übersättigt, nach Einleiten von CO_2 eindampft, mit Aether auszieht und den mit Wasser verdünnten Aetherrückstand titrirt. Gegenüber den gelähmten oder ruhenden zeigten die durch directe oder indirecte faradische Reizung tetanisirten Muskeln stets eine Verminderung der fixen Säuren des Aetherextracts, welche nicht etwa durch eine Zunahme der flüchtigen Säuren compensirt wurde, z. B.

Versuchsnummer	Zustand der Muskeln	Menge der Fleischsäure	Verhältniss
I.	a ruhend	0.119 pCt.	
	b tetanisirt	0.077 -	1 : 0.647
V.	a gelähmt	0.1306 -	
	b tetanisirt	0.0683 -	1 : 0.52
VII.	a ruhend	0.0485 -	
	b gelähmt	0.0289 -	1 : 0.596.

In Versuch VIII, wo durch Anwendung von 87 pCt. Alkohol vollständigere Extraction erzielt wurde, fand sich das Verhältniss 1 : 0.805. Die Versuche an Kaninchen (I, V, VIII) wurden bei erhaltener Blutcirculation angestellt, die an Fröschen (VII) bei Ausschluss derselben. Obige Resultate stimmen gut zu den Milchsäurebestimmungen Astaschewsky's *(diese Berichte* XIII, 2237). Herter.

Berichtigung zur Arbeit von Külz und Bornträger: Ueber die elementare Zusammensetzug des Glycogen von M. Abeles (*Pflüger's Archiv* 24, 485—488). Verfasser rechtfertigt seine Analysen von Glycogenbaryt (*Wien. med. Jahrb.* 1877, 4), dem er die Formel $C_{18}H_{30}O_{16}Ba$ beilegt, auf Grund der Zahlen C 33.51 bis 33.74 pCt. (ber. 33.80), H 4.93—5.0 (ber. 4.70), Ba 19.65—21.52 (ber. 21.44) gegen die Angriffe von Külz und Bornträger (*diese Berichte* XIV, 274). Auch wird die l. c. angegebene Darstellungsmethode für Glycogen aufrecht erhalten: das kochende Colat der Leber wird mit der zur Abscheidung des Eiweiss eben genügenden Menge gesättigter Chlorzinklösung versetzt, filtrirt, dann das Glycogen mit schwach salzsäurehaltigem ca. 60 pCt. Alkohol kalt gefällt und auf dem Filter erst mit dem angesäuerten Alkohol, dann mit reinem, immer stärkerem, zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen.

Herter.

Beiträge zur Lehre von der Arsenikwirkung auf den thierischen Organismus von G. Dogiel (*Pflüger's Archiv* 24, 328—347, 1881). Arsenigsäureanhydrid fällt Eiweisslösungen nicht in der Kälte (beim Kochen coagulirt das Eiweiss wie in arsenfreien Flüssigkeiten); es ist auch ohne Einwirkung auf Blut. Arsensäure dagegen löst die Blutkörperchen und zersetzt das Hämoglobin, besitzt

also volle Säurewirkung; Eiweisslösungen fällt sie nicht, beim Kochen entsteht eine geléeartige Masse, welche im Wasser und Alkohol (70° Tralles) besonders beim Erwärmen löslich ist, nach G. Dogiel wahrscheinlich ein Acidalbumin der Arsensäure. Dogiel ist eher geneigt, die giftige Wirkung des Arseniks durch die Bildung von Eiweissverbindungen zu erklären (*Liebig*) als sich den Binz'schen Anschauungen (*diese Berichte* XII, 2199) anzuschliessen, dessen Versuch über das Ineinanderübergehen der verschiedenen Oxydationsstufen des Arsens er theils mit negativem, theils mit zweifelhaftem Erfolge wiederholt hat. Wurde Hunden arsenige Säure in den Magen oder in das Blut eingebracht, so liess sich meist in dem aus dem Blute derselben dargestellten Dialysat Arsen nachweisen und zwar nur in Form von arseniger, nicht von Arsensäure. Auch fand Dogiel die eingeführte As_2O_3 in der Galle und in der Pericardialflüssigkeit unverändert wieder. Bei drei Hunden, welche nach Einbringung von 0.5 g arseniger Säure in den Magen nach 1—1½ Stunden starben, ergaben Glinsky's Bestimmungen den Gehalt der Leber an Arsenigsäure zu 0.3492 resp. 0.29025 und 0.4488 pro Mille. In letzterem Falle geschah die Untersuchung des sehr gut erhaltenen Cadavers erst drei Monate nach dem Tode. Herter.

Analytische Chemie.

Phenol oder Carbolsäure: Qualititive und quantitative Bestimmungen von E. Waller (*Chem. News* 43, 150). Zusammenstellung bereits bekannter Methoden. Mylius.

Über die Abscheidung von Schwefelkohlenstoff aus Handelsbenzol von Benj. Nickels (*Chem. News* 43, 148). Empfehlung der Xanthogenreaction. Mylius.

Sehr empfindliche Methode zur Nachweisung von Fuchsin in Wein von F. König (*Gazz. chim.* XI, 82—84). Siehe *diese Berichte* XIII, 2263.

Ueber ein Mittel, die Verbreitung des Schwefelkohlenstoffs im Erdreich zu studiren, von F. König (*Gazz. chim.* XI, 57—67). Der Verfasser beschreibt einen Apparat, welcher gestattet, Luft aus dem Erdboden zu saugen und mit Hilfe von Triäthylphosphin mikrochemisch qualitativ auf Schwefelkohlenstoffgehalt zu untersuchen. Die Methode, deren Vorzug es ist, viele Versuche in kurzer Zeit ausführen zu könnnen, hat vornehmlich Interesse für die von der Phylloxera heimgesuchten romanischen Länder. Mylius.

Untersuchung des Weins auf Campecheholz von A. Pizzi (*Gazz. chim.* XI, 120—124). Um Campecheholzauszug im Wein aufzufinden genügt folgendes Verfahren: 20 Cc Wein werden mit 2 g Braunsteinpulver geschüttelt und filtrirt, das Filtrat wird mit ein wenig Zink und Salzsäure reducirt und dadurch Hämatoxylin zurückgebildet, welches die an ihm bekannten Reactionen besitzt. Mylius.

Das Spectroscop in seiner Anwendung zur Untersuchung von Rothweinen auf Anilinfarben von J. Macagno (*Gazz. chimic.* XI, 114—120 und *Chem. News* 43, 169). Der Verfasser schüttelt die zu untersuchenden Weine mit Essigäther aus und untersucht diesen spectroscopisch auf Rosanilin, Safranin und Methylviolet. Mylius.

Eine zeitsparende Modification der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdän von A. Atterberg (*Landw. Versuchsstat.* 26, 423—428). Der Verfasser liefert experimentell den Beweis, dass durch blosses Aufkochen der mit salpetersaurer Molybdänsäurelösung versetzten Phosphorsäurelösung letztere vollständig ausgefällt wird, das lange Digeriren bei 30—60° also umgangen werden kann. Auch durch Anwendung von Molybdänsäurelösung, welche soweit neutralisirt ist, dass sie auf 1 Mol. MoO_3 2 Mol. HNO_3 enthält, kann man dasselbe schon in der Kälte erreichen. Der erste Weg jedoch ist vorzuziehen. Mylius.

Ueber die Bestimmung des Baryums als Chromat von H. N. Morse (*Americ. Chem. Journ.* 2, 176). Der Verfasser veröffentlicht seine (noch nicht abgeschlossenen) Versuche über die Brauchbarkeit der von F. Frerichs (*diese Berichte* VII, 800. 956) angegebenen Methode zur Bestimmung des Baryums neben Strontium Calcium und Magnesium und sieht als Resultat seiner Arbeit die wohlbekannte Thatsache hervorgehen, dass die Fällung des Baryums mittels Kaliumchromat bei Gegenwart von Essigsäure nahezu, wenn nicht ebenso vollständig sei als mit Schwefelsäure und dass, wenn der Niederschlag statt mit reiner Essigsäure mit Essigsäure, die etwas Kaliumchromat enthält, ausgewaschen wird, die Möglichkeit der Trennung des Baryums von den genannten alkalischen Erden wahrscheinlich (sic!) sei. Schertel.

Kurze Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn von C. Arnold (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 81). Verfasser macht die Volhard'sche Methode (*Ann. Chem.* 190, 1) dadurch zur direkten Bestimmung der Chloride im Harn brauchbar, dass er die, das Erkennen der Farbenreaktion beeinträchtigende, organische Substanz zuvor durch Kaliumpermanganat zerstört. Er verfährt dabei folgendermaassen: In einem 100 ccm-Kölbchen werden 20 ccm Harnbaryt, entsprechend 10 ccm Harn, mit 10—15 Tropfen Salpetersäure versetzt, hierauf 2 ccm Eisenammoniakalaunlösung und 3—4 Tropfen

einer Kaliumpermanganatlösung (1 : 30) zugesetzt. Nach mehrmaligem Umschwenken des Gefässes ist die beim Versetzen des Harnbaryts mit Eisenlösung entstandene, meist blutrothe Farbe in weingelbe Farbe übergegangen. Hierauf lässt man unter Umschwenken Silberlösung zufliessen. Der flockige Niederschlag setzt sich ziemlich gut ab und man kann leicht erkennen, ob ein an der Wandung des Kölbchens herabfliessender Tropfen noch eine weitere Fällung erzeugt. Dann füllt man bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf und filtrirt 50 ccm durch ein trockenes Filter in ein Maassfläschchen. Diese 50 ccm giesst man in ein Becherglas, spült mehrmals mit destillirtem Wasser aus und titrirt mit Rhodanlösung den Ueberschuss von Silbernitrat. Die Resultate stimmen mit denen, welche man nach Veraschung des Harns erhält, genau überein, während man nach der Mohr'schen Methode etwas zu hohe Zahlen erhält. Schotten

Ueber die Bestimmung des organischen Kohlenstoff und Stickstoff gleichzeitig mit der Salpetersäure bei der Analyse von Wässern von M. W. Williams (*Chem. soc.* 1881, 144—149). Die Frankland'sche Methode der Bestimmung des organischen Stickstoffs und Kohlenstoffs im Wasser (Abdampfen unter Zusatz von Schwefligsäure, Verbrennen des Rückstandes mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupfer im Vacuum und volumetrische Analyse der gebildeten Gase) leidet an manchen Unzuträglichkeiten, welche die anzuwendende Schwefligsäure mit sich bringt. Um dieselben zu vermeiden empfiehlt der Verfasser, nach der von ihm angegebenen Methode (*diese Berichte* XIV, 1014) die vorhandenen Stickstoffoxyde durch verkupfertes Zink zu reduciren, das gebildete Ammoniak durch Destillation event. unter Zusatz von etwas Kalk abzuscheiden und im Destillat colorimetrisch zu bestimmen, den Retortenrückstand mit Phosphorsäure anzusäuern, zur Trockne zu verdampfen und im Uebrigen nach Franklands Vorschrift zu verfahren. Man hat dadurch den Vortheil, dass man nach geschehener colorimetrischer Ammoniakbestimmung ausser dem mit Kohlenstoff verbundenen Stickstoff auch die Menge des als Säuren vorhandenen Stickstoffs erfährt. Myllus

Ueber die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid von Zuckschwerdt und West (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 185). R. Tatlock hat in einem Circular an die Kalisalzfabrikanten Deutschlands folgende Methode zur Bestimmung des Kaligehaltes der Kalisalze empfohlen. 35 g der Probe werden in Wasser gelöst, filtrirt und auf 500 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm einer Platinchloridlösung versetzt, welche in 100 ccm 7 g Platin enthält. Dann wird im Wasserbad fast zur Trockne verdampft, einige Tropfen Wasser zugefügt, abermals verdampft, der Niederschlag unter Umrühren mit 2 ccm Platinchloridlösung versetzt, gut umgerührt, filtrirt, mit 1 ccm der Platinchlorid-

lösung und dann mit möglichst wenig Alkohol von 95 pCt. ausgewaschen. Das Filter wird dann bei 100° getrocknet, der Niederschlag in eine kleine Platinschale gebracht und gewogen, das Filter aber an dem noch Spuren des Niederschlags anhaften, wird eingeäschert der Rückstand Pt + 2KCl gewogen auf Kaliumplatinchlorid berechnet und zu der schon gefundenen Menge addirt. Die Verfasser haben diese Methode genau geprüft und gefunden, dass dieselbe stets Resultate liefert, welche um 0,35 pCt. zu niedrig sind. Der Grund liegt in der Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Platinchloridlösung und in einem Verlust an Chlorkalium, der beim Verbrennen des Filters entsteht, und von der Menge des am Filter haftenden Niederschlages abhängig ist. Andre Uebelstände der Methode sind noch: Der kolossale Ueberschuss von Platinchlorid den Tattlock empfiehlt, die Schwierigkeit genau 10 ccm einer Lösung von 35 g in 500 ccm abzumessen, da 1 Tropfen (= $\frac{1}{10}$ ccm gerechnet) einen Fehler von 0,5 pCt. Chlorkalium bei 100 procentigem Salz bedingt, ferner das Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter, während doch das Ziel schneller durch Decantiren erreicht werden kann. Hiernach wird die angeführte Methode verworfen und statt dessen folgende in Leopoldhall-Stassfurt allgemein gebräuchliche Methode empfohlen: 10 g der Probe werden in 500 ccm gelöst, filtrirt und davon 20 ccm (= 0.4 g) abgemessen. Diese werden in einer Porcellanschale mit 7 ccm einer Lösung von $PtCl_4$ versetzt, welche 10 g Pt in 100 ccm enthält. Der Inhalt der Schale wird unter häufigem Umrühren bis zur Syrupsconsistenz verdampft, nach dem Erkalten mit 10 ccm Alkohol (95 pCt.) übergossen, und durch Decantiren 2—3 Mal mit etwas weniger Alkohol ausgewaschen, wobei die Flüssigkeit stets durch ein gewogenes Filter gegossen wird. Der Niederschlag wird dann auf das Filter gebracht und nach ½stündigem Trocknen gewogen. Die Gesammtmenge des verbrauchten Alkohols beträgt etwa 50 ccm. Die Methode giebt bei grosser Einfachheit genaue Resultate. WIH.

Ueber die Zuverlässigkeit der Rauchgasanalysen von H. Bunte (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 163).

Ueber Aschengehalt von Steinkohle und Coke von F. Muk (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 178). Beide Abhandlungen sind Widerlegungen der von Wagner (*diese Berichte* XIII, 2245) *Zeitschr. anal. Chem.* 19, 432 und 434 veröffentlichten Kritiken. WIH.

Ein empfindliches Reagens auf kaustische Alkalien von W. Bachmeyer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 234). Zum Nachweis kaustischer Alkalien wird die Reaktion, welche dieselben gegen Tanninlösung zeigen empfohlen. Es entsteht dabei eine rothe, bis rothbraune Färbung, welche nach einiger Zeit in ein schmutziges Grün übergeht. Vermittelst derselben soll 1 Theil Aetzkali oder Ammoniak in

1.000.000 Theilen Wasser nach längerem Stehen noch deutlich erkannt werden. Die von Borntträger angegebene Reaktion auf Aloë mit Ammoniak hat, da in der Aloë auch tanninähnliche Körper vorkommen, nur dann Geltung, wenn vorher mit Benzol durchgeschüttelt wurde, da Tannin in Benzol unlöslich ist. Will.

Alkalimetrie mit Phenolphtalein als Indicator von R. B. Warder (*Amer. Chem. Journ.* 8, 55). Nach dem Verfasser giebt 0.1 g käufliches Phenolphtalein in 100 ccm Wasser mit 0.4 ccm $\frac{1}{100}$ Normalnatron eine nur schwer erkennbare, mit 1 ccm eine deutliche, mit 2 ccm eine schön blassrothe Färbung. (Siehe E. Luck, *Zeitschr. anal. Chem.* 16, 332.) Die mit 2 ccm $\frac{1}{100}$ Normalalkali hervorgerufene Färbung verschwand beim Schütteln mit Luft, die mit 4 ccm erzeugte, durch weniger als ein einmaliges Ausathmen. Da Bicarbonate Phenolphtalein nicht färben, so versucht der Verfasser mit diesem Indicator den Grad der Kausticität von Lösungen zu bestimmen, indem er zuerst bis zum Verschwinden der rothen Farbe titrirte, dieselbe durch Kochen wieder hervorrief und die doppelte Menge Normalsäure, welche jetzt bis zum letzten definitiven Verschwinden der rothen Färbung verbraucht wurde als der Menge vorhandenen Carbonates entsprechend ansah. Nur bei sehr verdünnten Lösungen von geringem Kohlensäuregehalte gewann der Verfasser befriedigende Zahlen. Soxhlet.

Ueber die quantitative Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd von C. T. Kingzett (*Chem. News.* 43, 161). Mit Rücksicht auf die letzte Publikation von Schöne (*diese Berichte* XIV, Heft 8) giebt der Verfasser an, dass er noch richtige Resultate bekommen habe, wenn er eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd — 20 ccm äquivalent 3.5 ccm $\frac{1}{10}$ Normallösung von $Na_2S_2O_3$ — mit dem gleichen Volum Schwefelsäure (1 : 3) versetzt habe; und dass die Reaktion in fünf Minuten beendet sei. Der Verfasser giebt zu, dass Jodkalium von Wasserstoffsuperoxyd auch in neutraler Lösung unter Bildung von freiem Jod zersetzt wird. Schotten.

Stativ zum Tragen der Absorptionsapparate bei Verbrennungen und ein mehrflammiger Brenner mit gleichzeitiger Luft- und Gasregulirung von J. Schober (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 235 und 236).

Notiz zur Aschenbestimmung von J. Löwe (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 223). Um die heissen Verbrennungsgase nach einer andern Richtung als der Axe des Tiegels abzuleiten und so das Haupthemmniss für den freien Luftzutritt zu beseitigen um damit die Verbrennungszeit abzukürzen, benutzt der Verfasser Thondeckel, in welche der Platintiegel bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Höhe möglichst anschliessend eingesetzt wird. Dann wird der Deckel gegen die Flamme etwas ge-

neigt, so dass die heissen Gase unten längs des Deckels abfliessen und die äussere Luft oben zuströmen kann. Bei dieser Anordnung lassen sich 4 g Cokes in 1½—2 Stunden bei vollem Gasdruck vollständig einäschern, zumal, wenn man den Tiegelinhalt zuweilen mit einem Platindraht umwendet. Auch wird so bei Aschenbestimmungen von Filtern, Papier etc. verhindert, dass leichte Theilchen durch den Auftrieb der Gase mit fortgeführt werden. Solche Thondeckel ohne Kreisausschnitt sind auch ein guter Ersatz für Sandbäder, Drahtnetze u. s. w. Will.

223. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

George Thom. Glover in Belfast. Fabrikation von Ammoniak. (Engl. E. 1890 vom 8. Mai 1880.) Kohle, bituminöse Schiefer und dergl. werden in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt. Darüber wird ein Gemenge von stickstoffreichen Ofengasen, Wasserdampf und Salzsäure geleitet. Die entweichenden Reactionsproducte werden zur Gewinnung des Salmiaks abgekült, oder in Schwefelsäure geleitet, um Ammoniumsulfat und Salzsäure zu erhalten.

George Neilson Tucker in London. Neuerungen in dem Verfahren, Ammoniak und seine Salze herzustellen, sowie in den dazu gebrauchten Apparaten. (D. P. 13392 vom 25. April 1880.) Das Ammoniak soll aus Borstickstoff und Wasserdampf dargestellt werden. Holzkohle, Coks oder eine zu verkohlende organische Substanz wird mit einer warmen Lösung von 10—20 Th. Borsäure in 100 Th. Wasser und einer äquivalenten Menge Alkali getränkt. Statt dessen wird auch eine Lösung von Borax und Alkali angewendet. Die so behandelte Kohle mischt man mit den Carbonaten der alkalischen Erden, oder den Oxyden von Mangan, Antimon, Eisen, titanhaltigem Eisen, oder mit Kieselsäure, oder mit den Borverbindungen dieser Metalle. Das so vorbereitete Material wird in Retorten bis zur starken Rothgluth erhitzt. Dann lässt man stickstoffreiche Luft einströmen, und nachdem sich der Stickstoff mit dem reducirten Bor verbunden hat, Wasserdampf, welcher, durch Kohle und Metall zersetzt, den zur Vereinigung mit dem Stickstoff nöthigen Wasserstoff liefert. Es kann auch Luft oder Stickstoff und Wasserdampf, im Verhältniss von 3 Volumen Dampf auf 1 Volumen Stickstoff, zugleich in die Retorte geführt werden. Die erhaltene Asche wird ausgelaugt um wieder borsaures Alkali zur Imprägnirung von Kohle zu gewinnen, während die unlöslichen metallischen Rückstände wieder zum Ueberziehen der imprägnirten Kohle dienen.

Die verticalen Retorten bestehen aus zwei Stücken, von denen das erstere fest ist. Dieses enthält einen Rost und Aschenfall und nimmt das mit schrägen Schlitzen versehene Ausströmungsrohr für Stickstoff und Wasserdampf auf. Auf dem untern Theil steht, in Nuten durch Asbestpackung gedichtet, der Hauptkörper. Dieser kann also entfernt werden, ohne dass der Ofen zerstört zu werden braucht. Auf der Retorte liegt ein Deckel, der ebenfalls keiner besonderen Befestigung bedarf.

Die aus den Retorten entwickelten Gase passiren ein Kalkmilch enthaltendes Gefäss, wo Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und theerartige Produkte zurückgehalten werden.

Um Ammoniumsulfat zu erzeugen, bringt der Erfinder das Ammoniakgas mit kohlensäurehaltigen Verbrennungsprodukten zusammen. Durch Digestion mit Gyps wird die Carbonatlösung in Sulfatlösung umgewandelt. Die von der Kohlensäure befreiten Feuerungsgase gehen als Stickstoffluft in die Retorten.

Charles Humfrey in Chester. Zersetzung gewisser Kalium- und Natriumsalze (Engl. P. 1921 vom 11. Mai 1880). Natriumaluminat soll durch schweflige Säure zersetzt werden, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist. Ebenso soll Trinatriumphosphat mit schwefliger Säure behandelt werden, wodurch Dinatriumphosphat und Natriumsulfit entsteht.

E. Parry in London und T. H. Cobley in Dunstable. Fabrikation von Silicaten der alkalischen Erden. (Engl. P. 3554 vom 1. September 1880.) Sand, Soda und Kohle werden in einem Flammofen erhitzt; das geschmolzene Silicat fliesst in einen Behälter, wird nach dem Erkalten zerkleinert, gemahlen und mit siedendem Wasser ausgelaugt. Die Wasserglaslösung wird mit Aetzkalk behandelt. Die Calcium- und Magnesiumsilicate sollen in der Glas- und Thonwaarenindustrie benutzt werden.

Juan Francisco Nepomuceno Macay in Charapoto, Ecuador, Neuerungen in der Gewinnung von Silber, Kupfer und Blei aus Erzen bei Anwendung von Kupferchlorid- und Chlornatriumlösung. D. P. 13616 vom 16. März 1880. Das zermahlene und von der Gangart möglichst befreite (concentrirte) Erz wird in einem emaillirten Behälter mit einer Lösung von Kupferchlorid und Chlornatrium (1 Gewicht $CuCl_2$ + 0.2 Gewicht NaCl) erhitzt, bis die Masse breiartig ist. Diese Masse wird in einer Steinmühle zermahlen, während gleichzeitig Dampf hindurch geblasen wird. Dann kommt die Masse in die Auslaugekufe.

1. War Schwefelsilber zugegen, so ist dies in Chlorid umgewandelt.

$$4CuCl_2 + NaCl + Ag_2S = Cu_2Cl_2 + 2CuCl_2 + NaCl + 2AgCl + S.$$

Nach der Filtration wird der Rückstand mit heissem angesäuertem Wasser ausgewaschen, bis alle Kupfersalze entfernt sind. Dann wird derselbe mit einer Lösung von Natriumthiosulfat behandelt, um das darin befindliche Silberchlorid zu lösen. Es wird wieder filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand besteht aus Schwefel und Gangart. — Die Lösung von Natriumthiosulfat und Silberchlorid wird mit Schwefel gekocht (7 Gewichte S auf 1 Gewicht Ag), bis alles Silber als Schwefelsilber gefällt ist. Die Natriumthiosulfatlösung, welche durch Natriumsulfit keine Fällung von Schwefelsilber geben darf, wird wieder gebraucht. — Das Schwefelsilber wird mit Kupferchlorid und Chlornatrium gekocht und das entstandene Chlorsilber nach dem Auswaschen der Kupfersalze in einer heissen gesättigten Kochsalzlösung gelöst.

Der Schwefel wird getrocknet und wiederum gebraucht. Das Chlorsilber wird in der Lösung durch Eisen zersetzt und als metallisches Silber gefällt. Aus dem Eisenchlorid wird Kolkothar nach dem Pat. 9565 (vgl. Jahrgang 1880, S. 830) erzeugt.

Das Filtrat von der Auslaugkufe enthält infolge der Anwesenheit von Chlornatrium etwas Chlorsilber in Lösung, welches durch Kupfer als metallisches Silber niedergeschlagen wird. Aus der Lösung lässt man nach Zusatz von Säure das Kupferchlorür auskrystallisiren. Die Lösung von Kupferchlorid und Chlornatrium dient wieder zur Behandlung frischer Erzmassen. Das Kupferchlorür wird an der Luft in Kupferoxychlorid umgewandelt, welches zur Bereitung von Kolkothar dient.

2. Die silberfreien Erze, welche nach diesem Verfahren behandelt werden sollen, enthalten wesentlich Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, Atacamit.

Die drei ersten Erze werden, wie oben beschrieben, behandelt. Das Schwefelkupfer wird dabei in Chlorür umgewandelt:

$$2\,CuCl_2 + NaCl + Cu_2S = 2\,Cu_2Cl_2 + NaCl + S.$$

Das durch Auslaugen mit Salzwasser vollständig in Lösung gebrachte Kupferchlorür wird durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden und in Kupferoxychlorid umgewandelt. Dieses wird bei der Kolkotharbereitung verwendet und dabei wieder in Kupferchlorid umgewandelt, welches dann wiederum zur Behandlung von Erzen gebraucht wird.

Der Rückstand, wesentlich aus Schwefel und Eisenkies bestehend, wird gebrannt, um Eisenvitriol und weiter Kolkothar zu erzeugen.

Zur Darstellung von metallischem Kupfer wird die Kupferchloridlösung mit Eisen behandelt. Das Eisenchlorür wird ebenfalls zur Kolkothardarstellung verwendet.

3. Atacamit ($CuCl_2$, $3\,CuO$, $4\,H_2O$) wird mit Eisenchlorürlösung gekocht:

$$6\,FeCl_2 + 2(CuCl_2, 3\,CuO, 4\,H_2O) + 3\,O = 3\,Fe_2O_3, H_2O + 8\,CuCl_2 + 5\,H_2O.$$

Das Eisenoxydhyrat Fe_2O_3, H_2O wird calcinirt. Anstatt mit Eisenchlorür kann der Atacamit mit Eisensulfat und Chlornatrium gekocht werden.

4. Hat man mit Bleiglanz zu thun, so wird ebenfalls das oben beschriebene Verfahren eingeschlagen:

$$2\,CuCl_2 + NaCl + PbS = Cu_2Cl_2 + NaCl + PbCl_2 + S.$$

Nach dem Auslaugen krystallisirt das Chlorblei mit Kupferchlorür aus dem heissen Filtrat. Durch Behandeln mit heissem Wasser wird das Chlorblei vom Kupferchlorür getrennt. Aus der Chlorbleilösung wird Blei durch Eisen niedergeschlagen. Die Kupferchlorid und Chlornatrium enthaltenden Filtrate werden vereinigt.

5. Wenn das Erz Silber, Kupfer und Blei zugleich enthält, so wird es, wie vorhin, zunächst zermahlen und möglichst von der Gangart getrennt. Man macht dann zunächst einen Versuch im kleinen und beobachtet, ob nach der Behandlung mit Kupferchlorid und Chlornatrium im Rückstand eine unlösliche Kupferverbindung geblieben ist. Man muss dann später im grossen Salzsäure oder Schwefelsäure zusetzen.

Wenn in der breiartigen Masse in der Auslaugekufe Antimon vorhanden ist, so filtrirt man erst nach Zusatz von Wasser kalt (Filtrat A) und verfährt dann wie unter 4. Die Filtrate kommen alle zusammen (Filtrat B).

In dem Rückstand ist das Chlorantimon durch das Wasser in Antimonoxychlorid verwandelt. Derselbe wird mit heissem gesättigten Salzwasser ausgewaschen, bis alles Silber- und Kupferchlorid entfernt ist. (Filtrat C.)

Der Rückstand, welcher Schwefelarsen, Chlornatrium, Gold, Eisenkies, Gangart enthält, wird geröstet. Aus der gerösteten Masse wird das Eisensulfat ausgelaugt.

Aus dem Filtrat B krystallisiren beim Abkühlen Chlorblei und Kupferchlorür. Das Filtrat (b) enthält Chlorkupfer, Chlornatrium und etwas Chlorsilber; es wird mit A vermischt. Der Rückstand wird wie unter 4. behandet.

Das Filtrat C, welches Salzwasser, Kupferchlorür und Chlorsilber enthält, wird mit metallischem Blei behandelt. Silber scheidet sich aus. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt Chlorblei. Das Filtrat hiervon dient wieder bei späteren Operationen.

Das Filtrat A wird mit metallischem Kupfer behandelt u. s. w., wie dies unter 1. beschrieben.

Jos. Jul. Sachs in Manchester. Farbstoffe. (Engl. P. 1838 vom 5. Mai 1880.) Die Farbstoffe werden durch Einwirkung der Polysulfide schwerer Metalle auf organische (Abfall-) Stoffe in Gegenwart eines Alkalis oder Schwefelalkalis hergestellt. Es wird z. B. 1 Th. Aetznatron mit 2 Th. Spence-Metall, 5 Th. Wasser und 1 Th. Sägemehl oder dgl. gemischt und zur Trockne erhitzt. Die so erhaltene Masse wird mit Wasser ausgelaugt.

T. und R. Holliday in Huddersfield. Herstellung von Farben auf Baumwolle (Engl. P. 2757 vom 6. Juli 1880). Die Baumwollfaser wird direct mit Azofarben versehen, indem sie [entweder nach einander oder zugleich] mit α- oder β-Naphtol und einem Diazokörper behandelt wird. Dann wird die Farbe durch Alkali entwickelt. Als Diazokörper werden die aus Anilin und Homologen, Naphtylamin, Amidoazobenzol und Homologen erhaltenen aufgeführt. Wasser lösliche Farben werden bei der Anwendung alkalischer Lösungen von Naphtolsulfosäuren erhalten. Als Verhältniss wird angegeben: 2 Th. Naphtol auf 100 Th. Baumwollfaser.

Maurice Tilhet in Paris. Verfahren, um Abdrücke und Zeichnungen auf Papier zu übertragen (D. P. 13837 vom 30. Novbr. 1880). Das Papier kommt zunächst in ein Bad aus 30 g Seife, 30 g Alaun, 40 g engl. Leim, 10 g Eiweiss, 2 g Eisessig, 10 g Alkohol und 500 g Wasser. Dann wird es mit folgendem Bade empfindlich gemacht: 50 g gebrannte braune Umbra, 20 g Schwarz (?), 10 g engl. Leim, 500 g Wasser, 10 g Kaliumbichromat. Es wird zunächst in dem Copirrahmen ein negatives Bild hergestellt und bis zur Darstellung des Positivs benutzt. Bei Zubereitung des Positiv-Papiers wird die Umbraerde durch Schwarz ersetzt. Nach dem Belichten wird das Schwarz durch Wasser von dem Positiv abgewaschen.

Rob. Ch. Menzies und Edr. J. Bevan in Musselburgh. Papier für Documente, Werthpapiere u. dergl. (Engl. P. 2029 vom 19. Mai 1880). Um eine Aenderung von Schrift und Druck auf Papier durch Anwendung von Säuren, Chlorkalk oder Alkali leicht sichtbar zu machen, setzen die Erfinder folgende Stoffe in der angegebenen Menge (bezogen auf das fertige Papier) zu:

Jodkalium	0.75 pCt.
Kaliumjodat	0.75 -
Stärke	1. 0 -
Mangansulfat(-carbonat)	2. 0 -
Bleisulfat(-carbonat) . .	2. 0 -

Auf fertiges Papier kann die Masse mittelst eines Pinsels aufgetragen werden.

D. Mac Eachran in Greenock. Abscheidung des Eisens aus Thierkohle (Engl. P. 2779 vom 7. Juli 1880). Die Thierkohle-

fällt langsam über magnetisirte Eisenstäbe oder durch einen Rost aus solchen Stäben.

S. J. Cox in Yatton, Somerset. Gerben von Häuten (Engl. P. 2839 vom 9. Juli 1880). Die zubereiteten Häute werden erst in schwacher Gerblösung gewaschen und dann mit folgender Flüssigkeit behandelt. Für etwa 60 schwere Häute werden gemischt: 1 Ctr. Rindenpulver, 1 Ctr. gemahlene Valoria, 2 Pfd. Zinkpulver. Die Häute werden aufgeschichtet, wobei dieses Pulver zwischen dieselben gestreut wird. So bleiben sie in einem Wasserbottich 1 bis 2 Wochen liegen und werden dann wie gewöhnlich bearbeitet.

H. A. Clark in Boston. Regenerirung des Abfalls von vulcanisirtem Kautschuk und Guttapercha (Engl. P. 229 vom 18. Januar 1881). Die Abfälle werden möglichst zerkleinert und mit einer geringen Menge Wasser gekocht, wobei der grösste Theil des Schwefels ausgeschieden wird. Am Ende dieser Behandlung werden 2 bis 10 pCt. Palmöl zugesetzt. Das Ganze wird innig gemischt und erhitzt und darauf der Einwirkung von Terpentin- oder Camphindämpfen ausgesetzt, bis die Masse eine plastische Beschaffenheit annimmt. Dann wird die Masse noch mit 2 bis 10 pCt. harzigen Stoffen versetzt und verarbeitet. Wird Telegraphendraht damit überzogen, so wird schliesslich noch Zinnfolie darübergelegt. Ein dazu geeigneter Apparat wird beschrieben und bildlich dargestellt.

Watson Smith in Rusholme bei Manchester. Lösungs- und Reinigungsmittel (Engl. P. 2025 vom 18. Mai 1880). Die niedrig siedenden Theile von Mineralölen werden mit Chlorgas behandelt, bis eine Probe, nach dem Schütteln mit Alkali, keinen unangenehmen Geruch mehr zeigt. Dann wird die ganze Masse mit Kalkmilch und darauf mit Natron behandelt, oder man treibt Luft hindurch. Darauf wird destillirt; das unter 100° übergehende Product von schwachem angenehmem Geruch kann noch parfümirt werden.

Hermann Kropff in Nordhausen. Neuerungen an Ammoniak-Eismaschinen (D. P. 13853 vom 24. Novbr. 1880). Der Erfinder will statt eines zwei oder mehrere Ammoniakkessel verwenden, deren Gas in einem gemeinschaftlichen Condensator verdichtet und in einem gemeinschaften Eiserzeuger verdunstet wird. Oder zu jedem Ammoniakkessel gehört ein besonderer Condensator, und nur der Eiserzeuger ist gemeinschaftlich.

R. C. Anderson in Wood Green, Middlesex. Galvanische Batterie (Engl. P. 2564 vom 23. Juni 1880). Bei einer Daniell'schen Batterie soll neben Vermehrung der Kraft ein Niederschlag von Kupfer auf dem Zink verhindert werden. Es werden die gewöhnlichen Elemente, Kupfer und Zink, angewendet. Für das nega-

tive Element Zink wird eine Lösung von Kupferoxalat in Salzsäure benutzt. Um zu vermeiden, dass sich metallisches Kupfer absetzt, werden zwei poröse Gefässe, die in einander stehen, angewendet. Im inneren befindet sich das Zink. Der Raum zwischen beiden Gefässen wird mit einer gut leitenden Flüssigkeit angefüllt. Diese Lösung wird mit Eisen oder einem anderen Metall versetzt, welches fähig ist, Kupfer aus seinen Lösungen niederzuschlagen.

Berichtigungen.

Jahrgang XIV, No. 4, S. 451, Z. 2 v. o. lies: „68.9 pCt." statt „86.9 pCt. Silber".
- - - 8, - 1068, Z. 15 v. o. lies: „doch" statt „durch".
- - - - - 1068, Z. 30 v. o. lies: „ja" statt „so".
- - - - 1068, Z. 17 und 18 v. o. lies: „ehe man von einer Widerlegung des so vielseitig gestützten (statt geschätzten) Satzes, die Anlagerung zweier (statt der) Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gelingt nicht, reden könnte".

Nächste Sitzung: Montag, 23. Mai 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 23. Mai 1881.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bedauert, der Versammlung den Tod eines Fachgenossen mittheilen zu müssen, welcher während längerer Jahre der Gesellschaft als Mitglied angehört und sich erst in der letzten Zeit von derselben zurückgezogen habe. Dr. Clamos Marquardt in Bonn werde der jüngeren Generation von Chemikern zumal als erfolgreicher chemischer Fabrikant in Erinnerung sein. Er sei in der That einer der Ersten gewesen, welche der Darstellung wissenschaftlicher Präparate in grösserem Umfange Beachtung geschenkt haben. Aber lange vor seiner fabrikatorischen Thätigkeit habe Clamos Marquardt eine umfassende Lehrthätigkeit geübt. Aus seiner chemisch-pharmaceutischen Lehranstalt in Bonn sei eine Reihe tüchtiger Forscher hervorgegangen; er wolle daran erinnern, dass ein Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hr. Prof. Fresenius, ein Schüler Marquardt's sei und demselben auch seine berühmte chemische Analyse gewidmet habe. Dem trefflichen, ebenso kenntnissreichen wie anspruchslosen Manne sei in grossen Kreisen ein ehrenvolles Andenken gesichert.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren, von den Sitzen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. E. Divers, Tokio;

Ludomir Rospendowski, Mühlhausen;

Dr. Edw. W. Morley, Cleveland;

A. Potilitzyn, Nowa Alexandria bei Warschau;

Dr. Eduard Hjelt, Helsingfors;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Friedrich Röder, Strassburg i./E. (durch Alb. Müller und G. Schultz);

F. Petersen jr., Schweizerhalle bei Basel (durch J. Piccard und F. Krafft);

Bernhard Kempe, St. Petersburg (durch A. Ulich und W. Jeftanowitsch);

Alexander Pöhl, Wilhelm Tobien, } St. Petersburg (durch F. Beilstein und L. Jawein);

C. H. Mosebach, Leipzig (durch H. Ost und A. Weddige);

Dr. E. R. Moritz, F. C. S., London, Florence House (durch Ph. B. Andrews und L. Claisen);

Franz Hammerschmidt, Leipzig (durch A. Hantsch und J. Wagner);

H. Masing, St. Petersburg (durch Th. Wilm und W. v. Schneider);

G. Thoms, Professor der Argriculturchemie, Polytechnicum Riga (durch Ed. v. Keussler und J. F. Holtz);

A. S. Atkinson, London (durch F. Tiemann und E. Baumann);

Dr. C. Baltzer, P. Senff, } Marburg (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);

Charles Wellington, Washington D. C. (durch Clifford Richardson und L. P. Kinnicutt);

B. Fred. Halford, B. Sc., London (durch Raphael Meldola und R. J. Friswell).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

873. Pumpelly, Raphael and George A. Smyth. The relation of soils to health. Filtering capacity of soils. Sep.-Abdr. (Von Hrn. Smyth.)

1173. Bamberger, Eugen. Ueber guanylirte Harnstoffe und Guanidine. Inaug.-Diss. Berlin, 1881. (Verf.)

1174. Hartwig, Ernst, C. Beiträge zur Kenntniss des Weinöls. Inaug.-Diss. Leipzig 1881. (Verf.)

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

Mittheilungen.

224. C. Rammelsberg: Ueber Form und Zusammensetzung der Strychninsulfate.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In ihrer Abhandlung: „Untersuchungen über das Strychnin“ [1]) haben Chambers Nicholson und Abel auch die Sulfate dieser Basis beschrieben. Das saure Sulfat, in langen, dünnen Nadeln krystallisirend, sowie das neutrale, angeblich grosse, vierseitige Prismen bildend, wären nach den mitgetheilten Analysen wasserfrei. Man ersieht freilich nicht, ob beide Salze zuvor in höherer Temperatur getrocknet waren. Anderweitige Versuche scheinen zu fehlen.

Es sind zwei oder drei verschiedene Krystallformen von Strychninsulfat bekannt, ohne dass bis jetzt die Zusammensetzung der Salze, denen sie angehören, mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Schabus beschrieb [2]) als schwefelsaures Strychnin zweigliedrige Krystalle von der Zusammensetzung $StrSO^3) + 8HO$, d. h. doch $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 6aq$. Woher diese Formel stammt, ist ungewiss, von Schabus selbst gewiss nicht, da er die von ihm gemessenen Krystalle niemals untersucht hat und dadurch mehrfach in grosse Irrthümer über ihre chemische Natur verfallen ist.

Später [3]) mass ich Krystalle von Strychninsulfat, welche in Quadratoktaëdern erscheinen, also viergliedrig sind, ohne sie weiter zu untersuchen. Dieselben Krystalle fand dann auch Des Cloizeaux [4]) und zeigte, dass sie das einzige bisher bekannte Beispiel eines Körpers sind, welcher im krystallisirten Zustande gleichwie in Lösung Circularpolarisation besitzt.

Endlich hat derselbe Forscher zwei- und eingliedrige Krystalle von Strychninsulfat gefunden [5]).

Nach Berthelot enthalten die viergliedrigen Krystalle 13.1 pCt., die zwei- und eingliedrigen 12 pCt. Wasser, wonach man glauben sollte, es liege hier eine Dimorphie desselben Hydrats mit 6aq (berechnet 12.36 pCt.) vor.

Zunächst bemerke ich, dass sehr wahrscheinlich das angeblich zweigliedrige Salz von Schabus identisch ist mit dem zwei- und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 71, 79.
[2]) Bestimmung der Krystallgestalten u. s. w. Wien 1855. S. 80.
[3]) Siehe mein Handbuch der kryst. Chemie S. 380.
[4]) Compt. rend. 44, 909. (Poggendorff's Ann. 102, 474.)
[5]) Ann. Miner. 14 (1858).

eingliedrigen von Des Cloizeaux, wie eine nähere Vergleichung der Formen beider angiebt.

Eine Probe käuflichen Strychninsulfats, in feinen Nadeln krystallisirt, zeigte, dass es das saure Salz mit 2 Molekülen Wasser war,

$$C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_4 + 2aq.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.87	7.70 pCt.
H_2SO_4	21.01	20.94 -
$C_{21}H_{22}N_2O_2$	—	71.36 -
		100.00 pCt.

Das Wasser entweicht schon bei 150°.

Das neutrale Sulfat stellte ich dar, indem ich eine Hälfte der Lösung des sauren Salzes mit Ammoniak fällte, und den Niederschlag in der anderen Hälfte löste. Schon beim Abkühlen der heissen Flüssigkeit schieden sich lange, sehr dünne Prismen aus, welche keine genaueren Messungen erlauben, höchst wahrscheinlich aber dasselbe Salz sind, welches zuerst Schabus gemessen hat. Ihre Analyse zeigte, dass sie 5 Moleküle Wasser enthalten.

$$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 5aq.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	10.82	10.51 pCt.
H_2SO_4	22.20	11.45 -
$C_{21}H_{22}N_2O_2$	—	78.04 -
		100.00 pCt.

Sie sind bei 200° wasserfrei.

Bei freiwilligem Verdampfen der Lösung in gewöhnlicher Temperatur erscheinen die durchsichtigen Quadratoktaëder, welche 6 Moleküle Wasser enthalten,

$$(C_{20}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 6aq.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	12.77	12.36 pCt.
H_2SO_4	12.08	11.33 -
$C_{20}H_{22}N_2O_2$	—	76.31 -
		100.00 pCt.

Schon der Umstand, dass beide Arten von Krystallen bei verschiedenen Temperaturen sich bilden, deutet auf einen Unterschied im Wassergehalt.

Die kürzlich gemachte Annahme, das Strychnin enthalte 1 Atom Kohlenstoff mehr, ändert an den Resultaten dieser Versuche nichts wesentliches.

225. Hm. v. Knapp: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf gechlorte Chinone.

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 veröffentlichten G. Neuhöffer und G. Schultz [1]) eine Untersuchung über die Einwirkung von Trichlorchinon auf Anilin, Toluidine und andere Amine, wodurch sie nachwiesen, dass in allen diesen Fällen Substanzen von dem Charakter des aus Chloranil und Anilin — von Hesse — dargestellten Chloranilanilids entstehen.

Ueber die Constitution dieser Körper war zu jener Zeit noch nichts Sicheres festgestellt, vielmehr standen sich zwei Anschauungen über die aus Aminen und Chinonen entstehenden Verbindungen gegenüber. Nach A. W. Hofmann [2]) und Kekulé [3]) wurden die letzteren als Substitutionsprodukte von Chinonen, in denen einzelne Wasserstoffatome respektive Halogenatome durch Ammoniakreste respektive Aminreste, ersetzt sind, aufgefasst; nach Wichelhaus [4]) als substituirte Hydrochinone, deren Hydroxylwasserstoffatome durch Ammoniakreste respektive Aminreste vertreten sind.

G. Schultz [5]) bezeichnete die aus Chinonen und Aminen entstehenden Substanzen als „Chinonamine“ und wies darauf hin, dass das Studium dieser Körper für die Aufklärung der Constitution der Chinone überhaupt von Wichtigkeit sein werde. Diese Ansicht wurde dann später von Th. Zincke [6]) weiter in ihren möglichen Consequenzen durchgeführt.

Hr. Dr. G. Schultz veranlasste mich nun, die von ihm und G. Neuhöffer begonnenen Versuche weiter fortzuführen und wenigstens die Constitution der aus gechlorten Chinonen und Aminen entstehenden Verbindungen aufzuklären. Die Resultate meiner Untersuchung, welche auch den Gegenstand meiner Inaugural-Dissertation bildet, sind im Folgenden kurz mitgetheilt. Sie sollen später ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Als Ausgangsmaterialien dienten mir Trichlorchinon, Tetrachlorchinon, Trichlortoluchinon und Dichlornaphtochinon: von Basen Ammoniak, Anilin, o- und p-Toluidin.

Beim Zusammenbringen dieser Basen mit obigen gechlorten Chinonen entstanden in allen Fällen als Hauptprodukte Verbindungen dadurch, dass ein oder zwei Chloratome der gechlorten Chinone durch den Ammoniakrest NH_2, Anilinrest $C_6H_5.NH$ oder Toluidinrest

---

[1]) Diese Berichte X, 1792.
[2]) Jahresber. f. Chemie 1863, 415.
[3]) Chemie der Benzolderivate 1867, 348.
[4]) Diese Berichte V, 851.
[5]) Diese Berichte X, 1792.
[6]) Ibid. XI, 1998.

$C_6H_4(CH_3)NH$ ersetzt wurden. Diese so erhaltenen Körper besitzen also die von A. W. Hofmann und Kekulé angenommene Constitution. Sie werden daher passender „amidirte Chinone“ als „Chinonamine“ genannt.

Die Richtigkeit der Hofmann'schen oder Wichelhaus'schen Anschauung über die Constitution der amidirten Chinone, beispielsweise des Chloranilids: $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2$

$$= C_6Cl_2\begin{cases}O\\O\\NH.C_6H_4\\NH.C_6H_5\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6Cl_2H_2\begin{cases}O.N.C_6H_5\\ \vdots\\O.N.C_6H_5\end{cases},$$

(nach Hofmann) (nach Wichelhaus)

musste sich durch einen Reduktionsversuch entscheiden lassen.

Im ersteren Falle dürfte ein Reduktionsprodukt:

$$C_6Cl_2(OH)_2(NH.C_6H_5)_2$$

im zweiten Falle Dichlorhydrochinon und Anilin respektive — aus Hydrazobenzol — Benzidin und β-Diamidodiphenyl entstehen. Meine Untersuchungen sprechen nun unzweifelhaft für die Formel von Hofmann, da es gelungen ist, durch Reduktion von Chloranilanilid mit Zinnchlorür ein farbloses Hydroprodukt zu erhalten, welches mit Oxydationsmitteln leicht wieder in Chloranilanilid verwandelt werden kann. Ferner entsteht beim Kochen des Hydroproduktes mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, welches von Oxydationsmitteln nicht mehr angegriffen wird. Hieraus ergiebt sich für das Chloranilanilid unzweifelhaft die Formel:

$$C_6Cl_2\begin{cases}O\\O\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases};$$

es ist ein Diphenylamidodichlorchinon. In analoger Weise gelang es, das aus Trichlorchinon und Anilin gebildete Dianilidochlorchinon:

$$C_6ClHO_2(NH.C_6H_5)_2$$

zu reduciren und das erhaltene farblose Reaktionsprodukt wieder zu dem ursprünglichen Körper zu oxydiren. Ganz entsprechend liess sich ferner der Beweis für die Constitution des Chloranilamids:

$$C_6Cl_2O_2(NH_2)_2,$$

und des aus Dichlornaphtochinon und Anilin entstehenden Monochlornaphtochinonanilids:

$$C_{10}ClH_4O_2(NH.C_6H_5)$$

führen.

Bei der Bildung der oben erwähnten amidirten Chlorchinone entstehen übrigens neben den letzteren beträchtliche Mengen von amorphen, in Alkohol meistens leicht löslichen Substanzen, welche

vielleicht eine ähnliche Constitution besitzen, wie sie Wichelhaus für das aus Chinon und Anilin entstehende Produkt, nämlich:

$$C_6H_4\begin{cases}O.NH.C_6H_5\\O.NH.C_6H_5\end{cases}$$ annahm.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Chinone ebenfalls Wasserstoffatome der letzteren — wie Chloratome bei den Chlorchinonen — durch Reste von Ammoniak und Aminen vertreten werden, ist durch die neueren Untersuchungen von Th. Zincke[1]) sehr wahrscheinlich gemacht worden.

---

226. C. Böttinger: Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffe in fette Keton- und Aldehydsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Was wir über das Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole wissen, verdanken wir wesentlich der Forschung des Hrn. Prof. Baeyer[2]). Baeyer zeigte in vielen Arbeiten, welche theils von ihm allein, theils von seinen Schülern ausgeführt worden sind, dass die Einwirkung der Aldehyde und Ketone auf Kohlenwasserstoffe stets, auf Phenole öfters im Sinne der folgenden Gleichungen verläuft:

$$R.C\begin{cases}O\\H\end{cases} + 2XH = R.C\begin{cases}X\\X\\H\end{cases} + H_2O$$

$$R.C\begin{cases}O\\R'\end{cases} + 2XH = RC\begin{cases}X\\X\\R'\end{cases} + H_2O$$

Die Natur des wasserentziehenden Mittels scheint es zu bedingen, dass zwischen Aldehyden und Phenolen noch eine andere, vielleicht in folgender Weise zu deutende Reaktion verlaufen kann. Zunächst vereinigt sich ein Molekül Aldehyd mit einem Molekül Phenol:

$$RC\begin{cases}O\\H\end{cases} + X(OH) = RC\begin{cases}OH\\H\\[(X\text{---}H)(OH)]\end{cases}$$

Das in dieser Phase erzeugte Additionsprodukt ist jedoch so unbeständiger Natur, dass sich sofort zwei Moleküle desselben unter Austritt von einem Molekül Wasser zu einer stabilen chemischen Verbindung vereinigen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 92.
[2]) Diese Berichte V, 25, 280, 1094; XI, 288 und 287.

Für die Annahme, dass der Process in der angegebenen Weise verläuft, bieten die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen allerdings keinen Anhaltspunkt. Auch lässt sich recht wohl denken, dass das Condensationsprodukt erzeugt werde durch direkte Vereinigung von zwei Molekülen Aldehyd mit zwei Molekülen Phenol unter Austritt von einem Molekül Wasser.

Indessen interpretirte bereits Baeyer die letzterwähnten Condensationen gemäss der Wurtz'schen Aldolcondensation, welche vielleicht die erste Phase aller Condensationsvorgänge zwischen Aldehyden und Ketonen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen ist und sich nur nicht experimentell nachweisen lässt. Im Folgenden werde ich über die Condensation einer Ketonsäure, der Bibrombrenztraubensäure [1]), mit Benzol [2]) berichten, die im Sinne der Aldolcondensation von Statten geht.

Dibromatrolactinsäure.

Zur Darstellung der Dibromatrolactinsäure trägt man feingepulverte Bibrombrenztraubensäure in die zwanzigfache Menge kalte concentrirte Schwefelsäure unter Vermeidung von Erwärmung ein und setzt, wenn auch etwas der Bibromsäure ungelöst bleiben sollte, Benzol zu, wodurch sofort eine eigenthümliche Farbenerscheinung hervorgerufen wird. Die Bibromsäure löst sich bei fleissigem Umschütteln der Flüssigkeit bald auf und ist meistens nach einer halben Stunde vollkommen verschwunden. Nach etwa vier Stunden beginnt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem Krystallkuchen zu bedecken, welcher aus dem Condensationsprodukt besteht. Bei Anwendung von 50 g Bibrombrenztraubensäure ist die Operation nach acht Stunden beendet.

---

[1]) Die Bibrombrenztraubensäure ist von Wichelhaus entdeckt worden. Diese Berichte I, 268. Wie mir Hr. Prof. Haushofer mittheilte, soll sie in krystallographischer Hinsicht ein Unicum sein. Ich bereitete die Säure in folgender Weise. 15 g Brenztraubensäure, 10 g Wasser und 45 g Brom wurden in ein Rohr eingeschlossen und dieses in siedendes Wasser eingetaucht. Das Brom verschwindet beim Durchschütteln der Flüssigkeit rasch. Sobald eine homogene, dicke, rothe Flüssigkeit entstanden ist, lässt man die Röhre erkalten, bringt ihren Inhalt in flache Krystallisirgefässe und verdampft auf 70° warmem Wasserbad so weit, bis der Rückstand beim Erkalten zu einem weissen Krystallkuchen erstarrt, welcher wesentlich aus Bibrombrenztraubensäure besteht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann diese Säure leicht von kleinen Mengen beigemischter Tribrombrenztraubensäure befreit werden, denn letztere löst sich in kaltem Wasser schwerer als die Bibromsäure. Bei vorsichtigem Operiren erhielt ich aus 70 g Brenztraubensäure 160 g Bibromsäure und gar keine Tribromsäure. Beide Säuren zeigen gegen Ammoniak ein sehr charakteristisches Verhalten, welches gestattet, sie nebeneinander zu erkennen. Aus der wässrigen Lösung der Tribromsäure fällt concentrirtes Ammoniak Bromoform aus, die wässrige Lösung der Bibromsäure bleibt klar auf Zusatz von Ammoniak, färbt sich aber braun, wenn sie damit gekocht wird.

[2]) Mit Toluol verläuft die Condensation sehr rasch, mit Phenol entsteht ein in reinem Wasser leicht löslicher Körper, mit Nitrobenzol eine in langen Nadeln krystallisirende Substanz, welche aber ein lockeres Additionsprodukt zu sein scheint.

Die dicke Flüssigkeit wird hierauf in kalt gehaltenes, lebhaft bewegtes Wasser eingetragen. Das Condensationsprodukt scheidet sich als weisse, krystallinische Masse ab. Es wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether lässt sich noch eine ziemlich beträchtliche Menge desselben gewinnen, so dass die Ausbeute als eine sehr gute bezeichnet werden muss.

Das Condensationsprodukt wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt. Es krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 167° schmelzen. Es löst sich in Benzol und heissem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht auf und scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten in langgestreckten, vierseitigen, tafelartigen Gebilden ab. Der Körper löst sich in kaltem Wasser schwer. Er zersetzt sich, sobald seine wässrige Lösung gekocht oder wenn er in warmes Wasser eingetragen wird. Er ist eine starke Säure und löst sich leicht in kalten Lösungen von kohlensaurem Ammoniak oder Soda unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Da er aus diesen Lösungen von kalten Säuren unverändert abgeschieden wird, so hat man ein Mittel, ihn aus wasserhaltigen Flüssigkeiten umzukrystallisiren. Bei Anwendung hinreichend verdünnter Lösungen werden prachtvolle Krystalle gewonnen. Das Condensationsprodukt lässt sich ätherificiren. Der Aether ist ölartig und regenerirt in Berührung mit Wasser, schneller mit sehr verdünnter Sodalösung die Säure.

Die Analyse des Körpers führte zu Zahlen, welche sich für das Additionsprodukt von Bibrombrenztraubensäure mit einem Molekül Benzol berechnen lassen. Das Benzol ist

$$\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + C_6H_6 = \begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ C<\begin{array}{l} OH \\ C_6H_5 \end{array} \\ | \\ COOH \end{array}$$

also bei der Reaktion in Phenyl und Wasserstoff gespalten worden. Da das Condensationsprodukt bei der Reduktion Atrolactinsäure liefert, so kann es Dibromatrolactinsäure genannt werden.

Einige Analysendaten mögen hier Platz finden:

0.2022 g	Substanz lieferten	0.2475 g	CO_2	berechnet	33.38 pCt.	C.
	- -	0.0514 g	H_2O	-	2.82 -	H.
0.2629 g	- -	0.3205 g	CO_2	-	33.25 -	C.
	- -	0.0615 g	H_2O	-	2.60 -	H.
0.2473 g	- -	0.2860 g	AgBr	-	49.21 -	Br.

Die Formel $C_9H_8Br_2O_3$ verlangt: C = 33.33 pCt., H = 2.47 pCt. Br = 49.38 pCt.

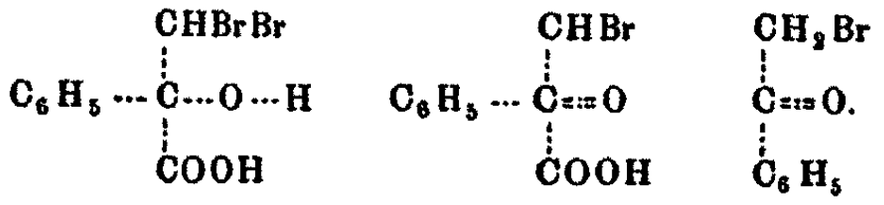
Acetophenonbromür.

Wird Dibromatrolactinsäure mit Wasser gekocht, so entweichen ein die Augen heftig zu Thränen reizender, etwas stechend riechender Körper und Kohlensäure. Im Kochgefäss bleibt eine wässerige Lösung von Bromwasserstoffsäure zurück. Die Zersetzung wird am besten so ausgeführt, dass durch siedendes Wasser, in welchem Dibromatrolactinsäure suspendirt ist, ein Dampfstrom geleitet wird. Der Wasserdampf nimmt die Kohlensäure und den ölförmigen, riechenden Körper mit. Letzterer erstarrt meistens schon im Kühlrohr und ist bei 50° schmelzendes Acetophenonbromür, welches Hunnius [1]) zuerst in reinem Zustand dargestellt hat. Eine Elementaranalyse des nicht weiter umkrystallisirten Körpers gab Zahlen, welche für seine Reinheit sprachen.

0.2829 g Substanz lieferten 0.5006 g CO_2 berechnet 48.25 pCt. C.
- - 0.0932 g H_2O - 3.66 - H.

Die Formel C_8H_7BrO verlangt C = 48.24 pCt., H = 3.56 pCt.

Wenn nun auch die Zersetzung der Dibromatrolactinsäure in Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und Acetophenonbromür eine so glatte ist, dass der letztere Körper in Zukunft nur auf diese Weise vortheilhaft wird dargestellt werden können, so findet doch bei derselben eine Umlagerung statt, welche sich nur mit Hülfe des neuerdings von Erlenmeyer [2]) aufgestellten Satzes erklären lässt.



Atrolactinsäure.

Die Dibromatrolactinsäure lässt sich durch Reduction in Atrolactinsäure überführen. Nach folgendem Verfahren erzielte ich ein ziemlich gutes Resultat. Dibromatrolactinsäure wird mit viel Wasser übergossen und in die Flüssigkeit nach und nach 4procentiges Natriumamalgam in kleinen Stückchen eingetragen. Durch zeitweiligen Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit sauer gehalten. Dieselbe darf sich während der Reduction in Folge der Abscheidung eines Harzes nicht trüben. Nach beendigter Reduction wird sie vom Quecksilber abgegossen, mit Soda neutralisirt und auf dem Wasserbade stark eingeengt, hierauf angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt eine halbfeste Kry-

[1]) Diese Berichte X, 2006.
[2]) Diese Berichte XIII, 309. Bromatyrol scheint auch nicht in Spuren aufzutreten.

stallmasse zurück, welche aus Atrolactinsäure und einer kleinen Menge einer zunächst syrupösen Säure [1]) besteht. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lassen sich die beiden Säuren leicht von einander trennen, denn die Atrolactinsäure löst sich in heissem Wasser in viel grösserer Menge auf als in kaltem Wasser und besitzt ausserordentliches Krystallisationsvermögen. Sie bildet farblose, durchsichtige, dünne Tafeln, welche auch bei längerem Liegen über concentrirter Schwefelsäure nur wenig matt werden. Unter diesen Umständen hält sie noch Krystallwasser und zwar genau ein halbes Molekül zurück. Dieses entweicht erst beim Erhitzen der Säure auf 75°.

Die Säure schmilzt im wasserhaltigen Zustand bei 90—91°. Die getrocknete, aus Chloroform umkrystallisirte Säure schmilzt bei 94—95°. Durch eine Analyse wurde ihre Zusammensetzung festgestellt:

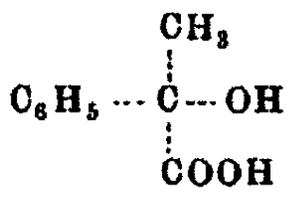
0.1455 g über H_2SO_4 getrocknete Säure verloren bei 75° 0.0074 g H_2O, berechnet 5.09 pCt. H_2O,

0.1218 g bei 75° getrocknete Säure lieferten 0.2900 g CO_2, berechnet 64.94 pCt. C, und 0.0686 g H_2O, berechnet 6.25 pCt. H.

Die Formel $C_9H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 5.14 pCt. H_2O; die Formel $C_9H_{10}O_3$ verlangt 65.06 pCt. C, 6.02 pCt. H.

Wird die Lösung des in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Kalksalzes meiner Säure auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft und dann abgekühlt, so erstarrt sie zu einem Brei kleiner Krystalle.

Meine Säure besitzt also die Eigenschaften der Atrolactinsäure von Fittig und Wurster [2]) und ist mit derselben identisch. In Uebereinstimmung mit Ladenburg und Rügheimer [3]) und mit Fittig [4]) finde ich, dass der Atrolactinsäure [5]) die Constitutionsformel



zukommt.

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Condensation einer fetten Ketonsäure mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff hat mich veranlasst, die Reaction bei einer grösseren Anzahl hierherge-

---

[1]) Die Säure erstarrt erst nach langer Zeit. Ich habe nur wenig davon erhalten und sie deshalb noch nicht erkannt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 195, 154.

[3]) Diese Berichte XIII, 878. Rügheimer, diese Berichte XIV, 446.

[4]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 206, 24.

[5]) Diese Berichte XIV, 285 und 880. Nachdem die mitgetheilten Resultate gewonnen waren, theilte mir Hr. Spiegel mit, dass er aus dem Acetophenoncyanhydrin Atrolactinsäure gewonnen habe.

höriger Säuren, wie Glyoxylsäure[1]), Mesoxalsäure u. s. w. zu studiren und behalte ich mir Mittheilung vor. Interesse dürfte vielleicht die Angabe haben, dass die Tribrombrenztraubensäure[2]) weder mit Benzol noch mit Toluol in Reaction tritt, während die Mesoxalsäure leicht die Elemente des Toluols aufnimmt. Es scheint dieser Umstand darauf hinzudeuten, dass die Tribrombrenztraubensäure, welche bekanntlich mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, das Wasser ziemlich fest bindet (vielleicht eine der Isotrichlorglycerinsäure von Claisen und Antweiler[3]) entsprechende gebromte Säure ist), was bei der Mesoxalsäure, welche ein Molekül Krystallwasser bindet, nicht in eben dem Grade der Fall sein mag.

München, den 21. Mai 1881.

---

227. Werner Kelbe: Ueber das Vorkommen eines aromatischen Kohlenwasserstoffs der Reihe $C_{11}H_{16}$ in der Harzessenz.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schluss einer der Gesellschaft im vorigen Jahre vorgelegten Mittheilung „über ein im leichten Harzöl vorkommendes neues Cymol“[4]) sprach ich die Vermuthung aus, dass im Harzöl ausser dem von Walter und Pelletier darin aufgefundenen Cumol und dem Cymol, welches später als Metaisopropyltoluol erkannt wurde, noch andere aromatische Kohlenwasserstoffe vorkommen.

Nachdem dieser Fingerzeig einmal gegeben war, war es nicht mehr schwer, die im Harzöl wirklich vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe aufzufinden. So bin ich heute wieder in der angenehmen Lage, über die Existenz eines aromatischen Kohlenwasserstoffs der Reihe $C_{11}H_{16}$ in der Harzessenz berichten zu können.

Ich habe denselben aus dem von etwa 190—200° siedenden Theil der nach früheren Angaben gereinigten Harzessenz so dargestellt, wie

---

[1]) Die Glyoxylsäure zeigt das Verhalten eines Aldehyds, denn sie condensirt sich mit Benzol zu einer bei 145° schmelzenden Säure, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der von Jena (diese Berichte III, 416) und von Symons und Zincke (Ann. Chem. Pharm. 171, 117) beschriebenen Diphenylessigsäure besitzt. Die Glyoxylsäure verhält sich also der Regel von Baeyer gemäss. Dass sie sich nicht mit Benzol zu Mandelsäure vereinigt, erklärt die von mir gefundene Thatsache, dass die Mandelsäure mit Benzol Condensation zeigt.

[2]) Die Tribrombrenztraubensäure verhält sich beim Erhitzen z. B. mit Resorcin anscheinend wie die Bibrombrenztraubensäure. Auch die Brenztraubensäure liefert beim Erhitzen mit Resorcin ein Condensationsprodukt.

[3]) Diese Berichte XIII, 1985.

[4]) Diese Berichte XIII, 1160.

das Metaisocymol aus den niedriger siedenden Theilen, d. h. durch Schütteln dieses Theiles mit concentrirter Schwefelsäure bei 100°, und, nachdem die grösste Menge der überschüssigen Schwefelsäure durch Verdünnen mit wenig Wasser fortgeschafft war, durch Ueberführen der entstandenen Sulfosäure in ihr Bleisalz.

Dieses Bleisalz hat die Zusammensetzung $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Pb + 3H_2O$ und krystallisirt aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern, die dem Bleisalz der *a*-Metaisocymolsulfosäure sehr ähnlich sehen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und zwar in heissem so bedeutend leichter, dass eine heiss gesättigte Lösung ohne Anwendung eines geheizten Trichters sich nur schwer filtriren lässt, weil das Bleisalz bei einiger Abkühlung so massenhaft auskrystallisirt, dass Filter und Trichter vollständig verstopft werden.

Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
Pb	28.458	28.678	28.488	28.89 pCt.
H_2O	7.41	—	—	7.55 „

Die Bleibestimmung unter I wurde ausgeführt, indem das Bleisalz durch Abrauchen mit H_2SO_4 in Bleisulfat verwandelt wurde. Zu den beiden anderen Bestimmungen wurde das Blei zuerst mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt, und dann das Schwefelblei in Bleisulfat verwandelt, durch Auflösen desselben in Salpetersäure und Abdampfen dieser Lösung unter Zusatz von H_2SO_4. Die Wasserbestimmung ist bei 100° C. ausgeführt.

Mit Phosporpentachlorid und Ammoniak behandelt lieferte das Bleisalz ein in kurzen, dicken Nadeln krystallisirendes Sulfamid, welches bei 64° schmilzt.

Der durch Erhitzen des Bleisalzes mit Salzsäure erhaltene Kohlenwasserstoff ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die dem Metaisocymol ähnlich riecht und bei 186—188° siedet.

Mit Chromsäuremischung gekocht wird er langsam zu Isophtalsäure oxydirt. Diese Thatsache deutet darauf hin, dass in demselben nur zwei Seitenketten vorhanden sein können.

Daraus folgt weiterhin, dass der Kohlenwasserstoff entweder Methylbutylbenzol $C_9H_4<^{CH_3}_{C_4H_9}$, oder Aethylpropylbenzol $C_6H_4<^{C_2H_5}_{C_3H_7}$ sein muss. Derselbe muss schliesslich der Metareihe angehören.

Karlsruhe, den 20. Mai 1881.

228. A. Horstmann: Ueber die Anwendungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen.

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die schöne Untersuchung des Hrn. Isambert (*Compt. rend. 92, 919;* vgl. *das Ref. in dem vorhergehenden Hefte der Berichte*) über die Dampfspannung des Ammoniumhydrosulfids (NH_3, H_2S) veranlasst mich auf eine Arbeit zurückzukommen, die ich schon 1876 ausgeführt (s. *Verh. des naturhist. med. Vereins zu Heidelberg, V. 465*), von der jedoch in *diesen Berichten* (*IX, 1625 b*) nur eine kurze Mittheilung der Resultate enthalten ist. Die Arbeit bezieht sich auf dieselbe Erscheinung, die Hr. Isambert an der Verbindung des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff beobachtet hat, nämlich auf die Verminderung der Dampfspannung eines festen Körpers, der sich bei der Verdampfung gleichzeitig in gasförmige Bestandtheile dissociirt, durch einen Ueberschuss von einem der Dissociationsprodukte. Theoretische Betrachtungen hatten mich dazu geführt, diese Verminderung vorherzusehen. Dieselben waren von einem Satze ausgegangen, der mit dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie in engem Zusammenhange steht, und den ich zuerst auf solche Probleme angewendet zu haben glaube. Der Satz sagt aus, dass in einem System chemisch aufeinander wirkender Stoffe Gleichgewicht hinsichtlich der chemischen Wirkungen eintritt, wenn die „Entropie" des Systems so gross geworden ist, als sie durch die möglichen chemischen Veränderungen übersättigt werden kann. Mit dem Ausdruck „Entropie" ist dabei eine Grösse bezeichnet, die Clausius in die Wärmelehre eingeführt hat und die von dem jeweiligen Zustand der Theile des Systems abhängig ist. Ueber die Art dieser Abhängigkeit ist für Flüssigkeiten und Lösungen noch sehr wenig bekannt, aber für Gase und feste Körper weiss man genug, um für solche Fälle des chemischen Gleichgewichtes, wo nur feste und gasförmige Bestandtheile betheiligt sind, einige specielle Folgerungen aus dem angeführten allgemeinen Satze ableiten und mit der Erfahrung vergleichen zu können.

Zu diesen Fällen gehört nun die Dissociation eines festen Körpers in zwei gasförmige Produkte (die als Verdampfung erscheint) bei Gegenwart eines Ueberschusses von einem der Bestandtheile, und die Theorie ergiebt Folgendes: Bezeichnet man mit p_2 und p_3 die Partialdrucke der beiden Bestandtheile in dem Gasgemisch über dem festen Körper und nimmt an, dass der feste Körper auf ein Molekulargewicht (Volumen) des einen Bestandtheiles n Molekulargewichte (Volume) des anderen Bestandtheiles enthält, so ist bei constanter Temperatur stets das Produkt $p_2 \cdot p_3^n$ gleich einer Constanten. Wenn also der Partialdruck des einen Bestandtheils erhöht wird, durch Zufuhr des-

selben, so muss der Partialdruck des andern Bestandtheiles abnehmen, bis jenes Produkt wieder den gleichen Werth angenommen hat.

Wenn man sich von dem Grund dieser Erscheinung im allgemeinen Rechenschaft geben will, so kann man sich denken, dass in Folge der Vermehrung der Anzahl der Moleküle des einen Bestandtheils den Molekülen des anderen Bestandtheiles relativ häufiger Gelegenheit geboten wird, in die feste Verbindung einzugehen, und dass darum ihre Anzahl in dem Gasgemisch relativ kleiner werden muss. Diese Vorstellung führt mit Hülfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu derselben Beziehung zwischen den Partialdrucken, welche durch die Gleichung:

$$1) \qquad p_2 \cdot p_3^n = \text{Const.}$$

ausgedrückt ist. Ueber die Bedeutung der Constanten, deren Werth mit der Temperatur variirt, wird noch zu reden sein.

Die Partialdrucke der beiden Bestandtheile selbst kann man nicht messen und daher die Formel nicht direkt mit der Beobachtung vergleichen. Man misst vielmehr den Gesammtdruck D, der sich zusammensetzt aus dem Druck P des überschüssig hinzugesetzten Bestandtheiles und aus der Dampfspannung p_1 des festen Körpers, d. h. dem Druck des Gasgemisches, welches sich aus dem festen Körper entwickelt, und welches beide Bestandtheile in dem Verhältniss enthält, wie sie den festen Körper bilden. Den Druck des überschüssigen Bestandtheiles P kann man aus dessen Menge und aus der herschenden Temperatur nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze berechnen. Die Dampfspannung findet sich sodann aus der Differenz $p_1 = D - P$.

Um nun diese der Beobachtung zugänglichen Grössen in die obige Gleichung einführen zu können, sei p_3 der Partialdruck desjenigen Gases, von welchem ein Ueberschuss vorhanden ist. Es ist dann die Dampfspannung $p_1 = p_2(1+n)$, und der Partialdruck des überschüssigen Bestandtheils $P = p_3 - n p_2$; daraus folgt

$$p_2 = \frac{1}{1+n} p_1 \quad \text{und} \quad p_3 = P + \frac{1}{1+n} p_1 ;$$

und wenn man diese Ausdrücke in die Gleichung 1) einsetzt, erhält man

$$2) \qquad \frac{1}{1+n} p_1 \left(P + \frac{n}{1+n} p_1\right)^n = \text{Const.}$$

also eine Gleichung zwischen der Dampfspannung und dem Druck des überschüssig hinzugesetzten Bestandtheils. Setzt man darin $P=0$, so bedeutet dies, dass das Gasgemisch gerade die Zusammensetzung hat, wie es aus dem festen Körper entsteht. p_1 bedeutet dann die Dampfspannung im leeren Raum, die mit p ohne Index bezeichnet werden soll. Die Gleichung 2) wird für diesen Fall

$$3) \qquad \frac{1}{1+n} \cdot \left(\frac{n}{1+n}\right)^n p^{n+1} = \text{Const.}$$

Man sieht hieraus, dass dieselbe Constante, welche schon in der ursprünglichen Gleichung vorkam, auch die Dampfspannung im leeren Raum bestimmt und berechnet werden kann, sobald diese bekannt ist. Dividirt man Gleichung 2) durch Gleichung 3), so fällt die Constante ganz heraus und man erhält eine neue Gleichung, die nur noch der Beobachtung zugängliche Grössen enthält, nämlich:

$$4) \qquad \frac{p_1}{p}\left(\frac{1+n}{n}\cdot\frac{P}{p}+\frac{p_1}{p}\right)^n = 1.$$

Das Verhältniss $p_1 : p$, nach welchem die Dampfspannung im leeren Raum durch die Gegenwart eines Bestandtheils der dissociirten Verbindung herabgedrückt wird, hängt demnach allein ab von dem Verhältniss des Partialdrucks P des überschüssigen Bestandtheiles zu der Dampfspannung im leeren Raum bei derselben Temperatur, und von dem Volumverhältniss der Bestandtheile n.

In Bezug auf das Volumverhältniss der Bestandtheile der untersuchten Verbindungen unterscheiden sich nun wesentlich die Versuche des Hrn. Isambert von den meinigen, so dass durch die ersteren das Material zur Prüfung der Theorie in willkommener Weise ergänzt wird. Das Ammoniumhydrosulfid setzt sich aus einem Volumen Schwefelwasserstoff und einem Volumen Ammoniak zusammen; es ist also $n = 1$ und man hat

$$5) \qquad \frac{p_1}{p}\left(2\frac{P}{p}+\frac{p_1}{p}\right) = 1;$$

die Dampfspannung wird durch beide Bestandtheile bei gleichem Ueberschuss gleichviel herabgedrückt.

Das carbaminsaure Ammoniak dagegen, an welchem meine Versuche angestellt sind, enthält ein Volum Kohlendioxyd auf zwei Volume Ammoniak. n bedeutet aber nach der obigen Festsetzung die Zahl der Volume, welche von dem jeweils im Ueberschuss vorhandenen Bestandtheil sich mit einem Volum des anderen Bestandtheiles verbinden. Es ist also bei Ammoniaküberschuss über dem carbaminsauren Ammoniak $n = 2$ und folglich

$$6) \qquad \frac{p_1}{p}\left(\frac{3}{2}\cdot\frac{P}{p}+\frac{p_1}{p}\right) = 1;$$

dagegen für Kohlensäureüberschuss $n = \frac{1}{2}$ und folglich

$$7) \qquad \frac{p_1}{p}\left(3\frac{P}{p}+\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{1}{2}} = 1;$$

die beiden Bestandtheile des carbaminsauren Ammoniaks müssen also dessen Dampfspannung bei gleichem Ueberschuss in verschiedenem Masse herabdrücken, und zwar ist die Depression durch Ammoniak grösser, durch Kohlendioxyd kleiner, als bei dem Ammoniumhydrosulfid durch beide Bestandtheile. Die folgende kleine Tabelle giebt, nach den Gleichungen

5, 6 und 7 berechnet, eine Vorstellung von dem numerischen Werth der Unterschiede, welche die Theorie fordert.

	Wenn	$P:p =$	0.5	1.0	2.0	3.0
so ist für	$n = 2$	$p_1:p =$	0.56	0.31	0.10	0.04
	$n = 1$	$p_1:p =$	0.62	0.41	0.27	0.16
	$n = \frac{1}{2}$	$p_1:p =$	0.68	0.53	0.40	0.33.

Wenn also bei irgend einer Temperatur in den Dampfraum eine solche Menge eines Bestandtheils gebracht wird, dass der Druck desselben z. B. das Doppelte der ursprünglichen Dampfspannung beträgt, so wird diese letztere bei dem carbaminsauren Ammoniak auf $\frac{1}{10}$ ihres Werthes herabgedrückt, wenn Ammoniak zugesetzt wird, aber nur auf $\frac{1}{10}$, wenn Kohlensäure zugesetzt wird; bei dem Ammoniumhydrosulfid dagegen wird bei dem gleichen Ueberdruck die Spannung auf 0.27 vermindert, ob Ammoniak oder ob Schwefelwasserstoff zugesetzt wird.

Wie vortrefflich die Beobachtungen an den beiden untersuchten Verbindungen mit diesen theoretischen Resultaten übereinstimmen, zeigt sich am besten, wenn man die Beziehungen zwischen $P:p$ und $p_1:p$, welche durch die Gleichungen 5, 6 und 7 ausgesprochen sind, graphisch durch Curven darstellt und daneben in dasselbe Coordinatennetz die beobachteten Werthe einträgt, wie ich es für meine Beobachtungen am carbaminsauren Ammoniak a. a. O. gethan habe. Hier möge es genügen, die Uebereinstimmung an einigen Beispielen zahlenmässig nachzuweisen. Es seien dazu diejenigen Beobachtungen ausgewählt, für welche das Verhältniss $P:p$ den Werthen 0.5, 1, 2 und 3 am nächsten kommt. Die nebenstehende Zusammenstellung derselben wird wohl ohne weiteres verständlich sein. Die darin benutzten Dampfspannungen von $2NH_3$, CO_2 sind aus Al. Naumann (*diese Berichte* IV, 779) entnommen.

Die Versuche sind so geordnet, dass bei annähernd gleichem Werth von $P:p$ diejenigen voranstehen, bei welchen nach der Theorie, in Folge des Einflusses der Volumzusammensetzung, die grössere Depression der Dampfspannung stattfinden soll. Die Einsicht der beiden letzten Spalten lehrt überzeugend, dass das Verhältniss $p_1:p$ sich wirklich in der von der Theorie verlangten Weise ändert. Die beobachtete Depression ist (nach meinen Versuchen) stets am grössten, wenn Ammoniak zu carbaminsaurem Ammoniak gebracht wird, und am kleinsten, wenn Kohlensäure auf dieselbe Verbindung wirkt. Die Depression bei dem Ammoniumhydrosulfid (nach Isambert's Beobachtungen) liegt in der Mitte und findet sich gleich gross für Ammoniak wie für Schwefelwasserstoff. Auch im Einzelnen erkennt man zwischen den beobachteten und berechneten Werthen des Depressionsverhältnisses eine sehr gute Uebereinstimmung.

Einige der angeführten Isambert'schen Beobachtungen am NH_3, H_2S bestätigen überdies noch eine andere Folgerung der

Versuchs-temperatur C.°	Des dissociirten Körpers: Formel	Dampfspannung: im leeren Raum = p mm	Dampfspannung: bei Gegenwart eines Bestandtheiles = p_1 mm	Des überschüssigen Bestandtheiles: Formel	Des überschüssigen Bestandtheiles: Druck = P mm	P : p	p_1 : p: beobachtet	p_1 : p: berechnet
20.6	$2NH_3, CO_2$	65.3	39.8	NH_3	35.4	0.54	0.61	0.54
15.0	NH_3, H_2S	259	164.4	H_2S	118.5	0.46	0.63	0.64
12.2	" "	212	129.6	NH_3	114.0	0.54	0.61	0.59
25.1	" "	501	292.1	NH_3	270.9	0.54	0.58	0.59
20.4	$2NH_3, CO_2$	64.3	45.4	CO_2	33.5	0.52	0.71	0.68
20.8	" "	66.2	22.4	NH_3	66.1	1.00	0.34	0.30
4.1	NH_3, H_2S	126	52.9	NH_3	127.1	1.01	0.42	0.41
19.3	" "	349	148.1	NH_3	348.9	1.00	0.42	0.41
19.3	" "	349	138.3	H_2S	357.7	1.02	0.40	0.40
21.8	$2NH_3, CO_2$	71	35.9	CO_2	69.9	0.98	0.51	0.53
20.7	" "	65.8	12.9	NH_3	141.6	2.15	0.20	0.09
10.1	NH_3, H_2S	184	43.2	NH_3	372.8	2.03	0.23	0.22
10.1	" "	184	35.9	H_2S	379.1	2.06	0.19	0.23
18.3	$2NH_3, CO_2$	55	23.1	CO_2	122.3	2.22	0.42	0.38
21.6	" "	69.9	2.1	NH_3	201.2	2.88	0.03	0.05
4.1	NH_3, H_2S	126	17.7	NH_3	390.3	3.10	0.14	0.16
18.6	$2NH_3, CO_2$	53.3	19.0	CO_2	148.9	3.28	0.32	0.31

Theorie. Sie zeigen, dass wirklich die Spannkraft bei verschiedenen Temperaturen in demselben Verhältniss vermindert wird, sobald der Druck des überschüssigen Gases dasselbe Vielfache der Dampfspannung im leeren Raum ist. Wird z. B. der Ammoniakdruck annähernd eben so gross gemacht, als im leeren Raum die Dampfspannung war, so wird diese Dampfspannung auf 0.4 ihres Werthes herabgedrückt sowohl bei 4.1°, wo sie 126 mm betrug, als auch bei 19.3°, wo sie 349 mm, d. h. nahe dreimal so gross war. An meinen Versuchen konnte diese Folgerung nicht geprüft werden, weil das benutzte Temperaturintervall zu eng war.

Noch eine Rechnung anderer Art möchte ich hier anknüpfen. Die mehrfach erwähnte Constante in Gleichung 1) enthält, neben anderen von der Natur der betheiligten Stoffe abhängigen Grössen, auch die Wärmemenge, welche bei der Bildung der dissociirten Verbindung aus ihren Bestandtheilen entwickelt wird. Diese Wärmemenge übt demnach auf die Grösse der Dampfspannung Einfluss aus und es zeigt sich, dass man aus der Grösse der Dampfspannung auf die Grösse jener Wärmeentwickelung schliessen kann. Man kommt, wenn man den Zusammenhang beider Grössen näher untersucht, auf eine in der Wärmelehre wohlbekannte Gleichung, die für jede beliebige umkehrbare, von Volumänderung begleitete Zustandsänderung gilt. Ich habe früher schon von dieser Gleichung mehrfach Anwendung gemacht zur Berechnung der Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen (Vgl. *Ann. Chem. Pharm.* VIII, *Suppl.* B, 112; *diese Berichte* II, 137; IV, 847; IXa, 757) Das zu Gebote stehende unvollkommene Beobachtungsmaterial aber gestattete zwar die Art der Anwendung jene Formel zu zeigen, doch reichte es zur strengeren Prüfung der Gültigkeit derselben nicht aus. Etwas besser eignen sich hierzu die Beobachtungen an dem Ammoniumhydrosulfid und dem carbaminsauren Ammoniak, für welche beide Verbindungen auch die Dissociationswärme gemessen ist.

Die fragliche Formel lautet

$$Q = ATu\frac{dp}{dT},$$

wenn mit Q die absorbirte Wärmemenge und mit u die Volumzunahme bei der Zersetzung, bezogen auf ein Molekulargewicht der festen Verbindung, bezeichnet wird, und wenn ferner p die Dampfspannung und T die absolute (von — 273° gezählte) Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht, und endlich A das calorische Arbeitsäquivalent $\left(\frac{1}{424}\right)$ bedeutet.

Vernachlässigt man das Volum des festen Körpers gegen dasjenige der daraus entstehenden gasförmigen Produkte, so ist u gleich dem Volum des letzteren, also = mv, wenn mit v das Volum eines

Molekulargewichts bezeichnet wird und wenn m Molekulargewichte gasförmiger Produkte entstehen. Nach dem Gay-Lussac-Mariotte-schen Gesetze ist aber $vp = RT$, wo R eine für alle Gase gleich grosse Constante bedeutet, wenn sich v auf ein Molekulargewicht bezieht. Es ist danach

$$Q = mAR\frac{T^2}{p}\frac{dp}{dT}.$$

Für den Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ kann man für den vorliegenden Zweck mit hinlänglicher Genauigkeit die Differenz zweier beobachteter Werthe der Dampfspannung dividirt durch die Differenz der zugehörigen Temperaturen, $\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}$ setzen, wenn man nur das Temperaturintervall nicht sehr gross wählt. Für p und T sind dann die Mittelwerthe von p_1 und p_2 resp. T_1 und T_2 zu nehmen.

Die calorimetrischen Messungen, aus welchen die Zersetzungswärmen der beobachteten Verbindungen sich ableiten lassen, sind zwischen 15—20° angestellt. Ich habe daher zur Berechnung derselben Wärmemenge aus der Spannung eine Reihe von Beobachtungen in der Nähe dieser Temperaturen ausgewählt und für je zwei aufeinanderfolgende die Rechnung ausgeführt. Die Resultate, zunächst für das Ammoniumhydrosulfid nach Isambert's Versuchen, sind im Folgenden zusammengestellt. m ist für diese Verbindung gleich 2, die Constante AR wurde gleich 1,997 gesetzt.

Temperatur C.	Dampfspannung	Wärmeentwickelung	
9.5°	175 mm		
12.0°	212 -	24.65 Cal.	bei 10.7°
15.0°	259 -	21.86 -	- 13.5°
18.0°	322 -	24.24 -	- 16.5°
22.0°	410 -	20.61 -	- 20.0°
25.1°	501 -	22.64 -	- 23.5°

Die berechneten Wärmemengen differiren, wie man sieht, nicht unwesentlich von einander, in Folge der Beobachtungsfehler in den Spannungen. Hätte man die beobachteten Spannungen vorher graphisch oder durch eine Interpolationsformel zu einer stetigen Reihe vereinigt, so hätte man auch für die Wärmemenge Werthe gefunden, die sich langsam, aber stetig mit der Temperatur geändert hätten. Der Mittelwerth aus den erhaltenen Zahlen muss aber auch ohnedies dem wahren Werthe der Wärmeentwickelung für die mittlere Temperatur annähernd gleich sein, wenn die benutzte Formel gültig ist. Als Mittelwerth findet sich aber 22,8 Cal. Die calorimetrische Bestimmung ergiebt dagegen 22.6 — 23.0 Cal. ($(NH_5S, aq) = -3.25$ Berthelot; $(H_2S aq, NH_3 aq) = +6.19$ Thomsen; $(H_2S, aq) = +4.75$ Thom-

sen; (NH_3, aq) = + 8.43 Thomsen, + 8,8 Berthelot). Die Uebereinstimmung ist in der That vortrefflich.

Für die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks hat Naumann (a. a. O.) nach seinen zahlreichen Beobachtungen Mittelwerthe zusammengestellt. Ich entnehme denselben die folgenden, für das Temperaturintervall von 8—28°, um daraus die Zersetzungswärme für 5 verschiedene Temperaturen zu berechnen. m ist dabei gleich 3 zu setzen, weil ein Molekül $N_2H_6CO_2$ drei Moleküle Zersetzungsprodukte liefert. Man findet:

Temperatur C.	Dampfspannung	Wärmeentwickelung	Dampfspann. berechnet
8°	25.7 mm		24.6 mm
		34.10 Cal. für 10°	
12°	34.0 -		33.9 -
		38.37 - - 14°	
16°	46.5 -		46.6 -
		37.07 - - 18°	
20°	62.4 -		63.4 -
		39.67 - - 22°	
24°	84.8 -		85.7 -
		37.77 - - 26°	
28°	110.0 -		112.1 -

Die berechneten Einzelwerthe der Wärmemenge zeigen auch hier beträchtige Differenzen, welche von Unregelmässigkeiten in der Reihe der benutzten Spannungen herrühren. Der Mittelwerth beträgt 37.39 Cal. Man würde diese Zahl constant für jedes der fünf Temperaturintervalle finden, wenn man statt der von Naumann angenommenen Mittelwerthe der Spannung die in der letzten Spalte als „berechnet“ angegebenen Spannungen der Rechnung zu Grunde legen würde. Mit den direkt beobachteten Spannungen vertragen sich diese berechneten vollständig ebensogut.

Calorimetrisch fand E. Lecher (*Wiener Sitzungsberichte* 1879, II. Abth.) die Wärmemenge, welche bei der Bildung von carbaminsaurem Ammoniak aus NH_3 und CO_2 entwickelt wird = 37.7 Cal. Auch hier herrscht also die beste Uebereinstimmung. Die merkwürdige Beziehung, welche die Wärmetheorie zwischen der Zersetzungswärme und der Dissociationsspannung fordert, zwischen Grössen, die auf ganz verschiedenen Wegen mit ganz verschiedenen Mittel unabhängig von einander gemessen werden, und die von verschiedenen Beobachtern gemessen worden sind, wird an beiden Beispielen durch die Beobachtung bestätigt, soweit deren Genauigkeit reicht.

Noch für ein drittes Beispiel lässt sich nach obiger Formel die Zersetzungswärme berechnen und mit der calorimetrischen Messung vergleichen, nämlich für die Verbindungen des Chlorsilbers mit Ammoniak.

Nach meinen Spannungsmessungen hat man bei 12° (*diese Berichte* IX, 756) für:

		$2AgCl, 3NH_3$	$AgCl, 3NH_3$
p	=	31.9 mm	520.0 mm
$\frac{dp}{dt}$	=	1.95 -	30.0 -
woraus Q	=	9.8 Cal.	9.3 Cal.

Nach Isambert (*Compt. rend.* 86, 969) ist aber calorimetrisch gemessen:

Q für $1NH_3$	=	11.6 Cal.	9.5 Cal.

Bei der ammoniakreicheren Verbindung, $AgCl, 3NH_3$, ist auch hier die Uebereinstimmung gut, bei der anderen jedoch ist durch irgend einen störenden Umstand eine grössere Differenz hervorgebracht, die wohl spätere Versuche beseitigen werden.

Ich habe mir erlaubt, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen wiederholt auf die Beziehungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu den chemischen Erscheinungen zu lenken, weil ich dieselben von hervorragendster Bedeutung für die Thermochemie halte. Wenn es einmal gelungen ist, an der Hand des eingangs erwähnten Satzes die Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes näher kennen zu lernen, dann wird man auch besser verstehen, welche Bedingungen den Verlauf einer chemischen Reaktion regeln. Dass die heute beliebte, einseitige und willkürliche Berücksichtigung der auftretenden Wärmemengen nicht zu diesem Ziele führt, dürfte theoretisch wie thatsächlich bereits entschieden sein.

Heidelberg, Mai 1881.

---

229. K. Heumann: Die entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Das letzte Heft der Annalen der Chemie [1]) enthält eine längere Abhandlung des Hrn. R. Blochmann über „die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brennerröhre", ein Thema, dass ich u. A. vor 5 Jahren gelegentlich einer grösseren Arbeit über die Theorie der Leuchtflammen ebenfalls besprochen hatte [2]).

Aus dem durch die Ueberschrift der Blochmann'schen Arbeit angedeuteten Versuch hatte Wibel die Folgerung gezogen, dass die Entleuchtung durch Luft nur eine Folge der Abkühlung sei; ich aber wies diese Folgerung auf das Entschiedenste zurück, da es durchaus

[1]) Bd. 207, S. 167.
[2]) Ann. Chem. Bd. 181, S. 129 ff.

unwahrscheinlich wäre, dass die Menge der eingesaugten Luft bei glühender Brennerröhre noch ebenso gross sei als vorher, und auch noch andere Gründe z. B. chemische Veränderung der Kohlenwasserstoffe in Folge des Erhitzens mitwirken könnten. An den verschiedensten Stellen meiner citirten Abhandlung habe ich dem Wibel'schen Versuch jede Beweiskraft abgesprochen und befinde mich also in dieser Beziehung völlig mit der neueren Arbeit des Hrn. Blochmann in Uebereinstimmung. Das verschiedene Resultat, welches wir beim Erhitzen einer Platinröhre erhielten, aus der ein im Gasometer hergestelltes Gemisch aus Leuchtgas und Luft ausströmte, findet, wie Hr. Blochmann bereits anführt, seine Erklärung darin, dass er mit einem luftreicheren Gemisch arbeitete als ich.

Mir kam es damals durchaus nicht darauf an, die Vorgänge zu analysiren, welche sich in dem reichlichen Luftzutritt gestattenden Bunsen'schen Brenner abspielen, dessen Flamme ich „als das complicirteste und zum ersten Studium ungeeignetste Entleuchtungsbeispiel" charakterisirte, sondern es handelte sich darum zunächst festzustellen durch welche Einzelursachen überhaupt Entleuchtung herbeigeführt werden kann. Durch präcise experimentelle Beweise, deren Gültigkeit bis jetzt noch Niemand bestritten hat, gelangte ich zu dem Schluss, dass als Entleuchtungsursachen sowohl die Wärmebindung, als die Verdünnung der Flammengase und die sofortige Oxydation des Kohlenstoffs zu wirken vermögen. Bei Entleuchtung durch Stickstoff, Kohlensäure etc. sind meiner Auffassung nach die beiden ersten Ursachen wirksam, bei Sauerstoff in erster Linie nur die letzte, bei Entleuchtung durch Luft alle drei Ursachen, da sowohl Stickstoff als Sauerstoff vorhanden sind.

Dem entgegen kommt Hr. Blochmann zu der Ansicht, es sei „die durch Luft entleuchtete Flamme nicht zur Gruppe der durch indifferente Gase entleuchteten Flammen zu rechnen, sondern ihr eine besondere Stellung einzuräumen, denn die Ursache für das Nichtleuchten ist hier lediglich die oxydirende Wirkung des beigemischten Sauerstoffs, dort Wärmebindung und Verdünnung". Als Grund dafür, dass in der Bunsen'schen Flamme die beiden letzten Ursachen nicht thätig seien, führt Hr. Blochmann an, dass er im „Inneren" der entleuchteten Flamme nicht mehr Stickstoff gefunden habe als Landolt (Habilitationsschrift Breslau 1856) im Inneren einer leuchtenden Gasflamme [1]). Hr. Blochmann fährt dann fort: Was soll also Verdünnung, was Wärmebindung in der Flamme des Bunsen'schen Brenners bewirken, deren geringe Beweglichkeit, deren verkürzte

[1]) Abgesehen von der verschiedenen Qualität des verwendeten Leuchtgases scheint es mir doch zweifelhaft, ob man so ohne Weiteres das „Innere" der Leuchtflamme mit dem „Inneren" der eine völlig verschiedene Structur besitzenden Bunsen'schen Flamme vergleichen darf.

Gestalt, deren erhöhte Temperatur auf einen concentrirteren Verbrennungsprocess hindeuten?"

Hierauf ist Folgendes zu bemerken:

Das Leuchten einer Kohlenwasserstoffflamme ist an die Bedingung geknüpft, dass sich in derselben Kohlenstoff ausscheidet und zum starken Glühen erhitzt wird. Beide Wirkungen werden einzig durch die hohe Flammentemperatur herbeigeführt und jede Ursache, welche dieselbe steigert, vermehrt die Leuchtkraft, jede Ursache, welche die Flammentemperatur erniedrigt oder die Abscheidung des Kohlenstoffs aus anderen Gründen verhindert, wirkt entleuchtend.

Nach Hrn. Blochmann's eigenem Versuch besteht das im Bunsen'schen Brenner zur Verbrennung gelangende Gasgemisch aus 36.1 Vol. Leuchtgas und 63.9 Vol. Luft, d. i. 1 Vol. Gas auf 1.77 Vol. Luft. Letztere enthält aber circa 1.38 Vol. Stickstoff und nach Stein's Versuchen genügen schon 1.45 Vol. Stickstoff auf 1 Vol. Gas zur völligen Entleuchtung desselben. Allein der Stickstoffgehalt der vom Bunsen'schen Brenner eingesaugten Luft reicht also fast zur vollständigen Entleuchtung aus, eine Wirkung, welche der Sauerstoff noch ergänzt.

Da nun Hr. Blochmann in Uebereinstimmung mit mir die Entleuchtung durch Stickstoff, Kohlensäure etc. auf die Wärmebindung und die Verdünnung der Flammengase zurückführt; er auch wohl zugeben muss, dass der eintretende Stickstoff auf die diessmal sogar noch höhere Flammentemperatur erhitzt wird und die Flammengase verdünnt, gleichgültig ob ausser ihm noch Sauerstoff mit in die Flamme eindringt oder nicht, so wird die von mir seiner Zeit ausgesprochene Ansicht, dass bei der Entleuchtung durch Luft sowohl Wärmebindung, als Oxydation und Verdünnung gleichzeitig wirksam seien, wohl auch ferner ihre Gültigkeit behalten [1]).

Dass sich die Wärme entziehende Wirkung des Stickstoffs nicht direkt durch Erniedrigung der Flammentemperatur bemerkbar macht, hat seinen natürlichen Grund in der viel bedeutenderen Steigerung

---

[1]) Um auch noch den letzten Punkt zu berühren, in welchem Hr. Blochmann meine Anschauung nicht theilt, sei erwähnt, dass meiner gelegentlichen Aeusserung, die Flamme des aus Leuchtgas und Luft gebildeten Gemenges erhalte eine höhere Temperatur, wenn die Brennerröhre zum starken Glühen erhitzt wird, von Hrn. Blochmann nicht beigestimmt wird. Er ist im Gegentheil der Ansicht die Flamme würde kälter, da die in derselben zur Verbrennung gelangenden Gase einen niedrigeren pyrometrischen Effect geben. Hiergegen ist jedoch festzuhalten, dass in beiden Fällen dieselben Verbrennungsendprodukte entstehen und dabei, gleichen Gasconsum vorausgesetzt, auch gleichviel Wärme erzeugt werden muss. Bei glühender Brennerröhre wird ausserdem den Gasen von Aussen noch eine weitere erhebliche Wärmemenge zugeführt, welche, da sie nicht verloren gehen kann, sich direkt zu der durch die Verbrennung erzeugten Wärme addiren muss.

der Flammentemperatur, welche der mit eindringende Sauerstoff veranlasst. Ohne den Wärme bindenden Stickstoff würde die Flamme daher eine noch höhere Temperatur erreicht haben. Somit ist die durch Luft bewirkte Entleuchtung das Endresultat verschiedener, theils im nämlichen, theils im entgegengesetzten Sinne wirkender Ursachen.

Zürich, Mai 1881.

---

230. E. Erlenmeyer: Ueber das Verhalten einiger Phosphate gegen Ammoniumcitrat.

(Eingegangen am 26. Mai.)

Um die chemischen Vorgänge näher kennen zu lernen, welche bei der Einwirkung von Ammoniumcitrat auf die in Wasser unlöslichen Phosphate stattfinden, habe ich Hrn. C. Autz veranlasst, zunächst Versuche mit den Trimetallphosphaten von Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan vorzunehmen. Es haben sich dabei einige für die Untersuchung und Anwendung von phosphorsäurehaltigen Düngemitteln möglicherweise verwerthbare Resultate ergeben, welche ich mir erlaube vorläufig kurz mitzutheilen.

Die reinen Phosphate wurden a) lufttrocken, b) bei 50° getrocknet, c) in geglühtem Zustand mit folgenden Flüssigkeiten behandelt:

1. Mit einer Lösung von krystallisirtem Diammoniumcitrat von 1.09 specifischem Gewicht.

2. Mit einer Lösung von Triammoniumcitrat von 1.09 specifischem Gewicht.

3. Mit einer gleichen Lösung, welche nach Petermann mit Ammoniak versetzt war.

4. Mit einer $\frac{1}{4}$procentigen Citronensäurelösung nach dem Vorschlag von Tollens.

Die Flüssigkeiten 1—3 wurden in dem Verhältniss von 100 Lösung auf 1 Phosphat bei 35—38° C. eine Stunde einwirken gelassen. Von der $\frac{1}{4}$procentigen Citronensäurelösung liess man, wie Tollens vorschreibt, 400 ccm auf 1 g Phosphat bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Die als gelöst angegebenen Phosphorsäuremengen sind Procente der in dem Phosphat enthaltenen Menge von P_2O_5. —

a) Einwirkung auf die lufttrockenen Salze,

	saure Citratlösung	neutrale Citratlösung	Citronensäurelösung
1) Gefälltes Triferriphosphat: $Fe_2(PO_4)_2 + 9H_2O$.	gelöst nach 35 Minuten	gelöst nach 55 Min.	[1]) 17.46 pCt. [2]) 17.62 pCt.
2) Erlenmeyer's Triferriphosphat: $Fe_2(PO_4)_2 + 5H_2O$	[1]) 4.91 pCt. [2]) 4.69 pCt.	[1]) 5.79 pCt. [2]) 5.79 pCt.	—
3) Trimagnesiumphosphat: $Mg_3(PO_4)_2 + 20H_2O$.	gelöst nach 10 Min.	[1]) 23.18 pCt. [2]) 23.26 pCt.	gelöst nach 15 Min.
4) Trimanganphosphat: $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ . . .	gelöst nach 10 Min.	[1]) 53.35 pCt. [2]) 53.25 pCt.	—
5) Eisenoxydoxydulphosphat: $(Fe_2O_3)_4(FeO)_6(P_2O_5)_5 + 40H_2O$ . .	gelöst nach 30 Min.	[1]) 55.63 pCt. [2]) 55.73 pCt.	—
6) Tricalciumphosphat: $5Ca_3(PO_4)_2 + 11H_2O$ . .	gelöst nach 40 Min.	[1]) 55.06 pCt. [2]) 55.50 pCt.	[1]) 83.89 pCt. [2]) 83.79 pCt.

b) Einwirkung auf bei 50 Grad getrocknete Salze:

1) Gefälltes Triferriphosphat: $Fe_2(PO_4)_2 + 6H_2O$.	gelöst nach 45 Min.	[1]) 87.46 pCt. [2]) 88.30 pCt.	—
2) Erlenmeyer's Triferriphosphat: $Fe_2(PO_4)_2 + 4.2H_2O$	[1]) 2.51 pCt. [2]) 2.63 pCt.	—	—
3) Trimagnesiumphosphat: $Mg_3(PO_4)_2 + 6.5H_2O$.	gelöst nach 30 Min.	[1]) 37.47 pCt. [2]) 37.53 pCt.	—
4) Trimanganphosphat: $Mn_3(PO_4)_2 + 3H_2O$ . . .	gelöst nach 20 Min.	[1]) 30.16 pCt. [2]) 30.25 pCt.	—
5) Eisenoxydoxydulphosphat: $(Fe_2O_3)_4(FeO)_6(P_2O_5)_5 + 33H_2O$ . . .	gelöst nach 50 Min.	[1]) 13.56 pCt. [2]) 13.45 pCt.	—
6) Tricalciumphosphat: $8Ca_3(PO_4)_2 + 15H_2O$ . .	gelöst nach 45 Min.	[1]) 52.27 pCt. [2]) 52.34 pCt.	—

c) Einwirkung auf geglühtes Tricalciumphosphat,

	saure Citratlösung	neutrale Citratlösung	Citronensäurelösung
Tricalciumphosphat: $Ca_3(PO_4)_2$	[1]) 93.55 pCt. [2]) 92.91 pCt.	[1]) 31.85 pCt. [2]) 31.99 pCt.	[1]) 53.33 pCt. [2]) 53.39 pCt.

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf folgende Salze:

1) Erlenmeyer's Triferriphosphat (lufttrocken): $Fe_2(PO_4)_3 + 5H_2O$	[1]) 21.31 pCt. [2]) 21.56 pCt.	—	—
2) Erlenmeyer's Triferriphosphat (bei 50 Grad getrocknet): $Fe_2(PO_4)_2 + 4.2H_2O$	[1]) 13.93 pCt. [2]) 13.98 pCt.	—	—

Es sind Versuche im Gange mit Trialuminiumphosphat und den metallärmeren, in Wasser unlöslichen Phosphaten von Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen. Von besonderem Interesse dürfte das Verhalten des Winkler'schen Eisensalzes sein, dessen Bildung in den Phosphoritsuperphosphaten wahrscheinlich als die Hauptursache des Zurückgehens der Phosphorsäure in diesen Düngerpräparaten angesehen werden muss.

Was die Zeitdauer der Behandlung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel mit den Citronensäurepräparaten zum Zweck der Bestimmung ihres Gehaltes an bodenlöslicher Phosphorsäure anlangt, so glaube ich aus meinen bisherigen Versuchen schliesen zu dürfen, dass dieselbe von 1 auf 5 Stunden erhöht werden sollte, dagegen erachte ich die Erhöhung der Temperatur über 40° für nicht zweckmässig. — Nähere Mittheilungen behalte ich mir vor.

München, den 24. Mai 1881.

231. Franz Berger: Ueber die Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Gelegentlich einer Arbeit über Guanidine und deren Cyanadditionsprodukte[1]) habe ich gezeigt, dass die Darstellung einfach substituirter Guanidine sowohl nach der Reaktion von E. Erlenmeyer,[2]) als auch durch Oxydation substituirter Glycocyamine[3]) mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist. Da nun aber aus basischen Verbindungen, welche die Acetylgruppe enthalten, dieselbe leicht zu entfernen ist, so glaubte ich, durch Vereinigung von Phenylcyanamid und Acetamid zu einem Phenylacetylguanidin zu gelangen, aus welchem durch geeignete Behandlung Monophenylguanidin dargestellt werden könnte. Andererseits konnte aber die Vereinigung der beiden Componenten noch so vor sich gehen, dass etwa unter Austritt von Wasser ein Carbophenylvinyltriamin (typisch gedacht) gebildet worden wäre, ähnlich den Amidinen A. W. Hofmann's.[4])

Im Folgenden werde ich kurz darlegen, dass keine der beiden Voraussetzungen durch die Reaktion eingetroffen ist, sondern dass sich vielmehr ziemlich complicirte Verbindungen gebildet haben. Da bereits E. Drechsel[5]) versucht hatte, Acetamid mit Cyanamid in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre zu vereinigen, ohne aber zu dem gewünschten Monacetylguanidin zu gelangen, indem sich einerseits Dicyandiamid und wenig Melamin gebildet hatte, während andererseits Acetamid zum Theil unverändert geblieben, zum Theil durch den Alkohol in Ammoniak und Essigäther gespalten worden war, so unternahm ich die Vereinigung der Ausgangsprodukte in der Art, dass ich trockenes Phenylcyanamid mit Acetamid in einem trockenen Kolben, der mit einem Kühlrohre versehen war, im Verhältniss von 1 : 1 Molekülen (2 : 1 Gewichtstheilen) mengte und dann über der Flamme erhitzte. Beim Erwärmen löst sich das Acetamid im Phenylcyanamid mit dunkelrother Farbe auf, welche Lösung hierauf bis zum Kochen erhitzt wird, worin sie etwa 2—2½ Stunden erhalten bleibt. Nach einigem Erhitzen macht sich die Entwicklung von Ammoniak bemerkbar, während in dem aufgesetzten Kühlrohre gegen Ende der Operation sich ein weisses Sublimat ansetzt, das sich bei näherer Untersuchung als kohlensaures Ammon herausstellt. Nach der er-

---

[1]) Diese Berichte XII, 1854 und XIII, 992.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 146, 258 und diese Berichte III, 896.
[3]) Dessaignes: Ann. Chem. Pharm. 92, 407; Methylguanidin aus Kreatin.
[4]) Sitzungber. Berl. Akad. 1865, 649.
[5]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. 11, 325.

wähnten Zeit wird das Erhitzen unterbrochen und der Kolben erkalten gelassen, wobei der Inhalt eine grüngelbe Farbe und beim Festwerden strahlige Struktur annimmt. Das Reaktionsprodukt wird hierauf mit siedendem Alkohol mehrfach ausgelaugt, bis die zuerst dunkel gefärbten, prächtig fluorescirenden Auszüge farblos werden. Schon durch diese Behandlung wird eine Trennung des entstandenen Produktes in einen in siedendem Alkohol mässig löslichen und einen darin unlöslichen Körper bewerkstelligt. Die eben erwähnte, beim Erkalten trübe werdende Lösung wird jetzt zur weiteren Trennung und Reinigung mit concentrirter Salzsäure versetzt; unter Wärmeentwicklung wird sie klar und scheidet auf weiteren Zusatz von Salzsäure einen flockigen, gewöhnlich schmutzig braun gefärbten Niederschlag aus, welcher der gesammten Menge eine breiige Consistenz verleiht. Er wird abfiltrirt, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Produkt in weissen Nadeln ab, die zur weiteren Reinigung mehrmals aus Salzsäure haltigem Alkohol umkrystallisirt werden. Im Zustande der Reinheit stellt dieser Körper schwach gelblich gefärbte Nadeln mit Seidenglanz dar, welche zwischen 256 bis 264° (unc.) schmelzen, nachdem sie schon bei 240° (unc.) anfangen zu erweichen. Er ist ein Chlorhydrat. Vielfache Analysen zeigen unzweideutig, dass diesem Produkt die Formel $C_{18}H_{18}N_5Cl$ zukommt, wenngleich die Chlorbestimmungen ein erhebliches Minus ergaben. Wird dieses Chlorhydrat nun in alkoholischer Lösung nach Zusatz von Natriumhydroxyd — wobei ein Ueberschuss sorgfältig vermieden wurde, um eventuellen Zersetzungen dieser complexen Verbindung zu entgehen — einige Minuten aufgekocht und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheiden sich nach dem Erkalten weisse Flocken aus, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden, aus welchem lange, weisse Nadeln mit lebhaftem Glanze vom Schmelzpunkt 232—234° (unc.) ausfallen. Analysen dieser Verbindung — der freien Base jenes oben beschriebenen Chlorhydrates — lassen nun keinen Zweifel an der Formel $C_{18}H_{17}N_5$ aufkommen.

Wird das stark salzsaure Filtrat, von welchem das Chlorhydrat $C_{18}H_{18}N_5Cl$ abgeschieden wurde, stark eingeengt, indem der Alkohol abdestillirt wird, so fällt nach dem Erkalten eine Substanz aus, welche das Chlorhydrat einer zweiten Verbindung zu sein scheint, weil es sich durch seine verhältnissmässig leichte Löslichkeit in siedendem Alkohol von dem erstgenannten Chlorhydrate unterscheidet. Leider stand mir bis jetzt noch nicht so viel von demselben zur Verfügung, um die Analysen zur Aufstellung der Bruttoformel allseitig durchführen, eventuell Trennungsversuche eines möglichen Gemisches anstellen zu können.

Der in kochendem Alkohol unlösliche Theil des ursprünglichen Reaktionsproduktes zeichnet sich vor allem durch seine Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln aus; nur von concentrirter Salzsäure wird er aufgenommen, aus welcher er auf Zusatz von Wasser in Flocken ausgefällt werden kann; er zeigt demnach schwach basische Eigenschaften. Wird dieser Körper hingegen mit heissem, Salzsäure haltigem Alkohol behandelt, so löst er sich darin schwierig auf und fällt nach dem Erkalten in langen, plattgedrückten Nadeln aus, die zu Schuppen mit lebhaftem Perlmutterglanz vereinigt sind. Im Capillarrohre erhitzt, bleibt dieses Produkt bei 292° (unc.) noch ungeschmolzen. Einige Orientirungsanalysen ergaben für dieses Chlorhydrat Werthe, welche nach der Berechnung zu einer sehr complicirten empirischen Formel führen, die mir jedoch noch nicht die genügende Sicherheit zu haben scheint.

Dies wären in Kürze die Resultate der Reaktion von Phenylcyanamid auf Acetamid, welche ich nur deswegen der Oeffentlichkeit in dieser aphoristischen Form übergebe, um mir ungestörtes Arbeiten auf diesem Gebiete zu sichern. Es soll jetzt entweder durch systematischen Abbau oder durch Verallgemeinerung dieser Reaktion durch Variation der einzelnen Ausgangsprodukte — verschiedene substituirte Cyanamide und verschiedene Säureamide —, wodurch homologe Verbindungen entstehen könnten, die Constitution dieser eigenthümlichen, äusserst stickstoffhaltigen Basen ergründet werden. Die ausführliche Abhandlung soll ihrer Zeit in den von der hiesigen kais. Akademie herausgegebenen Monatsheften für Chemie veröffentlicht werden.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Lieben, im Mai 1881.

---

232. F. Kessler: Zur Geschichte der Anwendung des Kaliumpermanganats in der Massanalyse.

(Eingegangen am 27. Mai.)

In gegenwärtigem Jahrgang dieser Berichte, S. 779, bespricht Hr. Clemens Zimmermann den von ihm beobachteten Einfluss der Mangansalze auf die Ferrosalzpermanganat-Reaktion und citirt dabei einen von mir 1863 in Poggendorf's Annalen Bd. 118, S. 48 namhaft gemachten, ähnlichen, weniger erfolgreichen Einfluss des Zinksulfats. Hiernach scheint es wenig bekannt zu sein und erlaube ich mir darauf zurückzuweisen, dass ich unmittelbar darauf, und zwar in Poggendorff's Annalen Bd. 119, S. 218—247, freilich unter einem, das vorliegende Thema nur undeutlich subsummirenden Titel: „Ueber einige Fälle der inducirten Sauerstoffübertragung“, speciell

S. 225 in § 3 unter der Ueberschrift: „Wirkung des Manganoxyduls auf die inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs bei der Eisenoxydulübermangansäure-Reaktion“ diese Frage in ziemlich derselben Vollständigkeit, wie jetzt Hr. Zimmermann, erledigt habe. Auch eine Schaar anderer analoger Reaktionen, die ich, wenn es der Mühe lohnte, jetzt noch beträchtlich vergrössern könnte, ist von mir damals, theilweise quantitativ, untersucht und auch erklärt worden.

Eine paradox klingende Frage möchte ich denen, welche meine gedachte Abhandlung nicht kennen, noch vorlegen: Welches Salz muss sich in einer salzsauren Lösung von Eisenchlorid befinden, damit dieses durch Zusatz von Chromsäure zu Eisenchlorür reducirt werde?

Die Antwort lautet ganz einfach: Brechweinstein.

Bochum, im Mai 1882.

---

233. H. Roemer: Ueber Desoxyalizarin.

[Vorgetragen in der Sitzung am 23. Mai vom Verfasser.]

Bei der Darstellung des Amidoalizarins, welches ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit E. Schunck in diesen Berichten [1]) beschrieb, zeigte es sich, dass die Reduction des Nitroalizarins durch Zinkstaub in alkalischer Lösung leicht weiter geht, dass also an Stelle der anfänglich entstehenden blauen Lösung des Amidoalizarins eine gelbe tritt, aus welcher Säuren nicht mehr die rothen Flocken des Amidokörpers, sondern einen gelbbraunen Niederschlag fallen lassen. Das so erhaltene Produkt lud jedoch, seiner leichten Zersetzbarkeit halber nicht zu näherer Untersuchung ein; da es aber wahrscheinlich war, dass die NH_2-Gruppe bei der weiteren Reduktion keine Rolle spielte, so suchte ich den Vorgang bei der Reduction des Alizarins selbst aufzuklären. Es zeigte sich denn auch, dass dieselbe sehr leicht von Statten geht; die erhaltenen Produkte waren jedoch ebenfalls sehr unbeständig, und so unterblieb damals die weitere Untersuchung. Dasselbe war mit den Reduktionsprodukten des Flavopurpurins der Fall, auch bei den durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltenen.

Erst die letzten umfangreichen Arbeiten von Liebermann über die Reduktionsprodukte des Anthrachinons mittelst Zinkstaub, haben mich dazu angeregt die eben erwähnten Versuche zu wiederholen. Hr. Liebermann hat bekanntlich die Alkylderivate des reducirten Anthrachinons, des Oxanthranols, als beständige prachtvoll krystalli-

[1]) Diese Berichte XII, 588.

sirende Körper kennen gelehrt, während die freie Verbindung selbst, ihrer Unbeständigkeit wegen, allen Versuchen sie in analysenreinen Zustand darzustellen trotzte.

Auf Gewinnung ähnlicher Derivate waren meine schon im vorigen Jahre begonnenen Versuche gerichtet; sie ergaben jedoch ein schwierig zu handhabendes Produkt. Es zeigte sich aber, dass das reducirte Alizarin eine stabile Acetylverbindung lieferte und da es mir inzwischen gelungen ist, allerdings nach mehreren vergeblichen Anläufen, auch die freie Verbindung selbst, (ohne sie vorher zu acetyliren) in reinem krystallisirten Zustand darzustellen, so will ich zuerst diese beschreiben, da sie zunächst wohl das grössere Interesse in Anspruch nimmt.

Zur Darstellung wurde ein Handelsalizarin von ausgezeichneter Reinheit, und ich verdanke ein solches der Güte des Hrn. Bayer in Elberfeld, in verdünnter Kalilauge oder Ammoniak gelöst und filtrirt, um etwaige Spuren von Anthrachinon zu entfernen. Auf Zusatz von Zinkstaub tritt schon in der Kälte eine Reaktion ein. Die prachtvolle violette Farbe geht zunächst in eine purpurrothe, dann in eine rothgelbe über; dieselbe ist jedoch an der Luft nicht beständig, sie geht, wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört, wieder in purpurroth und schliesslich in violett zurück. Erwärmt man aber einige Zeit bis zum Sieden, so entsteht eine grüngelbe Lösung, die auch nach längerem Schütteln mit Luft die Absorptionsbänder des Alizarins nicht zeigt.

Jetzt wird in Salzsäure filtrirt, und wenn dieselbe, sowie auch die angewandte Kalilauge oder das Ammoniak, einen gewissen Concentrationsgrad besitzen, so fällt ein nahezu weisser, grossflockiger Niederschlag; im anderen Fall dagegen ist er gelblich braun, ja unter gewissen Umständen harzig. Da es aber für die weitere Reinigung von grosser Wichtigkeit ist das Reduktionsprodukt in ersterer Form zu erhalten, so wurden die Mengenverhältnisse ermittelt, und es stellten sich im Fall man Ammoniak als Lösungsmittel für das Alizarin anwandte, folgende als vortheilhaft heraus:

50 g 11 procentiger Alizarinpaste,
ca. 800 g 2½ procentigen Amoniak,
50 g Zinkstaub.

10 Minuten anhaltendes Kochen genügt; auch kann man das Ende der Reaktion leicht an dem Spectrum der Lösung erkennen, respective an dem Fehlen der Alizarinbänder in demselben.

An Salzsäure wurden ca. 500 g mit 1500 g Wasser verdünnt angewendet.

Beim Auswaschen dunkelt der weisse Niederschlag ein wenig; beim liegen an der Luft wird er gelb bis braun. Er wird von den meisten Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, verwandelt sich aber beim Kochen mit denselben, ja selbst bei längerem Stehen in der

Kälte, zum Theil in Alizarin zurück; selbst in ätherischer Lösung ist dies der Fall.

Schliesslich gelang es durch Lösen der frisch gefällten Verbindung in verdünntem kaltem Alkohol und Zusatz von Wasser dieselbe sofort in Krystalle überzuführen und zwar thut man gut, einen Ueberschuss des Lösungsmittels anzuwenden. Je nachdem man das Wasser schnell oder langsam zusetzt, erhält man Blättchen oder lange glänzende, gelbe Nadeln. Sie verlieren beim Liegen an der Luft ihren Glanz durch Abgabe des Krystallwassers, sind aber sonst beständig. Der Schmelzpunkt ist 208° und verändert sich nicht bei wiederholten Umkrystallisiren nach der eben erwähnten hier allein anwendbaren Methode.

Indessen stellt die so erhaltene Verbindung nicht mehr das ursprüngliche Reduktionsprodukt dar, indem ihre Lösung in Alkali, obgleich von derselben grüngelben Farbe, nicht mehr an der Luft beständig ist. (Siehe unten bei Eigenschaften.) Die Umwandlung findet beim Fällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure statt, und nicht beim Krystallisiren aus Alkohol, da auch die frisch gefällte Substanz dasselbe Verhalten zeigt.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_3$.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_{14}H_{10}O_3$
C	74.43	74.23	73.78	74.33 pCt.
H	4.68	4.43	4.65	4.42 -

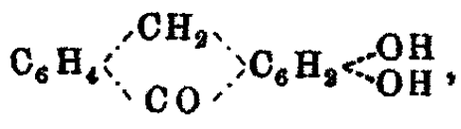
Es liegt also ein Alizarin vor, in welchem Sauerstoff ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt ist, ein Reduktionsprodukt, welches ich Desoxyalizarin nennen will und welches man sich entstanden denken kann nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_4 + 2H_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O\,.$$

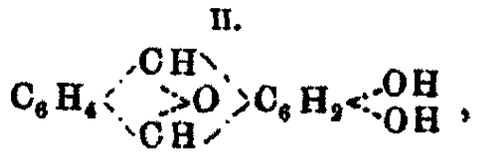
Dieser Vorgang muss in der Ketongruppe, und nicht in den beiden Hydroxylgruppen des Alizarins stattgefunden haben, wie der bald zu erwähnende, leichte Uebergang in Alizarin zeigt.

Hiernach können drei verschiedene Strukturformeln für das Desoxyalizarin in Betracht kommen, nämlich:

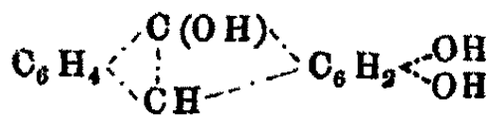
I.



II.



III.



Die Zusammensetzung der Acetylverbindung hat für die letzte Formel und damit für die Zugehörigkeit zu dem von Liebermann

entdeckten Anthranol entschieden, einem Körper, der sich bei der Reduktion des Antrachinons mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor bildet, während bei Anwendung von Zinkstaub in alkalischer Lösung Oxanthranol entsteht.

Eigenschaften.

In Wasser wenig löslich. Krystallisirt daraus in hellgelben Nadeln. In verdünntem Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Wasser fallen Blättchen, glänzende Nadeln, oder nach längerem Stehen, derbe prismatische Krystalle. Die Nadeln enthalten Krystallwasser, welches sie schon beim Uebergiessen mit concentrirtem Alkohol abgeben. Nach langem Stehen findet sich in der Lösung Alizarin. Dieselbe zeigt eine gelbe Farbe aber keine Fluorescenz.

In Eisessig leicht löslich, glänzende, wohl ausgebildete, prismatische Krystalle von gelbrother Farbe.

In Aether leicht löslich. Ebenfalls in Aceton. Besonders aus letzterem Lösungsmittel grosse Krystalle.

In Benzol schwerer löslich; Nadeln.

Alle diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz, und enthalten nach langem Stehen Alizarin, während die bald ausfallenden Krystalle reines Desoxyalizarin sind.

In concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löslich. Die Lösung zeigt frisch bereitet keine Absorptionsstreifen, nach kurzer Zeit jedoch wird sie schwach rothgelb und es tritt, etwa bei der Linie *D*, ein äusserst scharfer und charakteristischer Streifen auf. Derselbe verschwindet nach langem Stehen, die Lösung ist dann olivengelb.

Verdünnte Kali- und Natronlauge lösen das Desoxyalizarin wie schon erwähnt mit grüngelber Farbe. Die Lösung zeigt weder Absorptionsstreifen, noch Fluorescenz. Beim Schütteln mit Luft wird sie grün, nach wenigen Secunden langem Stehen gelb, jetzt schwache Alizarinstreifen; von Neuem geschüttelt wieder tiefgrün, dann roth, und wenn dies oft wiederholt wird, resultirt schliesslich eine purpurviolette Lösung mit den bekannten scharfen Absorptionsbändern des Alizarins. Letzteres bildet sich schneller, wenn concentrirtes Alkali angewandt und für genügenden Luftzutritt gesorgt wird.

Ammoniak verhält sich ähnlich und giebt schliesslich die blaue Lösung des Alizarinamids.

In concentrirtem Kalium oder Natriumcarbonat unlöslich.

Barytwasser giebt eine gelbrothe Lösung; beim Stehen scheidet sich der blauviolette Lack des Alizarins aus, und die Flüssigkeit wird vollständig farblos.

Alkoholisches Bleiacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung einen gelben Niederschlag.

Thonerde und Eisenbeizen werden schwach angefärbt mit Farben verschieden von denen, welche Alizarin giebt.

Bei der Sublimation findet theilweise Verkohlung und Umbildung in Alizarin statt.

Aeusserst schwer verbrennlich.

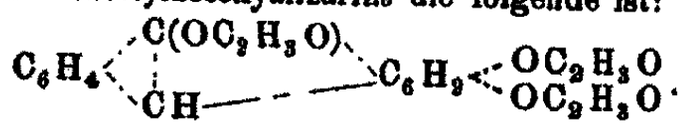
Triacetyldesoxyalizarin.

Krystallisirtes Desoxyalizarin wurde nach der Methode von Liebermann acetylirt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Acetylprodukt nach 12stündigem Stehen in schwach gelb gefärbten Krystallen aus. Dieselben werden mit Alkohol gewaschen, um eine sehr geringe Menge einer leicht löslichen Substanz zu entfernen, und darauf in heissem Alkohol gelöst. Es fallen sofort lange, seidenglänzende, weisse Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt 188° besitzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_6$.

	Gefunden I	II	III	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_6$
C	67.87	67.83	67.70	68.18 pCt.
H	4.78	4.55	4.92	4.54 -

Sie zeigt ferner, dass drei Acetylgruppen eingetreten sind, und die Formel des Triacetyldesoxyalizarins die folgende ist:



Die alkoholische Lösung, sowie auch die in Eisessig und in Aether, zeigen eine prachtvolle blaue Fluorescenz.

Von Kalilauge wird die Verbindung langsam zersetzt. Concentrirtes Ammoniak lässt bald eine rein blaue Farbe entstehen.

Wird Alizarin längere Zeit als oben angegeben mit Zinkstaub und Alkali, oder auch mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, so entsteht ein anderes Reduktionsprodukt; dasselbe geht nicht mehr so leicht in Alizarin über; es wird untersucht, ebenso auch die Reduktionsprodukte anderer Bi- und Trioxyanthrachinone.

Berlin. Organ. Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule.

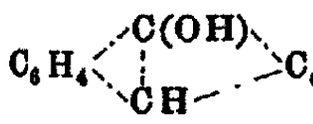
234. C. Liebermann und S. E. Simon: Ueber Oxyanthranol.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Um zu erfahren, ob der reducirende Einfluss, welchen ein Gemisch von Zinkstaub und Ammoniak auf Anthrachinon und die Alkyloxanthranole [1]) ausübt, wobei diese in die Hydroanthranolstufen übergeführt werden, auch bei den Oxyanthrachinonen bis zu demselben Stadium verläuft, haben wir Oxyanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak im Wasserbade behandelt. Die Reaktion vollzieht sich sehr rasch; es entsteht alsbald eine hellgelbe, fluorescirende Lösung, aus welcher Säure weisse Flocken fällt. Die Substanz ist in kaltem Alkohol und in Aether sehr leicht löslich und fast unzersetzt destillirbar. Aus Alkohol kann sie durch vorsichtigen Wasserzusatz in farblosen Nädelchen krystallisirt erhalten werden. Sie schmilzt bei 202—206° C. unter theilweiser Zersetzung. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$
C	79.76	79.89	80.00 pCt.
H	4.83	4.82	4.76 -

Sie ist daher die Anthranolstufe des Oxyanthrachinons und als



zu formuliren.

Um über diese Formel weiteren Aufschluss zu erlangen, wurde das Oxyanthranol mittelst Essigsäureanhydrid und essigsauren Natrons in das hübsch krystallisirende Acetylderivat übergeführt. Dasselbe schmilzt bei 155°.

Diese Substanz ist Biacetyloxanthranol, wie folgende Zahlen zeigen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_2(C_2H_3O)_2$
C	73.47	73.47	73.47 pCt.
H	4.79	5.17	4.76 -

Zinkstaub und Ammoniak sind daher im Stande, auch andere Reduktionsstufen als die der Hydroanthranole zu liefern. Eine weitere Reduktionsstufe des Oxyanthrachinons, welche durch Jodwasserstoffsäure entsteht, haben wir bereits in Händen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

---

[1]) Liebermann und Tobias, diese Berichte XIV, 802.

235. C. Liebermann und A. Lange: Ueber bleithioglykolsaures Blei.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Constitution des Diphenylsulfhydantoïns [1]) haben wir beiläufig eines Bleisalzes der Thioglycolsäure gedacht, welches uns 53.11 pCt. Blei lieferte und danach das Salz $(C_2H_3SO_2)_2Pb$ zu sein schien. Claëson [2]) hatte indess früher angegeben, dass thioglykolsaures Alkali mit Bleisalzen eine Fällung von bleithioglykolsaurem Blei $C_2H_2SO_2Pb$, welches 69,70 pCt. Blei verlangt, liefere, und dass nur unter Umständen bedeutend bleiärmere Niederschläge entständen. Da es Claëson auch neuerdings [3]) nicht gelang, ein Salz von gleich niederem Bleigehalt wie das unsere zu erhalten, so sahen wir uns zu einer Controlle unseres früheren Versuches veranlasst.

Es zeigte sich dabei, dass in der That, wie Claëson angiebt, meist bleithioglykolsaures Blei entsteht. Solches erhielten wir z. B., als wir die durch Kochen von Phenylsenfölglykolid mit Baryt dargestellte Lösung von thioglykolsaurem Baryum, nach Verjagen des Anilins und Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure mittelst Bleiacetats ohne (I) und mit (II) Zusatz von wenig Essigsäure fällten. Bei 120° getrocknet ergab das hellgelbe Bleisalz:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_2H_2SO_2Pb$
Pb	69.35	69.39	69.70 pCt.

Ein unserem früheren in der Zusammensetzung näher kommendes Salz erhielten wir dagegen, als wir wie früher und zwar folgendermaassen verfuhren:

Diphenylsulfhydantoïn wurde mit alkoholischem Kali gekocht, mit Wasser gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und die Thioglykolsäure mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die rückständige Thioglykolsäure mit Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat gekocht und das Baryumsalz im Filtrat durch Alkohol gefällt. Letzteres Salz wurde in Wasser gelöst und wie vorher in das Bleisalz verwandelt.

		Gefunden	
Pb	57.56	57.57	— pCt.
S	—	—	16.34 -

[1]) Diese Berichte XII, 1588.
[2]) Liebig's Annalen Bd. 187, 128.
[3]) Diese Berichte XIV, 409.

Die Zusammensetzung stimmt nahe zu einem Gemische von 4 Molekülen thioglykolsaurem Blei auf 1 Molekül bleithioglykolsaures Blei, welches 57.4 pCt. Blei und 15.6 pCt. Schwefel verlangt.

Trotz dieser Annäherung an unsere früheren Resultate neigen auch wir uns der Ansicht Claëssen's zu, dass das normale Bleisalz der Thioglykolsäure das bleithioglycolsaure Blei ist, und dass die Existenz des reinen Bleisalzes $(C_2H_3SO_2)_2Pb$ der Thioglykolsäure durch unsere Analyse noch nicht als feststehend betrachtet werden kann. Wir haben uns nämlich überzeugt, dass sich die Tioglykolsäure beim Stehen ihrer wässerigen Lösung oder der Lösung ihres Baryumsalzes ziemlich schnell zersetzt und dass hierbei sowohl alkoholfällbares Baryt, als schwerlösliche Bleisalze liefernde Produkte entstehen, die bei dem zuletzt beschriebenen, früher angewendeten Verfahren mit dem Thioglykolat zugleich ausfallen mussten. Eine solche Verunreinigung unseres Bleisalzes erscheint um so wahrscheinlicher, als bei dessen Darstellung auf diese leichte Zersetzlichkeit der Thioglykolsäure wohl nicht genügende Rücksicht genommen war.

---

236. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Cinchotin und Hydrocinchonidin.

(Eingegangen am 25. Mai.)

In unserer ersten Mittheilung über das Cinchotin [1]) haben wir die Frage nach dem Ursprung desselben unentschieden gelassen, weil es uns vor Allem nothwendig erschien, durch ein eingehendes Studium der Salze dieses noch verhältnissmässig wenig bekannten Alkaloïds diejenige Form ausfindig zu machen, die sich am meisten vom entsprechenden Cinchoninsalz unterscheidet, und daher für eine Trennung beider Alkaloïde am besten eignet. Im weiteren Verfolg dieser Untersuchung hat sich nun das Sulfat unter den 12 bisher von uns in dieser Richtung genauer studirten Salzen als dasjenige erwiesen, was noch am ehesten eine Trennung beider Alkaloïde zulässt; auch haben wir bei künstlich hergestellten Mischungen der beiden Salze eine wenigstens annähernde Trennung durch fraktionirte Krystallisation erreichen können.

An der Hand dieser Erfahrung haben wir dann versucht, das Cinchotinsulfat sowohl aus käuflichem Cinchoninsulfat wie auch aus den allerletzten schwarzen Mutterlaugen seiner fabrikmässigen Dar-

---

[1]) Diese Berichte XIV, 486.

stellung durch fraktionirte Krystallisation abzuscheiden, und sind zu dem Resultate gelangt, dass das Cinchotin nicht in diesen Produkten vorhanden ist, sondern unzweifelhaft erst bei der Oxydation des Cinchonins mit Kaliumpermanganat gebildet wird.

Ehe wir auf die bezüglichen Versuche eingehen, schicken wir die Beschreibung von 4 weiteren Cinchotinsalzen voraus und stellen die Löslichkeitsverhältnisse der bis jetzt untersuchten Cinchotinsalze mit denen der entsprechenden Cinchoninsalze vergleichend zusammen.

Oxalat, $2(C_{19}H_{24}N_2O)C_2H_2O_4 + H_2O$. Nach Caventou und Willm [1]) enthält das Salz 3 Moleküle Krystallwasser, was 7.34 pCt. entsprechen würde. 1 Molekül verlangt 2.57 pCt., wir fanden 3.17 pCt. Man stellt es durch Neutralisation der reinen Base mit siedender wässriger Oxalsäurelösung dar; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung erhält man es gewöhnlich in drusig angeordneten Krystallaggregaten, während man eine schönere Krystallisation in weichen Nadeln durch Verdunstung der wässrigen Lösung über Schwefelsäure bekommt.

Bitartrat, $C_{19}H_{24}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Aus der Auflösung der Base in der berechneten Menge Weinsäurelösung krystallisiren beim Erkalten reichlich Krystallnadeln, welche in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich schwer löslich sind. (Berechnet für 4 Moleküle Wasser 13.89 pCt.; gefunden 13.9 pCt.)

Hydrojodat, $C_{19}H_{24}N_2O.HJ + H_2O$. Aus den erwärmten Mutterlaugen des Sulfats oder Hydrochlorats erhält man nach Zusatz von wässriger concentrirter Jodkaliumlösung beim Erkalten Krystallnadeln der genannten Verbindung, welche sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen lassen. (Ber. für 1 Molekül Krystallwasser 4.07 pCt.; gef. 4.30 pCt.)

Benzoat, $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_6O_2$. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser; man stellt sie am bequemsten durch Vermischen der stark erwärmten wässrigen Mutterlaugen der leicht löslichen Cinchotinverbindungen mit benzoësaurer Natronlösung dar. Die erhaltenen Krystalle, einmal aus kochendem Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisirt, liefern das genannte Salz in leichten weissen Nädelchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

---

[1]) Bullet. Soc. chim. 1869, p. 217.

Löslichkeitstabelle.

	Cinchotin	Temperatur	Cinchonin [1])	Temperatur
Sulfat . .	1 Theil kryst. Salz in 30.5 Theilen Wasser	13° C.	1 Theil kryst. Salz in 65.5 Theilen Wasser	13° C.
Tartrat . .	1 Theil kryst. Salz in 56.8 Theilen Wasser	16° -	1 Theil kryst. Salz in 33.0 Theilen Wasser	16° -
Bitartrat . .	1 Theil kryst. Salz in 78.0 Theilen Wasser	16° -	1 Theil kryst. Salz in 101.0 Theilen Wasser	16° -
Oxalat . .	1 Theil kryst. Salz in 86.0 Theilen Wasser	10° -	1 Theil kryst. Salz in 104.0 Theilen Wasser	10° -
Hydrochlorat	1 Theil kryst. Salz in 47.2 Theilen Wasser	10° -	1 Theil kryst. Salz in 24.0 Theilen Wasser	10° -

Eine grössere Menge Cinchoninsulfat wurde durch wiederholtes systematisches Umkrystallisiren in 7 Fraktionen zerlegt und die einzelnen Fraktionen unter genau gleichen Bedingungen (gleicher Concentration, gleich langsamen Zutropfens der Oxydationsflüssigkeit und gleicher Temperatur von 2—5° C.) der Oxydation mit Chamäleonlösung (4 pCt.) unterworfen, und es ergab sich dabei 1) dass der Verbrauch an Kaliumpermanganat für die einzelnen Fraktionen nahezu gleich, und 2) dass auch die Ausbeute an Cinchotin sehr nahe dieselbe war.

In ähnlicher Weise wurden die letzten Laugen, wie sie bei der Cinchoninsulfatbereitung erhalten werden und in denen sich das löslichere Cinchotinsulfat hätte anreichern müssen, verarbeitet. Man stellte daraus durch Fällung mit Soda, Behandlung mit Aether (der amorphe Basen und Farbstoffe entzieht) und Neutralisation des Präcipitats mit Schwefelsäure eine ganze Reihe von Fraktionen dar, die nebeneinander unter ganz gleichen Bedingungen (siehe oben) der Einwirkung des Kaliumpermanganats bis zur Sättigung ausgesetzt wurden. Auch hier wurde für die einzelnen Fraktionen dieselbe oder sehr annähernd die gleiche Menge Kaliumpermanganat verbraucht, und andererseits fast gleiche Ausbeute an Cinchotin erhalten.

Wenn es hiernach schon mehr als unwahrscheinlich war, dass das Cinchotinsulfat fertig gebildet im Cinchoninsulfat enthalten sein sollte, so haben wir es doch nicht unterlassen wollen, auch den von Skraup [2]) eingeschlagenen Weg, das Cinchonin des Handels, nach

---

[1]) cf. N. Hdwb. f. Chem. Bd. II, p. 716.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 197, 362.

Ueberführung in das neutrale Tartrat, durch fraktionirte Krystallisation in verschiedene Fraktionen zu zerlegen, ebenfalls zu betreten, obgleich die von uns für die Löslichkeitsverhältnisse der betreffenden Salze erhaltenen Resultate uns schon a priori die Ueberzeugung aufdrängen mussten, dass die bezüglichen Resultate von Skraup unmöglich richtig sein konnten. In der That wurde auch hier aus den einzelnen Fraktionen, nach Ueberführung in Sulfate, bei der Oxydation sehr nahe gleiche Ausbeute an Cinchotinsulfat erhalten, vorausgesetzt, dass die Bedingungen der Oxydation genau die gleichen waren. Die Ausbeute betrug bei allen unseren Versuchen für die verschiedensten Fraktionen verschiedener Abstammung ziemlich genau 10 pCt.

Nach all' diesen vergeblichen Versuchen durch fraktionirte Krystallisation von Cinchotin liefernden Cinchoninsalzen durch systematisches Umkrystallisiren eine Anreicherung des Cinchotins in irgend einer Fraktion herbeizuführen, war es noch nöthig den Nachweis zu liefern, dass künstlich bereitete Mischungen beider Körper durch blosse Krystallisation auch wieder zerlegt werden können. 180.0 g Cinchoninsulfat wurden in der gerade genügenden Menge siedenden Wassers gelöst, und unter Umrühren erkalten lassen. Aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen noch zweimal Krystalle abgeschieden, und die letzte Mutterlauge, die inklusive etwas Waschwasser 600 ccm betrug, lieferte nach vorsichtigem Eintrocknen 14.0 g Sulfat, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter den oben angegebenen Bedingungen 4.0 g reines, aus Weingeist umkrystallisirtes Cinchotin = 6.12 g, Sulfat = 43.7 pCt. des zur Oxydation verwendeten Materials lieferten.

Wenn es nun auch jetzt, wie bereits Hesse [1]) richtig annahm, unzweifelhaft festgestellt ist, dass das Cinchotin ein Umsetzungsprodukt des Cinchonins darstellt, so ist andererseits die eigentliche Bildung jenes Körpers, d. h. die Natur der Reaktion, durch die er aus dem Cinchonin bei Einwirkung eines Oxydationsmittels hervorgeht, vor der Hand ganz unverständlich; und wollen wir natürlich auch gar nicht versuchen, diese Bildung durch eine Gleichung auszudrücken, bevor es uns nicht gelungen sein wird, die verschiedenen gleichzeitig entstehenden Nebenprodukte in Bezug auf Qualität und Quantität zu bestimmen.

Bei der ausgeprägten Verwandtschaft und Aehnlichkeit, die zwischen Cinchonin und Cinchonidin besteht, musste es immerhin auffallend erscheinen, dass die erstere Base dem übermangansauren Kali gegen-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 166, 217.

über ein so ganz isolirt stehendes und vom Cinchonidin abweichendes Verhalten zeigt, und es hat die durch die bisherigen Versuche gebotene Annahme dieses letzteren auch offenbar die Chemiker in der Ansicht bestärkt, dass Cinchotin bereits im Cinchonin präexistiren müsse.

Wir haben chemisch reines Cinchonidinsulfat unter denselben Bedingungen, unter denen aus Cinchonin das Cinchotin erhalten wird, ebenfalls der Oxydation unterworfen und dabei die Erfahrung gemacht, dass neben Cinchotenidin ebenfalls ein Alkaloïd erzeugt wird, welches zum Cinchonidin offenbar in demselben Verhältniss steht wie Cinchotin zum Cinchonin.

Dieses neue, von uns erhaltene Alkaloïd, für das wir einstweilen den Namen Hydrocinchonidin vorschlagen, ist im Allgemeinen dem Cinchonidin in Eigenschaften und Salzen sehr ähnlich, unterscheidet sich von demselben aber scharf sowohl durch seine Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat, als auch durch den höher liegenden Schmelzpunkt, welchen wir zu 225° bestimmt haben. In der Krystallform (kurze, feine Nädelchen) nähert es sich aber dem Cinchotin, von dem es sich wieder durch seine grössere Löslichkeit in Weingeist, sowie durch abweichendes optisches Verhalten (linksdrehend) bestimmt unterscheidet. In Aether ist der Körper sehr schwer löslich. Von Salzen haben wir bis jetzt das Platindoppelsalz, sowie das Sulfat untersucht. Das Sulfat enthält 6 Moleküle Krystallwasser (berechnet 13.54 pCt.; gef. 14.01 pCt.); das Platindoppelsalz lieferte 27.20 pCt. Platin, während die Formel $C_{19}H_{24}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ 27.53 pCt. verlangt. Das Tartrat und das Sulfocyanat sind relativ schwer löslich.

Wir hoffen bald eine detaillirtere Beschreibung dieser Base und ihrer Salze liefern zu können und verschieben bis dahin auch die Beschreibung des schön krystallisirten Produkts, welches uns die Einwirkung von Brom auf Cinchotin geliefert hat.

Fabbrica Lombarda di prodotti chimici bei Mailand, 21. Mai 1881.

---

237. Peter Claësson: Ueber Arabinose.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Laut einer neulichst von Hrn. H. Kiliani[1]) über den krystallisirbaren Zucker aus Gummi arabicum erschienenen Abhandlung gelangt der Verfasser zu dem Resultate, dass dieser Zucker, von Scheibler

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2804.

Arabinose genannt, und die ebenfalls neulich von Soxhlet[1]) aus Milchzucker dargestellte Lactose identisch sind. Nach Kiliani haben beide dasselbe Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ etwa 79°) und zeigen dasselbe Verhalten zu chemischen Agentien. Namentlich geben beide bei der Salpetersäurebehandlung Schleimsäure, welche Säure nach Scheibler und Tudakowski bei Oxydation von Arabinose nicht entstehen soll. Beide Zuckerarten reduciren die Fehling'sche Lösung, verhalten sich in ähnlicher Weise zu ammoniakalischem Bleiessig und bei Reduktion mit Natriumamalgam. Es scheint hieraus ziemlich unzweifelhaft hervorzugehen, dass ein und dieselbe Zuckerart (Lactose) sich sowohl aus Gummi wie aus Milchzucker darstellen lässt. Aber dass deswegen Lactose und Arabinose identisch sind, ist wohl eine zu kühne Schlussfolgerung. Es setzt voraus, dass Scheibler's beinahe sämmtliche Angaben über Arabinose fehlerhaft sind, oder doch mit einem sehr unreinen Produkt angestellt waren. Vielmehr wäre man geneigt anzunehmen, dass verschiedene Gummisorten verschiedene Glucosen geben.

Ich habe vor einiger Zeit die Darstellung von Arabinose begonnen, um diese interessante Zuckerart einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Wiewohl diese noch nicht zu Ende geführt ist, möchte ich mir doch erlauben, hier schon etwas davon zu veröffentlichen, welches, wie ich glaube, darlegen soll, dass Kiliani's erwähnte Schlussfolgerung nicht berechtigt ist, dass im Gegentheil Scheibler's Arabinose sowohl im Verhalten zu polarisirtem Licht wie in seinem übrigen Verhalten seine Individualität sehr gut bewährt hat und weit verschieden von Lactose ist.

Erst nach längerem Suchen bin ich in Besitz einer Gummisorte gelangt, welche Arabinose in ziemlich grossen Mengen giebt und wodurch es mir möglich geworden ist grosse Quantitäten von diesem interessanten und schönen Zucker darzustellen.

Es scheint im Allgemeinen angenommen zu werden, wie auch die Lehrbücher angeben, dass Gummi arabicum bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure abgiebt. Dieses trifft zwar bei vielen Gummisorten ein, keineswegs aber bei allen. Einige geben ziemlich viel Schleimsäure, andere wieder nur sehr wenig oder gar keine. Ich kann zunächst constatiren, dass nur die letzteren Arabinose geben.

Die Gummisorte, aus welchem ich Arabinose erhalten habe, war rechtsdrehend. Die Darstellung selbst geschah ziemlich genau, wie Scheibler und Kiliani angegeben haben. Aus dem alkoholischen Extrakt krystallisirt Arabinose bald und ist leicht zu reinigen. Sie

---

[1]) Journ. pr. Chem. [2] 21, 271.

wurde erst mit Alkohol gewaschen und nachher zweimal aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt, wonach sie völlig schneeweiss war und auch in concentrirter Lösung und tiefer Schicht keine merkbare Färbung zeigte.

Der Zucker krystallisirt aus Alkohol genau, wie Scheibler angegeben hat, nämlich in kleinen Krystalldrusen, aus strahlenförmig geordneten Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung geordnet. Scheibler hat $[\alpha]_j = 116^0$ gefunden. Ich habe in 10procentiger Lösung nach ½ständigem Erhitzen im Wasserbade $[\alpha]_D = 109^0\ 90^0$ gefunden, was so ziemlich mit einander gleich gesetzt werden kann. Ich werde später meine Untersuchungen über das Verhalten dieser Zuckerarten zu polarisirtem Lichte ausführlich darlegen.

Auch im Verhalten zu Reagentien sind Lactose und Arabinose sehr verschieden. Während Lactose z. B. gegen Chlorsulfonsäure sehr resistent ist, so dass eine Lösung des Zuckers in dieser Säure sogar auf dem Wasserbade eine geraume Zeit beinahe ohne die geringste Färbung erhitzt werden kann, ist im Gegentheil Arabinose beinahe eben so empfindlich gegen diese Säure wie Levulose. Arabinose löst sich ebenso wie die übrigen Zuckerarten unter Salzsäureentwickelung leicht darin, aber innerhalb einer halben Stunde auch bei niedriger Temperatur ist diese Lösung schon ziemlich roth gefärbt und diese Färbung oder Zersetzung schreitet rasch vorwärts. Die Polarisation von Arabinose in Chlorsulfonsäure ist auch lange nicht so stark rechtsdrehend, wie von Lactose. Zudem kommt, dass Arabinose bei Oxydation mit Salpetersäure keine Schleimsäure giebt.

Es mag dieses genügen, um darzuthun, dass Arabinose und Lactose unmöglich identisch sein können.

Andere Gummisorten, namentlich solche, welche viel Schleimsäure liefern, haben mir eine Zuckerart gegeben, welche im Wesentlichen mit Kiliani's Lactose übereinstimmt, und ist diese wohl damit identisch. Viele Gummisorten scheinen aber Gemenge von diesen zwei zu sein, wenigstens wenn man darauf aus den daraus erhaltenen Mengen von Schleimsäure schliessen darf.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber Dampfspannung homologer Ester von Otto Schumann (*Annal. Phys. Chem.* XII, 40—64). Die vorliegende Untersuchung ist, wie auch die im folgenden Referate erwähnte, mit der Präparatensammlung ausgeführt, welche zum Zwecke physikalisch-chemischer Untersuchungen im Tübinger Laboratorium beschafft worden ist und welche schon bei den Beobachtungen über Transpiration von Dämpfen (*diese Berichte* XIV, 593) gedient hat. Den Siedepunkt einiger der untersuchten Ester hat bereits Linnemann (*Ann. Chem. Pharm.* 160, 295; 161, 30) bestimmt. Er fand denselben durchgängig höher, als der Verfasser, was wohl an der Verschiedenheit der Reinigungsmethoden liegt. Verfasser hat mit Kupfervitriol getrocknet, weil er die zersetzende Wirkung des von Linnemann angewendeten Phosphorsäureanhydrids fürchtete. Er arbeitete aber mit bedeutend grösseren Quantitäten, so dass sich die Constanz der Siedepunkte und dadurch die Reinheit der Ester besser controlliren liess.

Die Untersuchung wurde in der Weise ausgeführt, dass nicht, wie sonst üblich, die Maximalspannung der Dämpfe für variable Temperaturen, sondern die Siedetemperaturen für variable Drucke gemessen wurden. Es diente dabei der von W. Städel und E. Hahn (*Ann. Chem. Pharm.* 195, 218) beschriebene Druckregulator, an dem noch einige Verbesserungen angebracht wurden. Einen Ueberblick über die gewonnenen Resultate gewährt die folgende Tabelle, in welcher die Siedetemperaturen für Drucke von 1300, 760 und 200 Millimetern Quecksilber, durch graphische Interpolation aus den direkten Beobachtungen abgeleitet, zusammengestellt sind:

	Formel	Siedetemperatur bei 1300 mm	760 mm	200 mm
Ameisensäure-Methyl . . .	$C_2H_4O_2$	47.1°	32.3°	0.7°
Ameisensäure-Aethyl . . .	$C_3H_6O_2$	70.2	54.4	20.1
Ameisensäure-Propyl . . .	$C_4H_8O_2$	98.3	81.0	45.0
Ameisensäure-Isobutyl . .	$C_5H_{10}O_2$	115.8	97.9	59.4
Ameisensäure-Amyl . . .	$C_6H_{12}O_2$	143.7	123.3	83.2

	Formel	Siedetemperatur bei 1800 mm	760 mm	200 mm
Essigsäure-Methyl	$C_3H_6O_2$	73.0	57.5	23.5
Essigsäure-Aethyl	$C_4H_8O_2$	94.3	77.1	41.4
Essigsäure-Propyl	$C_5H_{10}O_2$	119.2	100.8	63.1
Essigsäure-Isobutyl . . .	$C_6H_{12}O_2$	135.5	116.3	76.6
Propionsäure-Methyl . . .	$C_4H_8O_2$	97.0	79.9	43.7
Propionsäure-Aethyl . . .	$C_5H_{10}O_2$	116.9	98.3	60.7
Propionsäure-Propyl . . .	$C_6H_{12}O_2$	141.7	122.2	82.0
Propionsäure-Isobutyl . . .	$C_7H_{14}O_2$	156.9	136.8	95.0
Propionsäure-Amyl . . .	$C_8H_{16}O_2$	181.2	160.2	116.9
Normal-Buttersäure-Methyl .	$C_5H_{10}O_2$	120.9	102.3	63.9
Normal-Buttersäure-Aethyl .	$C_6H_{12}O_2$	139.1	119.9	79.2
Normal-Buttersäure-Propyl .	$C_7H_{14}O_2$	163.7	142.7	101.2
Normal-Buttersäure-Isobutyl	$C_8H_{16}O_2$	178.0	156.9	113.0
Normal-Buttersäure-Amyl .	$C_9H_{18}O_2$	201.0	178.6	132.6
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	168.9	153.3	113.8
Isobuttersäure-Methyl . . .	$C_5H_{10}O_2$	110.6	92.3	55.0
Isobuttersäure-Aethyl . . .	$C_6H_{12}O_2$	129.3	110.1	71.1
Isobuttersäure-Propyl . . .	$C_7H_{14}O_2$	153.2	133.9	92.0
Isobuttersäure-Isobutyl . .	$C_8H_{16}O_2$	167.8	146.6	103.8
Isobuttersäure-Amyl . . .	$C_9H_{18}O_2$	191.4	168.8	124.3
Valeriansäure-Methyl . . .	$C_6H_{12}O_2$	136.0	116.7	77.2
Valeriansäure-Aethyl . . .	$C_7H_{14}O_2$	154.6	134.3	92.3
Valeriansäure-Propyl . . .	$C_8H_{16}O_2$	177.2	155.9	112.6
Valeriansäure-Isobutyl . .	$C_9H_{18}O_2$	191.1	168.7	124.2

Für die betreffenden Säuren selbst, mit Ausnahme der Isobuttersäure, sind die Dampfspannungen schon von Landolt (*Ann. Chem. Pharm.* 4, Suppl. 192) bestimmt worden. Zur Vergleichung werden auch die von Linnemann (l. c.) bestimmten Siedepunkte der Normalbutylester beigezogen.

Unter den Schlüssen, welche die Diskussion des Beobachtungsmaterials ergeben, haben diejenigen für den Chemiker das meiste Interesse, welche sich auf die Siedepunktsregelmässigkeiten beziehen. Das Kopp'sche Gesetz findet sich nur mit derselben Annäherung bestätigt, wie durch Landolt's Beobachtungen an den homologen Fettsäuren. Die Siedepunktsdifferenzen für die benachbarten Glieder homologer Ester entfernen sich zwar ihrer Grösse nach nicht sehr weit von einander, sind aber nicht genau gleich. Die Siedetemperatur hängt nicht allein von dem Kohlenstoffgehalt ab, auch wenn man von dem Einfluss der Isomerie innerhalb der Säure- und Alkoholradikale absieht und nur normale Ester vergleicht. Die Vertheilung

des Kohlenstoffs auf Säure- und Alkoholradikal macht sich deutlich bemerkbar. Bei gleichem Kohlenstoffgehalt liegt vom Aethylester ab der Siedepunkt um so höher, je grösser das Alkoholradikal ist. Die Methylester dagegen haben ungefähr den gleichen Siedepunkt, wie die Propylester. Die Ester der Isobuttersäure mit normalen Alkoholen zeigen für eine Zunahme des Alkoholradikals um CH_2, eine etwas grössere Siedepunktsdifferenz, als die der normalen Säure, so dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Unterschied zwischen den Siedepunkten der isomeren Ester abnimmt. Derselbe wächst aber wieder, wenn ein Isoalkoholradikal eintritt.

Die Differenzen der Siedepunkte für verschiedene Drucke sind nicht gleich, sie nehmen allgemein mit dem Drucke ab. Es bestätigt sich aber mit grosser Annäherung das von Winkelmann (*Ann. Chem. Pharm.* **204**, 251) aufgestellte Gesetz, wonach die Siedepunkte homologer Verbindungen durch gleiche Druckabnahme um Grössen herabgedrückt werden, welche dem Kohlenstoffgehalt proportional wachsen. Die Vertheilung des Kohlenstoffs auf Säure- und Alkoholradikal hat in dieser Beziehung keinen erheblichen Einfluss, so dass das Gesetz mit nahezu gleicher Annäherung über alle Ester von gleicher Radikalstruktur sich erstreckt. Normale und Iso-Verbindungen verhalten sich aber unter einander verschieden.

Die weiteren Betrachtungen des Verfassers beziehen sich auf die Gestalt der Spannkraftskurven und der Interpolationsformeln, welche dieselben wiedergeben. Es möge in dieser Hinsicht noch hervorgehoben werden, dass die Kurven um so langsamer mit wachsender Temperatur ansteigen, je grösser das Molekulargewicht der Homologen ist. Aber auch bei gleichem Molekulargewicht, also bei isomeren Estern, sind die Kurven häufig sehr verschieden steil. Das Maximum der Steilheit zeigt sich bei den Essigsäureestern. Für weitere interessante Bemerkungen muss auf das Original verwiesen werden.

Horstmann.

Ueber die Aenderung der Dampfdichte einiger Ester mit Druck und Temperatur von Paul Schoop (*Ann. Phys. u. Chem.* XII, 550). Auszug aus des Verfassers *Inauguraldissertation, Tübingen*, 1880. Die Beobachtungen erstreckten sich über Benzol, Ameisensäure-, Methyl,- Aethyl,- Propyl, Essigsäure-Methyl,- Aethyl- und Propionsäure-Methyl. Der benutzte Apparat, der sich gut bewährt hat, wird sammt seiner Handhabung ausführlich beschrieben. Die erhaltenen Zahlenresultate bestätigen zunächst die Bemerkung Cahours (*Compt. rend.* **56**, 900), dass das abnorme Verhalten der Fettsäuren verschwindet, sobald an Stelle des Hydroxylwasserstoffs ein Alkoholradikal tritt. Die gefundenen Dampfdichten sind in keinem Falle erheblich grösser als die normalen. Mehrfach ergaben sich dieselben sogar kleiner. Verfasser

erklärt letzteren Umstand theils durch Spuren von Feuchtigkeit, die trotz der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid zurückgeblieben sein könnten, theils dadurch, dass die benutzten Maasseinheiten mit den Normalmaassen vielleicht nicht ganz genau übereinstimmten, wie die Berechnung der Versuche voraussetzt. Er legt daher seinen Zahlen nur mehr relative Richtigkeit bei und wagt z. B. nicht zu entscheiden, ob das etwas verschiedenartige Verhalten der Dichten isomerer Ester gegen Druck und Temperatur, welches seine Zahlen zeigen, in der Natur der Substanzen oder in störenden Umständen seinen Grund hat.

Die Veränderlichkeit der Dampfdichten mit Druck und Temperatur wird gut durch die von Herwig (*Pogg. Ann.* 137, 19, 592) aufgestellte Beziehung wiedergegeben. Nur zeigt sich die darin vorkommende für alle Dämpfe gleich grosse Constante etwas von der Temperatur abhängig, was Herwig selbst bereits vermuthete.

Schliesslich berührt Verfasser die Frage, welches die Ursache der abnormen Dampfdichte in der Nähe des Siedepunktes sei und er glaubt, seine Beobachtungen sprächen für die Ansicht, dass die Dämpfe dissociationsfähige Doppelmoleküle enthalten, deren Zahl mit steigender Temperatur abnimmt. Horstmann.

Versuch einer Anwendung des Carnot'schen Princips auf die elektrochemischen Wirkungen von G. Chaperon (*Compt. rend.* 92, 786). Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Säule muss bekanntlich nach dem Gesetze der Erhaltung der Energie proportial sein der Energiedifferenz der in der Säule vor sich gehenden chemischen Processe. Man berechnet diese Energiedifferenz gewöhnlich aus den Bildungswärmen der betheiligten Verbindungen. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass diese Verbindungen unter den gegebenen Umständen nicht dissociationsfähig sind. Findet aber Dissociation statt, so kann offenbar nicht die ganze Energiedifferenz des chemischen Processes an der Erregung des elektrischen Stromes theilnehmen. Die elektromotorische Kraft wird in solchem Falle durch das Carnot'sche Princip (den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie) bestimmt, welches ja auch die Dissociationserscheinungen beherrscht. Der Verfasser zeigt an einem lehrreichen Beispiele, wie man das Carnot'sche Princip anwenden kann, und hebt hervor dass manche Anomalien, die sich auf dem Gebiete noch zeigen, durch die angestellten Betrachtungen vielleicht beseitigt werden können. Horstmann.

Ueber die Chlorüre, Bromüre und Jodüre des Schwefels von J. Ogier (*Compt. rend.* 92, 922). Verfasser findet $(S_2, Cl_2) = 8.8$ Cal.; $(S_2, Br_2) + 1.0$; $(S_2, J_2) + 0.0$; wenn man die Componenten und die Verbindungen in dem Zustand nimmt, in welchem

sie sich bei gewöhnlicher Temperatur befinden. Für den Chlorschwefel wurde die specifische Wärme und die Dampfwärme gemessen, um die Bildungswärme auf den Gaszustand reduciren zu können. Bezogen auf $S_2Cl_2 = 135$ beträgt die erstere (zwischen 12 und 70°) 0.00297, und die letztere 6.665 Cal. — Beim Auflösen von Chlor in Chlorschwefel werden 2.9 Cal. für ein Cl frei; mehr als ¼ Chlor löste sich jedoch nicht, weil die höheren Chlorstufen des Schwefels im Dissociationszustand sich befinden (vgl. A. Michaelis, *diese Berichte* V, 923; VI, 924). Bei Bromschwefel ist die Affinität gegen Brom noch geringer.

Horstmann.

Untersuchungen über die basischen Salze und über den Atakamit von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 365; vgl. auch *Compt. rend.* 91, 454). Der Strom der Arbeiten Berthelot's, der aus ewig sprudelnder Quelle in den *Comptes rendus* entspringt, wird stets nach einiger Zeit in dem *Bulletin* oder in den *Annales de chimie et physique* noch einmal zugänglich, ehe er in den Ocean des *Essai de mécanique chimique* und seiner *Supplemente* weiter rauscht. Dieser Umstand möge benutzt werden, um die Berichterstattung über die vorliegende und einige andere Mittheilungen des Verfassers nachzuholen, die zwar im vergangenen Jahre schon zum ersten Mal publicirt, aber in diesen Berichten noch nicht erwähnt sind. — Der Atakamit, ein Kupferoxychlorid von der Zusammensetzung $Cu_4O_3Cl_2 + 4H_2O$, welches in der Natur vorkommt und auf verschiedenen Wegen künstlich dargestellt werden kann, entwickelt bei der Zersetzung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure + 16.5 Cal. und beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge, wobei Kupferoxydhydrat gebildet wird, + 0.17 Cal. Aus beiden Zahlen berechnet sich mit Hülfe bekannter Daten übereinstimmend: $(3CuO, CuCl_2, H_2O) = +$ 11.5 Cal. Die durch Erhitzen entwässerte Verbindung, $Cu_4O_3Cl_2$, entwickelt beim Auflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure + 27.4 Cal., woraus folgt: $(3CuO, CuCl_2) = +$ 0.6 Cal. Hr. Berthelot schliesst aus diesen Zahlen, dass das trockene Oxychlorid sehr wenig sich von einem Gemenge von CuO und $CuCl_2$ unterscheiden könne, und dass die bemerkenswerthe Beständigkeit des Atakamit wesentlich durch den Energieverlust bei der Bindung des Wassers bedingt sei. Das Wasser bilde, mit andern Worten, hauptsächlich das Band, welches die complicirte Verbindung des Oxychlorids zusammen halte. Die hohe Bildungswärme des Atakamits erkläre überdies die häufige Entstehung desselben, wie für einige Fälle eingehender besprochen wird.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Schwefels von Berthelot (*Ann. chim. phys.* [5] XXII, 422; vgl. *Compt. rend.* 90, 1449). Als Ausgangspunkt für die Bestimmung der Bildungswärme

aller Sauerstoffverbindungen des Schwefels dient die Verbrennungswärme dieses Elementes. Dieselbe ist von verschiedenen Forschern bestimmt worden, nicht immer in befriedigender Uebereinstimmung. Zuletzt fand J. Thomsen (*diese Berichte* XII, 959a) für rhombischen Schwefel (S = 32) + 71.08 Cal. und für monoklinen Schwefel + 71.72 Cal. Die erstere Zahl stimmt gut mit den Bestimmungen von Favre und Silbermann überein, welche für rhombischen Schwefel + 71.04 Cal. gefunden haben. Hrn. Berthelot's frühere Versuche hatten dagegen nur 69.10 Cal. ergeben (*diese Berichte* X, 897a). Derselbe hält auch jetzt noch eine solche niedrigere Zahl gegenüber den Thomsen'schen Bestimmungen für richtiger. Dass die Thomsen'sche Zahl noch beträchtliche Fehler enthalte, glaubt Hr. Berthelot daraus schliessen zu dürfen, dass der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen der rhombischen und des monoklinen Schwefels (0.64 Cal.) mit der von Mitscherlich (*Pogg. Ann.* 88, 328) direkt gemessenen Wärmeentwicklung beim Uebergang der einen in die andere Modification (0.07 Cal.) nicht übereinstimme. (Favre und Silbermann fanden für frisch geschmolzenen monoklinen Schwefel die Verbrennungswärme 72.42 Cal. mithin für die Energiedifferenz der beiden Modificationen 1.38 Cal., d. i. doppelt so viel als Thomsen.) Die Ursache, welche die Verbrennungswärme des Schwefels bei allen früheren Beobachtern zu hoch erscheinen lasse, sucht Hr. Berthelot darin, dass der Betrag des gebildeten Schwefeltrioxyds zu klein angenommen sei. Thomsen habe zwar, wie auch Favre und Silbermann, die Bildung von SO_3 neben SO_2 berücksichtigt und in Rechnung gezogen, allein er habe, wie Berthelot behauptet, ausser Acht gelassen, dass beträchtliche Mengen SO_3 als Dampf oder in Gestalt schwer condensirbarer Nebel den Apparat verlassen können. Berthelot hat versucht auf verschiedenen Wegen diese Fehlerquelle möglichst zu vermeiden und er findet jetzt, in naher Uebereinstimmung mit seinem früheren Werthe im Mittel 69.26 Cal. Zur Orientirung dürfte es nicht überflüssig sein, dazu folgendes zu erinnern: Thomsen hat (l. c.) die Menge des Schwefeltrioxydes bestimmt, welche sich in dem Verbrennungsraum und in der 1.8 m langen spiralförmig gewundenen Abkühlungsröhre absetzte; er hat ausserdem das entstandene Schwefeldioxyd gewogen und die Schwefelmenge in den beiden Verbrennungsprodukten mit der direkt bestimmten Gesammtmenge des verbrannten Schwefels verglichen. Bei vier Versuchen, bei welchen rund 10 g Schwefel verbrannten, fand sich diese ganze Menge bis auf ca. 0.1 pCt. in den Verbrennungsprodukten wieder. Nach Berthelot wäre nun die Verbrennungswärme von Thomsen um 1.82 Cal. zu hoch gefunden. Um aber diese Differenz hervorzubringen, hätten 5.6 pCt. des Schwefels in Trioxyd übergehen und der Wägung sich entziehen

müssen (oder noch mehr wenn es als Dampf entwichen wäre). Die von Berthelot vermuthete Fehlerquelle hat daher schwerlich den Unterschied zwischen seinen und Thomsen's Resultaten hervorgebracht.

Horstmann.

Ueber die Verdampfungswärme des Schwefeltrioxyds von Berthelot (*Ann. chim. phys.* [5] XXII, 429; vgl. *Compt. rend.* 90, 1510). Luft, die mit dem Dampf des Schwefeltrioxydes gesättigt war, wurde in das Wasser des Calorimeters geleitet und die Wärmeentwickelung gemessen, die auftretenden Nebel wurden aufgefangen, gewogen und analysirt, und eine entsprechende Correktion an den erhaltenen Zahlen angebracht. Es fand sich (SO_3 gasf., aq.) = 49.2 Cal. Da nach früheren Bestimmungen Berthelot's (SO_3 kryst., aq.) = 37.4, so folgt die Verdampfungswärme des krystallisirten Schwefeltrioxydes = 11.8 Cal.

Horstmann.

Ueber den Gleichgewichtszustand einer anfänglich homogenen Salzlösung, deren Theile auf verschiedene Temperaturen erhitzt sind, hinsichtlich ihrer Concentration von Ch. Soret (*Ann. chim. phys.* [5] XXII, 293; vgl. *Compt. rend.* 91, 289). Herr Soret hat schon früher (*Arch. sc. de Genève* 1879, [5] XI, 48) die interessante Beobachtung gemacht, dass die gleichförmige Concentration einer Salzlösung nicht bestehen bleibt, wenn man dieselbe ungleichmässig erwärmt. Er bringt jetzt neue Belege für diese Thatsache. Die Lösungen wurden in vertical stehende Glasröhren gefüllt, deren oberes Ende auf 80° erwärmt war, während das untere Ende 20° behielt. Nach 50—56 Tagen wurde der Inhalt so gut als möglich in drei Theile getrennt, die während des Versuchs verschiedene Temperatur hatten. Der kältere Theil zeigte dann immer, wie bei den früheren Versuchen, eine grössere Concentration, als der obere heisse Theil. Der Unterschied wächst mit der Concentration der ursprünglichen Lösung. Als Beispiel seien die Resultate zweier Versuche mit Chlorkalium angeführt. Es fanden sich folgende Gewichtsmengen des Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung:

im heissen Theil	im mittleren Theil	im kalten Theil
23.191	24.609	24.385
9.827	10.371	10.540.

Der Unterschied betrug also in beiden Fällen nahezu 7 pCt. der vorhandenen Salzmengen. — Die übrigen Versuche bezogen sich auf Kaliumnitrat, Chlornatrium, und Chlorlithium und, in einer Note nachträglich beigefügt, auf Kupfervitriol. Bei letzterem Salz fand sich die Concentrationsdifferenz am grössten von allen bisher untersuchten Salzen; sie betrug gegen 20 pCt., fünf mal so viel als für Chlornatriumlösung gleicher Concentration. Dieses Resultat unterstützt den Er-

klärungsversuch des Referenten (*Wiedemann's Ann. Beiblätter* III, 172), welcher die Erscheinung auf eine Dissociation wasserhaltiger Moleküle zurückführt. Denn von dem Kupfersulfat weiss man, dass seine Krystallwasserverbindung dissociationsfähig ist.

Horstmann.

Anorganische Chemie.

Die Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien von J. M. van Bemmelen (*Journ. f. prakt. Chem.* [2] **28**, 324—349 und 379—395). In einer früheren Arbeit (*diese Berichte* XI, 2228) hatte der Verfasser den Nachweis versucht, dass das Absorptionsvermögen der Ackererde und der Kieselsäure für Alkalien nicht physikalischen, sondern chemischen Wirkungen zuzuschreiben sei und sucht diesem Schlusse in vorliegender Arbeit eine breitere Basis zu geben. Bei den Versuchen wurde ein bestimmtes Gewicht des absorbirenden Oxydhydrates mit verschiedenen Volumen von Lösungen, deren genau ermittelter Gehalt nach Aequivalenten in Milligrammen angegeben ist, in Berührung gebracht und geschüttelt und sodann der Endzustand der Lösung untersucht. Kieselsäure (angewendet als trockenes, staubiges Pulver mit 4 Molekülen Hydratwasser, siehe van Bemmelen, *diese Berichte* XIII, 1466) bindet H_2SO_4, HCl, HNO_3, K_2SO_4, KCl und KNO_3 aus wässerigen Lösungen in einer Menge, die — innerhalb bestimmter Grenzen von Concentration bei gewöhnlicher Temperatur — annähernd proportional ist der Concentration der Lösung und der Menge Hydratwasser des Siliciumdioxydes. Verfasser weist nach, dass wirkliche Absorption von Säuren und Salzen stattgefunden habe und nicht etwa Hydratwasser aus der Kieselsäure in die Lösung übergegangen sei, denn Kieselsäure, welche bei 100° entwässert worden ($5\,SiO_2$, H_2O), nimmt aus Kaliumsulfatlösung auf. Bei anderen Oxydhydraten ist die Bindung der Säure- und Salzmoleküle aus wässeriger Lösung grösser, als dem Hydratwassergehalte und der Concentration der Lösung entspricht. Die Metazinnsäure ($SnO_2 . 2.3\,H_2O$) bindet die Säuren in grösserer Menge als die Salze, von diesen die Sulfate mehr als die Nitrate und Chlorüre; bei 100° getrocknete Metazinnsäure ($SnO_2 . 1.2\,H_2O$) hat schwächere Absorptionskraft. Verfasser untersucht, in wie weit dieses Bindungsvermögen der Metazinnsäure, welches von ihrem eigenen (Hydrat-)Zustande und von der Natur der gebundenen Substanz abhängt, durch die Stärke und Menge der Lösung (Schwefelsäure) beeinflusst wird, und stellt die gewonnenen Resultate in einer Curve dar. Ist der Endzustand der Lösung das Ergebniss des Ausgleiches der verschiedenen

Anziehungen (z. B. Zinndioxyd zu Wasser — Zinndioxydhydrat zu Schwefelsäure — Wasser zu Schwefelsäure) sowie der Anfangsstärke der Lösung, so ergeben sich folgende, durch die Versuche auch für die anderen Dioxyde bestätigten Schlüsse:

1) Bei Versuchen mit derselben Menge Metazinnsäure, aber mit verschiedenen Mengen Flüssigkeit von verschiedener Concentration, welche trotzdem dieselbe Menge gebundener Schwefelsäure ergeben, muss die Lösung denselben Endzustand haben. 2) Bei zunehmender Anfangsstärke der Lösung unter übrigens gleichen Umständen wird die gebundene Menge Säure in viel geringerem Maasse zunehmen als die Stärke der Lösung. 3) Es kann ferner, sobald ein Endzustand bei einem Versuche erreicht ist, das Gleichgewicht nicht gestört werden, wenn die Menge der Flüssigkeit, jedoch von derselben Endstärke, vergrössert wird. 4) Bei zunehmender Menge Flüssigkeit von gleicher Stärke im Anfangszustande muss mehr Säure gebunden werden; es lässt sich aber erkennen, dass die Menge gebundener Säure durch Anwendung von grösserem Volum Lösung verhältnissmässig wenig wächst. — Metazinnsäure wird selbst mit einem Uebermasse concentrirter Schwefelsäure nur eine in Dissociation begriffene Verbindung geben; eine vom Verfasser dargestellte Substanz, nahezu $1SnO_2 . 2SO_3 . 3H_2O$, war äusserst hygroskopisch und wurde von dem angezogenen Wasser theilweise zersetzt.

Mangandioxydhydrat. Die rothe Modification bindet Schwefelsäure stärker als die schwarze (*diese Berichte* XIII, 1467); beide nehmen nicht nur Alkalisalze aus den Lösungen auf, sondern zersetzen auch eine gewisse Menge Salz, indem sie Alkali binden und die Säure frei geben. Mit grösserer Verdünnung wird die Zersetzung des Alkalisalzes beträchtlicher (100 Moleküle rothes Mangandioxydhydrat absorbirten aus 40 ccm Lösung mit 20 Aequivalenten KCl 3 Aequivalente KCl = 15 pCt. und 0,5 Aequivalent K_2O = 1 pCt.; aus 400 ccm Lösung mit 80 Aequivalenten KCl 0.9 KCl = 1 pCt. und 3.58 Aequivalente K_2O 4.4 pCt.). Daher erklärt sich die von Gorgeu beobachtete saure Reaktion des Mangandioxydhydrates. — Bereits aus sehr schwachen Kalilösungen nimmt Mangandioxydhydrat Kali auf, doch auch bei sehr starken Lösungen (1 ccm Lösung enthielt 0.830 g KHO) wurde die Verbindung $MnO_2 . KOH . xH_2O$ noch nicht erreicht. Die Menge gebundenen Kalis hängt wieder von der Concentration der Lösung ab. Dadurch erklärt sich, dass viele Chemiker bei der Bereitung von Mangandioxydhydrat keine constanten Zahlen für die Verbindung erhalten konnten, sie hatten Dissociationsproducte in Händen und zerlegten dieselben noch weiter durch Auswaschen.

Kieselsäure fixirte kleine Mengen Kali fast ganz (1 Molekül KHO auf 20—2.8 Moleküle Kieselsäurehydrat), bei grösseren Mengen Kali ging Kieselsäure in Lösung (1KHO auf 1.34—1.24SO_3). Wird

zu 16 Molekülen Zinnsäure in 16 ccm Wasser etwas weniger als 1 Molekül KHO langsam gefügt, so wird fast alles Kali bis auf eine Spur gebunden und eine krystallinische Verbindung (mikroskopische Nadeln) gebildet. Grössere Mengen Kali (auf 100 Moleküle Zinnsäure 12 beziehendlich 13 Moleküle KHO in 100 beziehendlich 600 ccm Wasser) bringen Zinnsäure dauernd in Lösung. — Verfasser zeigt ferner, dass die in den beschriebenen Versuchen absorbirten Substanzen substituirt werden können. Schwefelsäure, welche durch Mangandioxydhydrat gebunden ist, kann durch Kaliumsulfat theilweise ersetzt und frei gemacht werden; ebenso wurde aus aus einer Kieselsäure, welche an Wasser kein Chloraluminium abgab, durch Chlorkalium Chloraluminium frei, und aus Metazinnsäurehydrat Schwefelsäure durch Salpetersäure verdrängt. Als solche Substitutionen betrachtet Verfasser die Absorptionserscheinungen bei den Silicaten der Ackererde. Die bekannte Thatsache, dass in feinster Vertheilung suspendirte Körper wie Titansäure, rothes Mangandioxydhydrat, Thon u. s. w. durch Zusatz von Säure oder eines Salzes sich zusammenballen und absetzen, erklärt der Verfasser durch Bindungen der beschriebenen Art, indem unter Theilnahme des in Lösung zugegebenen Körpers grössere Molekularaggregate entstehen. Die Lösung muss dabei eine bestimmte Concentration haben, sonst übt das Wasser eine zersetzende Wirkung, und führt die Substanz in den feinen molekularen Zustand zurück.

Am Schlusse der Abhandlung legt der Verfasser seine Anschauung von den beschriebenen Erscheinungen und den im Dissociationszustande begriffenenen Verbindungen dar. Schertel.

Die unter dem Namen „Zinngeschrei" bekannte Erscheinung von J. C. Douglas (*Chem. News* 48, 203). Diese Erscheinung wird der eigenthümlich krystallischen Struktur des Zinns zugeschrieben, welche in ähnlicher Weise bei anderen Metallen bisher nicht getroffen worden ist. Verfasser hat gefunden, dass gewalztes Zink, wenn es wenige Minuten bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt worden ist, beim Biegen ein ähnliches Geräusch, wenn auch schwächer, vernehmen lasse. Auch gegossenes Zink giebt denselben Ton von sich, wenn es mit einer Zange oder zwischen den Zähnen gepresst wird. Schertel.

Ueber Chrombromür und -jodür und über oxalsaures Chromoxydul von H. Moissan (*Compt. rend.* 92, 1052). Verfasser hat das Chrombromür nach den verschiedenen, schon beim Chlorür angewendeten Methoden dargestellt: 1) durch Reduction des Sesquibromids mit Wasserstoff. (Das Sesquibromid selbst wurde durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf im Stickstoff zum Glühen erhitztes Chrommetall in langen, tief gefärbten, sehr glänzenden, glimmerartigen Blättchen gewonnen.); 2) durch Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf Chrommetall bei hoher Temperatur; 3) Durch Leiten von Bromdampf über rothglühendes überschüssiges Chromme-

tall. Das Chrombromür ist ein weisser, beim Schmelzen gelbbraun werdender Körper, der styptisch schmeckt wie die Eisenverbindungen und im Wasser mit blauer Farbe sich löst. An trockener Luft verändert es sich nicht, aber bei Anwesenheit der geringsten Menge Feuchtigkeit oxydirt es sich mit grösster Energie. Wie das Chromchlorür bewirkt auch das Bromür schon in sehr kleiner Quantität, dass das Chromchlorid, -bromid und -jodid sich mit grösster Leichtigkeit in Wasser lösen. (Verfasser erwähnt, dass das wasserfreie Chromchlorid übrigens für sich allein in Lösung gebracht werden kann, wenn man es mit Wasser auf 180° erhitzt.) Das Chromjodür, wie das Bromür dargestellt, ist grau und mit blauer Farbe in Wasser löslich. Es verhält sich ganz wie das Bromür.

Das oxalsaure Chromoxydul wird erhalten, wenn man das essigsaure Oxydulsalz mit einer zur Lösung eben hinreichenden Menge Oxalsäure im Kohlensäurestrom in Wasser löst und die Lösung 10 bis 15 Minuten kocht. Es scheidet sich als grünliches Krystallpulver aus, welches im Kohlensäurestrom filtrirt, gewaschen und getrocknet an der Luft beständig ist. Unter 6° ist es auch in feuchtem Zustande ziemlich beständig, so dass es alsdann an der Luft getrocknet werden kann. Mit Schwefelwasserstoff erhitzt liefert es Chromsulfür als schwarzes Pulver, im Chlorstrom zur Dunkelrothgluth erhitzt geht es in Chromchlorid über, im Wasserstoffstrom auf 440° erhitzt giebt es Chromsesquioxyd und ebenso beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr. Es verhält sich also in dieser Beziehung anders als oxalsaures Eisenoxydul. Pinner.

Organische Chemie.

Neue Phenetolderivate von E. Hallock (*Americ. chem. Journ.* 1881, 20. S. *diese Berichte* XIV, 36). Schotten.

Ueber die Wirkung der Salzsäure auf Aethylenalkohol von C. Schorlemmer (*Chem. soc.* 1881, I, 143). Um Glycol in Aethylenchlorid überzuführen hat man nicht nöthig, das Phosphorpentachlorid in Anwendung zu bringen; die Reaktion vollzieht sich vielmehr schon, wenn Glycol mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100° erwärmt wird. Schotten.

Ueber Furfurol und einige seiner Derivate: Brenzschleimsäure und Mucobromsäure von H. Hill (*Americ. chem. Journ.* 1881, 33). Die in dem vorliegenden Heft noch nicht abgeschlossene Mittheilung ist eine Zusammenfassung der im Einzelnen bereits in diesen Berichten veröffentlichten Resultate. (Vergl. *diese Berichte* XI, 289, 1671. XII, 655, 658. XIII, 734.) Schotten.

Ueber die Oxydation von Essigsäure-Borneoläther von Hugo Schrötter (*Monatsh. f. Chem.* 2, 224). Erhitzt man Borneolacetat, welches neben Camphen $C_{10}H_{16}$ beim Erwärmen von Borneol mit Acetylchlorid entsteht, in eisessigsaurer Lösung mit 4 Molekülen Chromsäure (bei Anwendung der halben und der doppelten Menge Chromsäure konnten keine fassbaren Produkte erhalten werden), so bildet sich unter Kohlensäureentwickelung ein Oxydationsprodukt, $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{18}O_2 . C_2H_3O$. [Oxyisocampheracetat.] Man giesst das Reaktionsprodukt in viel Wasser, wobei sich ein Oel abscheidet, schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, dann mit Wasser und destillirt dieselbe nach Verjagung des Aethers ab. Bei 200—215° geht dabei Campher (ca. 12 pCt.), bei 218—225° unverändertes Borneolacetat (ca. 50 pCt.), endlich bei 260—275° die neue Verbindung (ca. 12 Proc.) über. Die letzte Fraktion erstarrt nach einiger Zeit und bildet nach dem Abpressen eine bei 69° schmelzende, fruchtähnlich riechende Masse, die bei 273.5° (corr.) siedet, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und durch Kochen mit Kalilauge verseift wird. Als Verseifungsprodukt wird eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten, die nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Aether ausgeschüttelt als gelbe, krystallinische, schwach vanilleartig riechende Masse zurückbleibt, leicht sublimirbar ist, bei 248—249° unter theilweiser Zersetzung schmilzt, schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist, durch Phosphorpentachlorid in ein Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$ (wahrscheinlich durch Zersetzung von $C_{10}H_{15}Cl_3$ entstanden) übergeführt und durch Salpetersäure zu Camphansäure (Oxycamphersäureanhydrid) $C_{10}H_{14}O_4$ oxydirt wird. Der Oxyisocampher vermag nur ein Monacetylderivat zu liefern. Pinner.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Essigsäureanhydrid von Franchimont (*Compt. rend.* 92, 1054). Verfasser hat gefunden, dass beim Vermischen von Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid starke Erhitzung eintritt und dass dabei Sulfoessigsäure entsteht, deren Baryum- und Silbersalz er untersucht hat. Pinner.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pyrogallussäureäther von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. f. Chem.* 2, 212). Um den früher beschriebenen, durch salpetrige Säure aus Resorcinäthern erhaltenen Farbstoffen analoge Verbindungen zu gewinnen, haben Verfasser salpetrige Säure auf Pyrogallussäureäther einwirken lassen, dabei aber nur Nitroderivate, keine stickstoffhaltigen Farbstoffe erhalten. Die drei Pyrogallussäureäther haben die Verfasser, abweichend von dem Verfahren von Hofmann (*diese Berichte* XI, 797), nach folgender Methode dargestellt: Das durch Erhitzen von Pyrogallol mit äthylschwefelsaurem Kali erhaltene und mit Schwefelsäure angesäuerte Produkt wurde mit Aether ausgeschüttelt

und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf abgetrieben. Hierbei geht aller Triäthyläther, viel Diäthyläther und sehr wenig Monäthyläther über. Das Destillat wird wieder mit Aether ausgeschüttelt. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich aus dem Rückstand der ätherischen Lösung Krystalle von Mono- und Diäthyläther ab, die abfiltrirt werden, während aus der Mutterlauge durch Kalilauge der Triäthyläther in reinem Zustande gewonnen wird. Der nach dem Abtreiben des Triäthyläthers hinterbleibende Rückstand wird ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verjagt, die harzige Masse mit Benzol ausgekocht, wobei eine pechähnliche Masse zurückbleibt, aus der durch Destillation noch beträchtliche Mengen von Aether gewonnen werden können. Das so gewonnene Gemenge von Mono- und Diäthyläther wird durch die verschiedene Löslichkeit in Benzol und verdünntem Alkohol in der Kälte (der Diäthyläther ist sehr leicht in Benzol, schwer in verdünntem Alkohol löslich, der Monäthyläther verhält sich umgekehrt) von einander getrennt. Aus dem Monäthyläther wurde durch salpetrige Säure (Weselsky's Reagens) ein mit Wasser nicht flüchtiges Nitroprodukt erhalten, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Hilfe von Thierkohle gereinigt die Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)(OH)_2OC_2H_5 + H_2O$ besitzt, gelbe goldglänzende Blättchen oder Nadeln bildet, schon über Schwefelsäure das Krystallwasser verliert und rehbraun wird und dann bei 139° schmilzt. Bei vorsichtigem Erhitzen ist die Verbindung destillirbar und in Alkalien löst sie sich mit rother Farbe auf. — Der Pyrogalloldiäthyläther liefert in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt lange, biegsame, dunkle Nadeln und einen Körper $C_{20}H_{25}NO_9$, welcher eine Salpetersäureverbindung von Aethylcedriret ist und durch Wasser in diese beiden Componenten zerfällt, ferner einen destillirbaren Moninitropyrogalloldiäthyläther, $C_6H_2NO_2.OH(OC_2H_5)_2$, der in fast weissen, in Alkalien mit gelber Farbe löslichen, bei 123° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der Triäthyläther liefert beim Nitriren mit Salpetersäure in eisessigsaurer Lösung ein aus Alkohol in gelben, bei 75° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Dinitroprodukt, $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$, mit concentrirter Salpetersäure aber nur in geringer Menge ein Trinitroprodukt, $C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_3$, das aus Weingeist in gelben, bei 93° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Pinner.

Ueber eine neue Azobenzoldisulfosäure von J. V. Janovsky (*Monatsh. f. Chem.* 2, 219). Durch Erhitzen von Azobenzol mit 6 Th. Pyroschwefelsäure auf 135° erhielt Verfasser die von Griess beschriebene Azobenzolmonosulfosäure neben kleinen Mengen einer zweiten Säure, die in grösserer Menge beim Erhitzen auf 150° und bei Anwendung krystallisirter Pyroschwefelsäure entsteht, nach dem Auskrystallisiren der Monosulfosäure aus der mit 2—3 Vol. Wasser

verdünnten Masse in der Mutterlauge bleibt und beim Stehen der Lösung im Vacuum in rhombischen Nadelbüscheln sich abscheidet. Diese zweite Säure ist eine Azobenzoldisulfosäure, $C_{12}H_8N_2.(SO_3H)_2 + 2H_2O$. Im Vacuum verliert sie $1H_2O$. Ihre Salze sind charakteristisch. Ihr Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_2S_2O_6K_2 + 3H_2O$, fällt auf Zusatz von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat zu der nicht zu verdünnten Säurelösung als Krystallpulver nieder und krystallisirt aus heissem Wasser in orangefarbenen, stark glänzenden Büscheln; das Silbersalz ist ein orangerother, in kochendem Wasser löslicher Niederschlag; das Baryumsalz ist ein orangefarbenes, auch in kochendem Wasser schwer lösliches Krystallpulver; das Kalksalz und das Bleisalz sind leichter löslich. Verfasser glaubt, dass bei dieser Säure die beiden Sulfogruppen in einem Benzolkern sich befinden. Erhitzt man Azobenzol mit Pyroschwefelsäure auf 210°, so tritt plötzlich Aufwallen unter theilweiser Verkohlung ein, die Temperatur steigt auf 235° und beim Auskochen der Masse mit Wasser erhält man stark glänzende, wasserhelle monosymmetrische Krystalle, die ihrem Schwefelgehalt nach eine Sulfisäure zu sein scheinen. Pinner.

Ueber Phtalimid von M. Kuhara (*Americ. chem. Journ.* 1881, 26). Durch successives Behandeln von Phtalylchlorid mit Ammoniak und mit Salzsäure hat der Verfasser einen Körper erhalten, der nach zwei Stickstoffbestimmungen die Formel des Phtalimids besass, aber wesentlich andere Eigenschaften. Der Körper, den der Verfasser bei wiederholten Versuchen nie wieder gewinnen konnte, erschien aus Alkohol umkrystallisirt in rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 192°; er löste sich schon in kaltem Wasser und Alkohol.

Schotten.

Ueber substituirte Benzaldehyde von F. White (*Americ. chem. Journ.* 1881, 30). Die von Jackson und dem Verfasser dargestellten und auch in *diesen Berichten* beschriebenen halogensubstituirten Benzylverbindungen wurden nach der Methode von Lauth und Grimaux (*Ann. Chem.* 143, 80) durch mehrtägiges Kochen mit einer 14procentigen Bleinitratlösung in die betreffenden Aldehyde übergeführt. Um Oxydation zu vermeiden wurde stets in einer Kohlensäureatmosphäre operirt. Der aus Parachlorbenzylbromid dargestellte Parachlorbenzaldehyd bildet lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 47°. Parabrom- und Parajodbenzaldehyd schmelzen bei 57° resp. 73°. Metabrom- und Orthobrombenzaldehyd sind farblose Oele.

Schotten.

Ueber Naphtalindisulfosäure von H. Armstrong und N. C. Graham (*Chem. soc.* 1881, I, 133). Bei der Behandlung von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen nicht nur die zwei von Ebert und Merz (*diese Berichte* X, 592) beschriebenen Disulfosäuren, sondern

drei isomere, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Calciumsalze von einander trennen lassen. Diejenige Disulfosäure, welche von dem Calciumsalz von mittlerer Löslichkeit herrührt, liefert mit Kali geschmolzen das Dihydrooxynaphtalin von Darmstädter und Wichelhaus (*Ann. Chem.* 152, 306). Die Disulfosäure aus dem löslichsten Calciumsalz liefert ein neues Dihydrooxynaphtalin, welches aus Wasser in langen, feinen Nadeln krystallisirt, die bei 158° schmelzen. Es ist in Wasser weniger löslich, wie das von Darmstädter und Wichelhaus und giebt nicht die für das letztere von Griess angegebene Reaktion, wonach eine alkalische Lösung desselben durch eine Spur von Orthodiazophenolsulfonat schön roth gefärbt wird. Die dritte Disulfosäure, aus dem am wenigsten löslichen Calciumsalz stammend, geht beim Schmelzen mit Kali in β-Naphtolsulfosäure über, letztere identisch mit der Säure, welche man nach Schaeffer (*diese Berichte* II, 90) aus β-Naphtol und Schwefelsäure gewinnt. Die Identität wurde zumal an den Bromderivaten festgestellt. Das einfach gebromte Kaliumsalz wird leicht gewonnen, wenn man zu einer kalten gesättigten Lösung von naphtolsulfosaurem Kali die berechnete Menge Brom tropfen lässt und den Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei Anwendung der doppelten Menge Brom erhält man ein zweifach substituirtes Produkt; lässt man die vierfache Menge Brom auf eine Lösung des Salzes in Eisessig wirken, so erhält man ein in dunkelgelben Blättern krystallisirendes Salz, welches die Autoren für bromoxylnaphtachinonsulfosaures Kali, $C_{10}H_4O_2(OBr)SO_3K$, halten. Mit Chlor wird das analoge Chlorderivat erhalten. Wird das β-naphtolsulfosaure Kali neuerdings und mit Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln mit Kali geschmolzen, so resultiren zwei verschieden krystallisirende Produkte, mit deren Untersuchung die Autoren noch beschäftigt sind. Schotten.

Ueber Dichinolylin von F. R. Japp und C. C. Graham (*Chem. soc.* 1881, I, 174). Wird Chinolin mit dem gleichen Volum Benzoylchlorid sechs Stunden lang auf 240—250° erhitzt, so resultirt eine krystallinische Masse. Dieselbe wird mit starker Salzsäure ausgekocht, die salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um Benzoësäure und harzige Verunreinigungen zu entfernen, und nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum mit Natronlauge versetzt. Es scheidet sich dann eine starre Base aus, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von anhaftendem Chinolin befreit wird. So gereinigt erscheint sie in seideglänzenden Blättchen, die bei 191° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Sie löst sich in heissem Alkohol, in Chloroform und in kochendem Benzol, wenig in Aether, fast garnicht in kaltem Alkohol. Aus einer Lösung in starker Säure wird sie durch Wasser ausgefällt. Die Base, die den Namen Dichinolylin erhält, hat die Zusammensetzung: $C_{18}H_{12}N_2$; mit

Platinchlorid verbindet sie sich in stark saurer Lösung zu einem schwer löslichen Doppelsalz von der Formel $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Ueber den Verlauf der Reaktion, in welcher zwei Moleküle Chinolin unter Abgabe von je einem Atom Wasserstoff zu der neuen Base zusammentreten, hoffen die Verfasser nach fortgesetzter Untersuchung Rechenschaft geben zu können. Eine ganz analoge Reaktion ist nach der Ansicht des Referenten die von A. W. Hofmann (*diese Berichte* XIII, 1229) mittels der Säurechloride bewirkte Condensation des Methenylamidophenylmercaptans. Schotten.

Untersuchungen zum Zweck der Synthese des Thymols von E. Paternó und F. Canzoneri (*Gazz. chim.* XI, 124—137). Indem als festgestellt erachtet wurde, dass Thymol und Cymol denselben Kohlenwasserstoff enthalten und Thymol und Carvacrol nur durch die relative Stellung der Hydroxyle von einander verschieden sind, wurden 2 Versuche gemacht, auf anderen als den bisher benutzten Wegen Oxycymol darzustellen, um so möglicherweise Thymol zu erhalten. Als Ausgangspunkte sollten Bromcymolsulfosäure und Cymidin dienen. — Um nicht, wie C. Colombo (*diese Berichte* XI, 1749), ein Gemenge von Bromcymolsulfosäuren zu erhalten, wurde zunächst Bromcymol unter Abkühlung am Rückflusskühler mit Sulfurylchlorhydrin in kleinen Portionen gemischt und endlich bei 100° digerirt. Auf Zusatz von Wasser schied das Reaktionsprodukt ein bald erstarrendes Oel ab, welches sich als Bromcymolsulfochlorid erwies, während Bromcymolsulfosäure in Lösung ging. Diese, als Barytsalz gereinigt, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, krystallisirt in feinen Nadeln oder auch in prismatischen Tafeln, ist löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Wasser, schmilzt im wasserfreien Zustande bei 130—132° und hat aus Wasser krystallisirt die Zusammensetzung $C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . Br . SO_3H + 3H_2O$. Das Kalisalz, das Barytsalz, $(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2 . Ba + 5H_2O$, das Bleisalz (mit $4H_2O$ Krystallwasser) und das Chlorid, $C_{10}H_{12} . Br . SO_2Cl$, (Schmelzp. 80—81°) wurden analysirt. Das Amid, $C_{10}H_{12}Br . SO_2 . NH_2$, schmilzt bei 191°. Durch Reduktion desselben wurde ein leider nicht ganz chlorfreies Amid von 112° Schmelzpunkt erhalten.

Zum Vergleich mit obiger Säure wurden zwei Versuche der Sulfosäuredarstellung aus Bromcymol mittels Schwefelsäure gemacht, deren einer, mit gleichen Theilen Bromcymol, rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, ein schwer trennbares Säuregemisch lieferte, aus welchem besonders die vorhin beschriebene Sulfosäure gewonnen wurde, deren Barytsalz 11.09 pCt. (das Bleisalz 8.34 pCt.) Krystallwasser enthält und eine Löslichkeit in Wasser von 1.35 : 100 besitzt. Der andere Versuch mit 400 g Bromcymol, 30 g gewöhnlicher und 300 g rauchender Schwefelsäure liess ein Gemenge von wesentlich

zwei Sulfosäuren entstehen, von denen eine rein dargestellt werden konnte. Ihr Barytsalz enthält 9 Moleküle Krystallwasser (18.35 pCt.) und löst sich im Verhältniss 0.67 : 100 in Wasser von 11°. Das Bleisalz enthält 4½ Moleküle Krystallwasser (9.29 pCt.).

Um behufs Umwandlung in Oxycymol Cymidin darzustellen, wurde das Nitrocymol mit Zinn und Salzsäure reducirt, ohne dass jedoch eine bessere Ausbeute als durch Destillation mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten worden wäre. Das Cymidin wurde bei Gegenwart von viel Wasser in schwefelsaures Diazocymol umgewandelt und letzteres durch Aufkochen zerlegt. Das gebildete Phenol, durch Dampfdestillation von harzartigen Massen getrennt, siedet grösstentheils zwischen 228—234°. Sein Nitrosoderivat schmilzt bei 152—153° (Schmelzpunkt des Nitrosocamphothymols), während Nitrosothymol bei 155—156° schmilzt. Die daraus gewonnene Nitroverbindung konnte in Folge Mangels an Material nicht krystallisirt erhalten werden. Alle Resultate scheinen darauf zu deuten, dass das aus Cymidin entstandene Phenol Camphophenol war. Mylius.

Vorläufige Notiz über einen neuen Pflanzenfarbstoff von S. P. Sadtler und W. L. Rowland (*Americ. Chem. Journ.* 1881, 22). Das von der Westküste von Afrika stammende Beth-a-barrahols ist schwer, sehr hart, zäh, und einer grossen Politur fähig; die Farbe gleicht der des gewöhnlichen Wallnussbaumholzes, der Querschnitt dem des Fernambuc- und Sappanholzes. Bei genauer Prüfung sieht man, dass die Zwischenräume der Fasern, ähnlich wie beim Rhabarber und beim Araroba- oder Goapulver, mit einem gelben krystallinischen Pulver angefüllt sind. In dieser Beziehung unterscheidet sich das Holz vom Blauholz und Rothholz. Der Farbstoff wurde aus den Raspelspähnen durch heisses Wasser extrahirt, dem etwas Soda zugesetzt war. Aus der filtrirten, tief weinrothen Lösung fällte Essigsäure einen flockigen Niederschlag, der, wiederum aus Weingeist umkrystallirt, in gelben Blättchen und Nadeln erschien. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, kaustischen und kohlensauren Alkalien und zwar mit rother Farbe, wenig löslich in heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Die Elementaranalyse des bei 125° getrockneten Farbstoffs führte zur Formel $C_{28}H_{29}O_5$, des bei 100° getrockneten zur Formel $C_{28}H_{29}O_5 + 3H_2O$. Natriumamalgam reducirt ihn leicht, Salpetersäure oxydirt ihn nur schwierig, in ammoniakalischer Lösung der Luft ausgesetzt oxydirt er sich nicht; mit Kali geschmolzen liefert er keine Pyrogallussäure. In diesen Punkten unterscheidet er sich, abgesehen von der Zusammensetzung, vom Hämatoxylin. Er hat dagegen in mancher Beziehung Aehnlichkeit mit dem Farbstoff des Rhabarbers und dem von Liebermann und Seidler (*diese Berichte* XI, 1603) aus dem Goapulver gewonnenen Chrysarobin.

Schotten.

Ueber das ätherische Oel von Licari Kanali oder Rose femelle von H. Morin (*Compt. rend.* 92, 998). Unter der Bezeichnung Essence de Linaloës, welche früher einem vom Citronenholz stammenden Produkt mexicanischen Ursprung gegeben war, wird jetzt aus der französischen Guyana ein ätherisches Oel importirt, mit welchem das *Licari kanali* oder das Holz von *Rose femelle*, der weissen Ceder von Cayenne, imprägnirt ist. Das Licariöl ist eine klare, schwach gefärbte Flüssigkeit, leichter als Wasser, von angenehmem, zugleich an Rosenöl und Citronenöl erinnerndem Geruch, mit russender Flamme brennbar, bei -20^0 nicht erstarrend. Es enthält eine kleine Menge Wasser aufgelöst, von welchem es nur durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium, oder durch langes Stehen über demselben befreit werden kann. Es siedet fast vollständig bei 198^0 (755 mm Bar.), hat das specifische Gewicht 0.868 bei 15^0, ist linksdrehend ($[\alpha]_D = -19^0$ bei 15^0) und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Es ist leicht löslich in Weingeist, Aether, Glycerin, wird durch Kaliumhydrat nicht verändert, von Brom und Jod, von Salpetersäure und Schwefelsäure lebhaft angegriffen und absorbirt Salzsäuregas, indem es eine schwere, campherartig riechende Flüssigkeit liefert. Durch geschmolzenes Chlorzink wird es unter starker Wärmeentwickelung in Wasser und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der eine dicke Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch ist, zersetzt.

Flauer.

Ueber die Acetylderivate der Cellulose von Franchimont (*Compt. rend.* 92, 1053). Beim Behandeln der Cellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure entstehen ausser dem vom Verfasser früher beschriebenen krystallinischen Körper noch zwei Verbindungen, von denen die eine ein weisses Pulver ist, das sich sehr wenig in kochendem Weingeist, ziemlich gut in kochendem Amylalkohol, leicht in Essigsäure, sehr leicht in Nitrobenzol löst und 49.2 pCt. Kohlenstoff, 5.4 pCt. Wasserstoff und 62.2—62.5 pCt. Essigsäure bei der Analyse ergab. Diese Verbindung schmilzt anscheinend unter Zersetzung bei 232^0 und liefert beim Kochen mit Barytwasser weisse Flocken, die unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung sind. — Die zweite Verbindung ist unlöslich in Amylalkohol. In kochender Essigsäure löst sie sich zu einer sehr dicken gelatinösen Flüssigkeit und wird auf Zusatz von Wasser als anfangs durchsichtige, dann weisse Gelatine gefällt. Ebenso löst sie sich in heissem Nitrobenzol und giebt damit auch in verdünnter Lösung beim Erkalten eine durchsichtige Gallerte. Sie enthält 50.1 pCt. Kohlenstoff, 5.69 pCt. Wasserstoff und 60.39 pCt. Essigsäure. Dieselbe Verbindung entsteht beim Behandeln von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink.

Flauer.

Ueber eine Verbindung von Jodoform mit Strychnin von Lextrait (*Compt. rend.* **92**, 1057). Sättigt man eine heisse concentrirte Jodoformlösung mit Strychnin, so scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung beider in langen prismatischen Nadeln aus, die aus 3 Molekülen Strychnin und 1 Molekül CHJ_3 bestehen, am Licht sich in ihre Bestandtheile zersetzt, sehr schwer in Alkohol (bei 15° löst 1 L 98 pCt. Alkohol 3.4 g), leicht in Aether und Chloroform sich löst und sehr schnell in dieser Lösung sich zersetzt. Schon bei 90° beginnt die Verbindung unter Gelbfärbung zu zerfallen, bei 130° wird sie schwarz und durch Kochen mit Wasser wird sie vollständig zerlegt.

Chinin scheint eine ähnliche Verbindung zu liefern, doch konnten nur amorphe Substanzen ohne constante Zusammensetzung gewonnen werden. Plugge.

Physiologische Chemie.

Bacillus Amylobacter (Clostridium butyricum) im Darminhalte von H. Nothnagel (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 19). Der Bacillus Amylobacter (van Tieghem) kommt sehr häufig in den Excrementen vor und kann ausser durch die mikroskopische Untersuchung durch die auf Jodzusatz in charakteristischer Weise eintretende Blaufärbung erkannt werden. Die genannte Bacterienform ist in den menschlichen Excrementen, wie es scheint, zuweilen mit Hefesporen verwechselt worden. Da nach Riesenfeld und Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* **3**, 148) Buttersäure im Darminhalt vorkommt, so liegt es nahe, die Buttersäuregährung mit demselben in Verbindung zu bringen. Baumann.

Ueber die Herkunft und klinische Bedeutung der sogen. Spermakrystalle von P. Fürbringer (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 19). Die von Böttcher entdeckten mit den sogen. Charcot'schen Krystallen identischen „Spermakrystalle", welche aus dem Phosphate einer neuen organischen Basis (Schreiner, *diese Berichte* XI, 2028) bestehen, stammen aus dem Prostatasecret. Im isolirten Absonderungsprodukte der lebenden Drüse entstehen die Krystalle erst nach Zusatz von Phosphorsäure, resp. Phosphaten. Der charakteristische Spermageruch ist dem Hodensecrete selbst nicht eigen, sondern wird durch den Gehalt des Prostatasaftes an Derivaten der Schreiner'schen Basis bewirkt; der Geruch verschwindet mit der vollkommenen Ueberführung dieser Körper in die phosphorsaure Verbindung. Baumann.

Ueber die Verschiedenheit der Hydratationsvorgänge bei der Peptonisation unter verschiedenen Bedingungen von A. Danilewsky (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 66—69 und 81—88). Die im allgemeinen noch wenig charakterisirten Substanzen, welche bei der Peptonisation des Eieralbumins durch Pepsin und Säure, durch Trypsin und Alkali, und durch Trypsin und Säure als Zwischenprodukte auftreten, bezeichnet Verfasser als Syntoprotalbumingruppe, Protalbumingruppe und Glukoprotalbumingruppe. Zu ihrer Darstellung werden die Verdauungsflüssigkeiten schwach angesäuert kurze Zeit auf 75 bis 80° erwärmt und neutralisirt; der Neutralisationsniederschlag wird mit kaltem 20—30procentigem Alkohol ausgewaschen. 50procentiger kochender Alkohol löst aus diesem Niederschlage die gesuchten Verbindungen auf, die beim Erkalten wieder in Flocken ausgeschieden werden. Die Unterschiede der Reaktionen der 3 genannten Körpergruppen sind in einer grösseren Tabelle zusammengestellt; dieselben beziehen sich auf den Aschegehalt, Reaktionen gegen Lakmus, mehr oder weniger reichliche Bildung von Schwefelblei beim Kochen mit Natronlauge und Bleioxyd, die Reaktion der alkoholischen Lösungen, die Farbe des Verdampfungsrückstandes der Substanzen mit Alkohol und einer Spur von Essigsäure und ähnliche Eigenschaften. — Lässt man die Uebergangsstufen durch weitere Hydratation mittelst Fermenten in ihnen entsprechende Peptone übergehen, so ergeben sich bei der Vergleichung dieser Produkte viel weniger scharfe Unterschiede als zwischen den ersteren. Verfasser kommt zu dem Schlusse, dass 1) die Hydratationsvorgänge der Peptonisation an verschiedenen Orten des Albuminmoleküls erfolgen können und dass 2) diese Stellen des Moleküls durch die Verhältnisse, in welchen die Fermente zu wirken genöthigt sind, bestimmt werden. Baumann.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf den Glykogengehalt der Froschmuskeln, vorläufige Mittheilung von J. Schiffer (*Centralbl. med. Wissensch.* 1880, 322). Der Glykogengehalt der Muskeln von Fröschen, welche in gleichmässiger Kellertemperatur überwinterten, zeigten einen erheblich erhöhten Glykogengehalt, wenn die Thiere für einige Zeit in eine Temperatur von 30—35° gebracht worden waren. Die Muskeln der unmittelbar aus dem Keller entnommenen Frösche ergaben in einem Falle einen Glykogengehalt von 0.77 pCt., während die Muskeln an anderen Thieren die 3 Stunden bei 35° gehalten worden waren 1.09 pCt. und von Thieren, die 24 Stunden lang einer Temperatur von 30—35° ausgesetzt waren, 1.33 pCt. Glykogen enthielten. Baumann.

Analytische Chemie.

Ueber ein besonderes Reagens zur Unterscheidung der Ptomaïne von den Pflanzenalkaloïden von P. Brouardel und E. Boutmy (*Compt. rend.* 92, 1056). Bekanntlich besitzen die Ptomaïne (die Cadaveralkaloïde) die grösste Aehnlichkeit mit den Pflanzenbasen, so dass sie bei der gewöhnlichen Untersuchung auf letztere zu Irrthümern Veranlassung geben können. Verfasser schlägt daher vor, das nach gewöhnlichen Methoden isolirte vermeintliche in Sulfat verwandelte Pflanzengift einer Vorprüfung zu unterwerfen durch Zusatz von etwas rothem Blutlaugensalz, welches durch die Ptomaïne sofort reducirt wird und dann mit Eisenchlorid Berliner Blau giebt. Von Pflanzenalkaloïden besitzt nur das Morphin die Fähigkeit, Ferricyankalium sofort zu Ferrocyankalium zu reduciren und das Veratrin reducirt nur Spuren von rothem Blutlaugensalz. Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium von H. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chemie* 20, 236). Veranlasst durch eine Arbeit von A. Ditte (*Compt. rend.* 85, 402) hat der Verfasser die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium genau untersucht und giebt folgende Resultate: 1 L Einfach-Schwefelammoniumlösung löst bei 60° 0.0706 g Cadmiumsalz, 1 L Ammoniumsulfhydratlösung löst bei 60° 0.0677 g Cadmiumsalz, 1 L Zweifach-Schwefelammoniumlösung löst bei 60° 0.0773 g Cadmiumsalz. Demnach ist die Löslichkeit desselben durchaus nicht so gross wie Ditte angiebt und jedenfalls zu gering, um die Genauigkeit der gebräuchlichen Trennungsmethoden zu beeinträchtigen. Will.

Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure von A. Herzfeld und G. Feuerlein (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 191). Entgegen der Ansicht von Grupe und Tollens, dass die Phosphate, welche sich in citronensaurem Ammoniak lösen, in citronensauren Kalk und phosphorsaures Ammoniak umgewandelt werden (*diese Berichte* XIII, 1267) glauben die Verfasser, dass sich das Phosphat als ein Doppelsalz von phosphorsaurem Calcium und citronensaurem Ammonium löse und stützen diese Ansicht durch eine Reihe von Beobachtungen, besonders dadurch, dass es ihnen gelungen ist durch Ammoniak ein Ammoniumcalciumphosphat auszufällen. Die Vorwürfe, welche Crispo (*Journ. d'Agricult. pratique, Août* 1880) der Petermann'schen Methode macht, werden für ungerechtfertigt erklärt, der Einfluss der Bildung des phosphorsauren Ammoniakkalksalzes auf die Resultate der Petermann'schen Methode geprüft und gefunden, dass der Kalkgehalt des Magnesianiederschlages in dem

Masse wächst als der Gehalt der Flüssigkeit an citronensaurem Ammoniak abnimmt, so dass sich derselbe durch einen Zusatz von citronensaurem Ammoniak wohl ganz vermeiden lassen würde, wenn nicht andrerseits durch diesen die Vollständigkeit der Magnesiafällung verhindert wird. Die Verfasser beschreiben ferner eine Methode welche der Fresenius-Neubauer-Luck'schen Differenzmethode ähnlich ist. Es wird dabei zunächst die Gesammtphosphorsäure, dann die in Ammoncitrat unlösliche Phosphorsäure bestimmt und aus der Differenz die sogen. assimilirbare Phosphorsäure erhalten. Wird von dieser letzteren die wasserlösliche abgezogen, so erhält man die zurückgegangene Phosphorsäure. Die Lösung wird bereitet, indem 300 g feste Citronensäure in einer Schale mit 400 ccm Wasser übergossen und mit 325 g käuflichen kohlensauren Ammoniaks versetzt werden. Die Flüssigkeit wird unter häufigem Umrühren eine Stunde stehen gelassen und zum spec. Gewicht 1.105 verdünnt. Von präcipitirten Phosphaten werden 2.0 g, von Superphosphaten 5.0, von Ammoniaksuperphosphaten 10 g verwandt. Die Substanz wird mit Ammoncitratlösung zerrieben, in ein 100 ccm Kölbchen gespült und eine Stunde bei 35—38° unter häufigem Schütteln digerirt. (Bei Superphosphaten muss zuerst die wasserlösliche Phosphorsäure ausgewaschen werden). Der Rückstand wird filtrirt und mit 150 ccm Ammoncitrat ausgewaschen. Wichtig ist die Anwendung von gutem Filtrirpapier um ein klares Filtrat zu erhalten und einer Saugröhre um die Operation zu beschleunigen. Das Auswaschen darf nicht über 2 Stunden in Anspruch nehmen, wenn man gute Resultate erhalten will. Wasser darf zum Auswaschen nicht verwendet werden. Das Filter wird verascht, das Ganze in Salpetersäure gelöst und 10 Minuten gekocht, in einen 100 ccm Kolben filtrirt mit KOH nahezu neutralisirt und zur Marke aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird in eine Flasche gegossen, welche 25 ccm essigsaures Natron (100 g essigsaures Natron, 100 ccm Essigsäure, 1000 ccm H_2O) enthält, mit derselben Flüssigkeit ausgespült und 2 mal 50 ccm dieses Gemenges werden mit Uranlösung titrirt. In 8 Stunden sind leicht 20 Bestimmungen der assimilirbaren Phosphorsäure in präcipitirten Phosphaten nach dieser Methode auszuführen. Die Resultate stimmen bis auf 0.2 pCt. mit den nach Petermann's Verfahren gewonnenen überein. Letzteres liefert etwas zu hohe Resultate weil der Magnesianiederschlag stets mit etwas Kalkdoppelsalz verunreinigt ist. Dieser Uebelstand lässt sich durch doppelte Fällung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia oder durch Titrirung der Phosphorsäure mittelst Uran vermeiden. Die Anwendung verschiedener Substanzmengen ist innerhalb der Grenzen von 1—2 g ohne Einfluss auf die Resultate (König, *diese Berichte* XIV, 277. S. a. *diese Berichte* XIV, 1042.)

VIII.

Die quantitative Bestimmung der Chloride im Harn von E. Salkowski (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 178). Verfasser empfiehlt die Volhard'sche Methode der Chlorbestimmung (*diese Berichte* XI, 145) zur Ermittelung des Chlorgehaltes im Harn; die Ausführung ist folgende: 10 ccm Harn werden in einem Messkölbchen von 100 ccm zunächst auf ungefähr 60 ccm verdünnt, mit 2 ccm reiner Salpetersäure (1.2 spec. Gew.) angesäuert, und mit 15 ccm einer titrirten Silberlösung (1 ccm = 0.010 g NaCl) versetzt; man schüttelt um, füllt bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf und filtrirt. 80 ccm des Filtrats werden mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydammoniak versetzt und darin der Silbergehalt durch Titriren mit Rhodanammoniumlösung bestimmt. Der Chlorgehalt des Harns berechnet sich aus der Differenz zwischen der vor dem Titriren zu dem Harn gesetzten Silbermenge und dem im Filtrate noch vorhandenen Silbergehalte. (Vergl. auch C. Arnold, *diese Berichte* XIV, 1217.)

Baumann.

Bestimmung des Phosphors im Stahl von J. O. Arnold (*Chem. News* 48, 147). Eine Vergleichung der beiden Methoden der Phosphorsäurebestimmung mit Molybdänsäure und mit Magnesiamischung hat folgende Resultate ergeben: Der Phosphor in einem Stahl kann aus der Lösung in Gegenwart der ganzen Menge des Eisens nicht vollständig mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt werden. Selbst wenn die grösste Menge des Eisens wie bei dem Magnesiaprocess entfernt wird, fällt doch nicht alle Phosphorsäure bei einer hinreichend niedrigen Temperatur, um das bestimmte molybdänsaure Salz zu bilden. Wenn die Lösung gekocht wird, fällt alle Phosphorsäure mit wechselnden Mengen freier Molybdänsäure und kann nach der Lösung in Ammoniak und Zusatz von Salmiak, mit Magnesiumsalz vollständig als $Am\,Mg\,PO_4$ gefällt werden. — Bei Anwendung der Magnesiamethode allein (s. d. Original) erhält man zu niedrige Resultate wahrscheinlich wegen der Löslichkeit des Ammoniummagnesiumphosphats in dem zugesetzten citronensauren Salz. Es ist nöthig sich bei den Phosphorbestimmungen im Stahl stets gut ausgewaschener Filter zu bedienen.

Will.

Ueber Ammoniakbestimmung bei Wasseranalysen von G. W. Watson (*Chem. News* 48, 137). Der Verfasser hat gefunden, dass durch Abfiltriren der in einem Wasser suspendirten Substanz auch die Menge des sogenannten freien Ammoniaks beträchtlich vermindert wird, was bei dem Filtriren eines ammoniakhaltigen Wassers, das keine suspendirten Stoffe enthielt, nicht der Fall war. Will.

Analysen einiger Geyser-Absätze von H. Leffmann (*Chem. News* 48, 124).

Ueber die Bestimmung von Fett in Milch von W. M. Hamlet (*Chem. News* 48, 170). Die verschiedenen für die Bestimmung des Fetts in der Milch vorgeschlagenen Methoden sind kurz mitgetheilt (s. Lehmann, *Liebig's Annal.* 189, 358; Soxhlet, *Dingl. pol. Journ.* 228, 461; Wanklin, *Milk Analysis* S. 20; Church, *Laboratory Guide* S. 219). Als das zweckmässigste Verfahren wird das folgende empfohlen: 10 ccm der Milch werden bei 15.5° C. genau abgemessen und in dünne Glasschalen (5.5 cm im Durchmesser, 12 mm tief), oder statt dessen in solche von Kupfer- oder Aluminiumblech gebracht und im Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand, welcher etwa in einer Stunde trocken ist, wird mit der Schale in einem Mörser zerstossen oder bei Anwendung von Metallschalen zerschnitten und die Stücke in eine unten durch einen Asbest- oder Glaswollepropf geschlossene Extraktionsröhre gebracht, welche mit einer kleinen Flasche von bekanntem Gewicht und oben mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Der Milchrückstand wird dann etwa 4 mal mit Aether erschöpft, der Aether vom Fett abdestillirt und die Flasche im Wasserbade bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Das Ausziehen mit Aether wird erleichtert, wenn der Rückstand vorher durch Behandeln mit etwas Alkohol oder Schütteln mit etwas Essigsäure körnig gemacht wird. Vorhergehendes Ausfällen des Caseïns mit Kupferacetat (nach Ritthausen) hatte keinen Einfluss auf die Resultate. Wichtig ist, dass die Milch stets bei derselben Temperatur gemessen wird. WIII.

Laboratoriums-Beobachtungen von F. Field (*Chem. News* 48, 180). Auf die rothe Farbe, welche bei der Lösung von Platinjodid in Jodkalium entsteht, (*d. Berichte* XIV, 693) haben Stärke, Rohr- und Traubenzucker, Gummi, Dextrin, Gelatine, Glycerin, salpetrige Säure Oxalsäure, Harnstoff und Harnsäure keine Einwirkung. Dagegen wird dieselbe mehr oder weniger schnell zerstört durch Harn, Eiweiss, Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Cyankalium, Sulfocyanide und Flüssigkeiten, in welchen Fleisch oder vegetabilische Substanzen gekocht worden sind. Vielleicht haben diese Beobachtungen für Wasseruntersuchungen eine Bedeutung, insofern die Beständigkeit der Farbe einer solchen Lösung (50 ccm einer Lösung von 1 Thl. Platinchlorid in 500.000 Theilen einer sehr verdünnten Jodkaliumlösung) nach Zusatz des gleichen Volums der zu prüfenden Flüssigkeit auf die Abwesenheit von Eiweiss u. s. w. schliessen lässt. WIII.

238. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Alfred Rangod Pechiney in Salindres. Fabrikation von Natriumbicarbonat (Engl. P. 2098 vom 24. Mai 1880). Die Erfindung bezieht sich auf die Darstellung von Ammoniak-Soda. — Der dazu benutzte Apparat besteht aus einem horizontal angeordneten eisernen Cylinder, der um seine lange Axe gedreht werden kann. In der Ebene der langen Axe liegt ein mit Löchern versehenes Diaphragma. Ausserdem wird der Cylinder in mehrere Abtheilungen getheilt durch Wände, welche den Erdflächen des Cylinders parallel stehen. In der Mitte dieser Wände ist je eine Oeffnung angebracht, so dass deren eine Hälfte auf der einen Seite, die andere auf der anderen Seite des Diaphragma sich befindet. Jede der Abtheilungen ist durch ein Mannloch in der Cylinderwand zugänglich gemacht. Die Zapfen, um welche der Cylinder sich dreht, sind hohl und gewähren den Gasen und Flüssigkeiten Zutritt und Abzug. Der eine Zapfen mit nur einer Durchbohrung lässt die ammoniakalische Kochsalzlösung in den Cylinder und dient zum Austritt der nicht absorbirten Gase. Der andere Zapfen hat zwei concentrisch angeordnete Durchbohrungen. Aus der inneren Röhre fliesst die Lösung, welche das Bicarbonat suspendirt enthält; sie giebt ferner dem reinen Kohlensäuregas Zutritt, welches von der Calcination des Bicarbonats herrührt. Durch die äussere concentrische Röhre tritt unreines Kohlensäuregas von einem Kalkofen oder einer anderen Quelle ein. Das innere Rohr mündet in der ersten Abtheilung des Cylinders. Das äussere Ringrohr theilt sich in zwei Röhren, von denen jede auf je einer Seite des Diaphragmas durch die drei ersten Abtheilungen geht, die unreine Kohlensäure also erst in die vierte Abtheilung leitet. Die innere Leitung durch den Zapfen ist ausserhalb des Cylinders gebogen und führt in einen Behälter, wo das Bicarbonat sich absetzt und in welchen reine Kohlensäure eintritt.

Der Absorptionscylinder macht nur in regelmässigen Intervallen halbe Umdrehungen. Zur Ausführung dieser Bewegung wendet der Erfinder einen hydraulischen Accumulator an, der mit zwei auf beiden Längsseiten des Absorptionsgefässes angeordneten verticalen hydraulischen Cylindern in Verbindung steht. An den Kolben dieser Cylinder ist je eine Kette befestigt, welche um je eine zu dem Absorptionsgefäss parallele Rolle und um dieses selbst gehen, so zwar, dass dieses gewissermaassen in der Kette hängt.

Die ammoniakalische Kochsalzlösung füllt nun den Apparat, indem sie durch die centralen Oeffnungen in den Wänden aus einer Abtheilung in die andere fliesst. Die Lösung fliesst continuirlich nach und

von der anderen Seite wird continuirlich Kohlensäure eingeleitet. Auf ihrem Wege trifft die Lösung einen Gasstrom, der immer reicher an Kohlensäure wird, in den letzten vier Compartiments reine Kohlensäure. Die Berührung zwischen Flüssigkit und Gas wird durch häufige Halbumdrehungen des Cylinders befördert. Dabei geht die Flüssigkeit immer von der einen durch das Diaphragma gebildeten Hälfte in die andere über. Um die Reactionswärme zu entfernen, wird der Cylinder durch darauf fliessendes Wasser gekühlt. Die Kohlensäure tritt unter beträchtlichem Druck ein. Die austretenden Gase können in Folge dessen noch Arbeit leisten und als Kühlmittel verwendet werden.

R. J. T., A. T. und H. L. Hawksley in Oldham. Formen von Kugeln oder Massen aus Salz (Engl. P. 3789 vom 18. Septbr. 1880). Das für die Sodafabrikation bestimmte Kochsalz wird mittelst einer Maschine mit ∩-förmigem Stempel in Form von Kugeln gebracht. Der untere Formtisch enthält halbkugelförmige Höhlungen. Diese Vertiefungen werden aus einem Speisetrichter gefüllt. Dann senkt sich der obere Formtheil mit den entsprechenden halbkugeligen Vertiefungen in hervorragenden Körpertheilen, die auf die Vorsprünge der unteren Form reichen. Die geformten Kugeln gelangen auf einer geneigten Ebene in den in die Reactionskammer ragenden Füllcylinder. Im Maasse, als dieser sich füllt und schwerer wird, senkt er sich auf den Boden der Kammer, bis eine dort befindliche Erhöhung einen Haken auslöst, welcher den unteren Boden des Cylinders öffnet, so dass der Inhalt ohne zu zerbrechen auf die Ofensohle gelangt.

W. Thompson in London. Fabrikation von Bleiweiss (Engl. P. 4056 vom 6. Octbr. 1880). Das Blei kommt in einen Raum, dessen Temperatur durch Dampfröhren auf 27 bis 50° erhalten wird. Am Boden der Kammer befinden sich Tröge mit verdünnter Essigsäure, am oberen Ende Röhren, durch welche Ströme von Luft und Kohlensäure eintreten, um die Reaction zu vollenden.

W. Nicholson in Sheffield. Gerbverfahren (Engl. P. 4123 vom 11. Octbr. 1880). Die Häute werden mit einer Lösung von Phosphorsäure behandelt, sodann auf beiden Seiten mit Seife, enthaart und weiter wie gewöhnlich bearbeitet. Schliesslich werden dieselben mit Thonerde-Mangan-Sulfat und darauf mit Salmiak behandelt. In dem Gerbebad befindet sich Ammoniumoxalat, Ameisensäure und andere Säuren.

B. Spiegel und Benj. Kräuterblüth in Beuthen. Mittel zur Verhütung der Kesselsteinbildung. (D. P. 13783 vom 21. Juli 1880.) Eine Sodalösung wird mit unterchlorigsaurem Calcium zersetzt, mit etwas Terpentinöl und einer Lösung von Natriumbicarbonat versetzt und filtrirt.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Wilh. Kayser in Ilmenau. Herstellung eines Materials zur Verhinderung der Kesselsteinbildung. (D. P. 14189 vom 26. Septbr. 1880.) Ein specifisch leichter Körper wie Korkholz wird gepulvert und dann mit Chlorbarium oder Soda, oder einem anderen Reagens imprägnirt, wie die Beschaffenheit des Speisewassers es verlangt. Die so präparirte Substanz durchsetzt das Wasser gleichmässig und setzt sich allmälig, nach der Bildung von Niederschlägen darauf, nieder.

Pasquale Alfieri in Neapel. Mittel gegen Kesselsteinbildung. (D. P. 14202 vom 19. Octbr. 1880.) Dasselbe besteht aus 250 Th. Bariumcarbonat, 325 Th. Ammoniumnitrat, 225 Th. Chlornatrium, 200 Th. Thierkohle.

Bodenheimer & Co. in Hamburg. Thermometer mit prismatischer Glashülle. (D. P. 13208 vom 6. Juni 1880.) An der Thermometerröhre sind zwei Flächen angeschliffen und hinter der Capillare ist ein Milchglas eingeschmolzen. Der Quecksilberfaden erscheint infolge der Prismenflächen dem Auge verbreitert. (Diese Erfindung ist schon früher von L. Peroni in London gemacht worden. Engl. P. 317, 1879; vgl. Bd. XII, S. 398.)

Hermann Kolbe in Hamburg. Quecksilberthermometer mit elektrischer Alarmvorrichtung und verstellbarem Contact. (D. P. 13166 vom 4. Juni 1880.) An dem Thermometer befindet sich eine feste und eine bewegliche Scala. Von zwei eingeschmolzenen Platindrähten ist der eine stets mit dem Quecksilber in Berührung, der andere an dem obersten Theilstrich der festen Scala angebracht. Soll nun bei einer Temperatur, welche unter der von diesem Theilstrich angegebenen liegt, bei 80° z. B., das elektrische Signal ertönen, so wird die verstellbare Scala so verschoben, dass ihr 80°-Strich mit dem obersten Theilstrich der festen Scala zusammenfällt. Der Quecksilberbehälter ist elastisch und lässt sich durch eine Schraube zusammendrücken. Infolgedessen kann das Ende des Quecksilberfadens soweit hinaufgeschoben werden, dass es auf der verschobenen Scala den Temperaturgrad anzeigt, den es vorher auf der festen markirt hatte. Wird dann die Temperatur von 80° erreicht, so wird der Contact hergestellt.

Michael Azapis und Panagiotis Azapis in Athen. Neuerungen an galvanischen Elementen. (P. 13349 vom 3. August 1880.) Die Neuerungen bestehen in der Verwendung von Quassia-Decoct und Lösungen schwefelsauren Chinins (etwa 0.216 g Chinin auf 36 g Wasser) als Ersatz der in den äusseren Gefässen der Bunsen'schen und Daniell'schen Elemente angewendeten Säuren oder angesäuerten Flüssigkeiten.

T. B. Lightfoot in Dartford. Kühlapparat (Engl. P. 4065 vom 6. Octbr. 1880). Es wird eine Lufteismaschine beschrieben. Die comprimirte und abgekühlte Luft wird erst so weit expandirt, dass ein grosser Theil ihrer Feuchtigkeit in flüssigem Zustande ausgeschieden wird. Dann erst wird dieselbe weiter expandirt.

Berichtigungen.

Jahrgang XIV, No. 9, S. 1148, Z. 8 v. o. lies: „schmolzen“ statt „schmelzen“.
- - - - - 1148, Z. 16 v. u. lies: „genommen“ statt „gewonnen“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Mai 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 13. Juni 1881.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Prof. Dr. N. Zuntz, Berlin;
Karl Leumann, Petit Quevilly près Rouen;
George S. Albright, Mariemont, Birmingham;
Spencer B. Newbury, Berlin;
Leo Elsbach, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Herbert C. Foote, Cleveland, Ohio,
Theodore Tonnelé, Ph. B., New-Castle,
Albert E. Hoppock, Hastings on Hudson;
(vorgeschlagen durch M. Benjamin und S. Gabriel);

A. Stöpel,
J. F. Mc. Gregory,
Göttingen, (vorgeschlagen durch P. Jannasch und C. Stünkel);

Hermann Stürke,
Friedrich Nafzger,
Polytechnik. in Stuttgart, (vorgeschl. durch C. Hell u. F. Gantter);

Burhard Raeber, Genf, (vorgeschl. durch C. Graebe und P. Lauterbach);

Emil Werner,
Adolf Staub,
Ernst v. Muralt,
Paul Ferko,
Frédéric Breithaupt,
Univers.-Laboratorium zu Genf, (vorgeschlagen durch C. Graebe und Amé Pictet);

Vales Aockerblum, Aachen (vorgeschlagen durch Stahlschmidt und H. Gerresheim).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Red. von M. Nevole. Jahrg. V, No. 5. (Vom Redacteur.)
66. Polytechnisches Notizblatt 1881. No. 9. (Von der Redaction).
874. Schulze, Ernst. Ueber Oxalbasen nebst einem Anhang, betreffend die Darstellung primärer Amine. Inaug.-Diss. Bonn 1881. (Verf.)
1175. Discussion on Steel Rails. (Vom Americ. Institute of Mining Engineers.)
1176. Gruber, Max. Liebig's Methode der Harnstofftitrirung und ihre Modificationen. Sep.-Abdr. (Verf.)
1177. Wieser, Heinrich. Ueber Pyroguajacin. Sep.-Abdr. (Verf.)
401. Liversidge, Archibald. Reports upon certain Museums for technology, science and art also upon scientific professional, and technical instruction and systems of evening classes in the Great Britain and Continent of Europe. Sydney 1880. (Verf.)
402. Comité international (des poids et mesures): Travaux du Bureau international des poids et mesures Tome I. Paris 1881. (Vom Comité.)

Von der Royal Society of New South Wales:

80. Annual Report of the Department of Mines, New South Wales, for the Year 1878, 1879 nebst Karten. Sydney.
81. Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales. Vol. XIII, 1879. Sydney.

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

Mittheilungen.

239. J. W. Brühl: Zur Benzolformel.

(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter obigem Titel hat Hr. Julius Thomsen in diesen Berichten XIII, 2166 eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er nachzuweisen versucht, dass sein aus der Verbrennungswärme des Benzols gezogener Schluss bezüglich der Constitution dieses Körpers mit denjenigen Resultaten in Einklang stehe, welche sich aus meinen Untersuchungen über die Molekularrefraktion ableiten lassen.

Ich bin durch äussere Umstände bis dahin verhindert gewesen, meine Ansicht in dieser Angelegenheit auszusprechen, ohne jedoch mit der von Hrn. Thomsen gegebenen Erklärung jemals einverstanden gewesen zu sein. Ich will nun im Folgenden die Gründe mittheilen, welche mich veranlassen, dieselbe als nicht zutreffend zu betrachten.

Die Argumentationen des genannten Forschers sind kurz gefasst folgende: Wenn ein Körper eine grössere Molekularrefraktion als die normale, aus den Elementen berechnete, zeigt, so deutet dieses auf

eine grössere Dichte, welche aus einer kräftigeren Bindung der Kohlenstoffatome entspringt. Durch Benutzung der 6 disponiblen Valenzen der Kohlenstoffatome des Benzols zu 3 einfachen Bindungen muss nun ebenso wie durch Entstehung von 3 doppelten Bindungen eine Verdichtung hervorgebracht werden und es erklärt sich demnach die um 6 Einheiten grössere Molekularrefraktion des Benzols ebenso leicht durch die Annahme von 9 einfachen wie von drei doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome dieses Körpers.

Es ist aus der angeführten Abhandlung nicht klar zu ersehen, ob unter Dichte stets die optische, oder ob auch das specifische Gewicht gemeint sei. Ich werde daher beide Fälle hier in Betracht ziehen und nachzuweisen versuchen, dass die obigen Schlussfolgerungen unter keinen Umständen haltbar sind.

Versteht Hr. Thomsen unter Dichte das specifische Gewicht, so sollte demnach von 2 isomeren Körpern verschiedener Molekularrefraktion derjenige die grössere Molekularrefraktion zeigen, welcher das grössere specifische Gewicht besitzt. Ich habe nun bereits in diesen Berichten (XIII, 1527) nachgewiesen, dass das specifische Gewicht ohne entscheidenden Einfluss auf die Molekularrefraktion ist. Nach den dort entwickelten Principien kann das specifische Gewicht eines Körpers, welcher doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthält, ebensowohl grösser, gleich, als auch kleiner sein, als das eines Isomeren, dem solche Bindungen fehlen, während die Molekularrefraktion des ersteren unter allen Umständen grösser sein wird.

Das Valeral und der Allyläthyläther sind z. B. zwei derartig isomere Körper, von der Formel $C_5H_{10}O$. Nach den schon früher publicirten Messungen ist die Dichte d_4^{20} des Valerals 0.7984 und seine Molekularrefraktion $P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right) = 40.66$. Die Molekularrefraktion des Allyläthyläthers ist grösser und wurde zu 42.20 beobachtet. Der Ansicht des Hrn. Thomsen entsprechend, müsste dieser Körper eine höhere Dichte als das Valeral besitzen. Das specifische Gewicht des Allyläthyläthers ist aber 0,7651, also viel kleiner als die des Valerals.

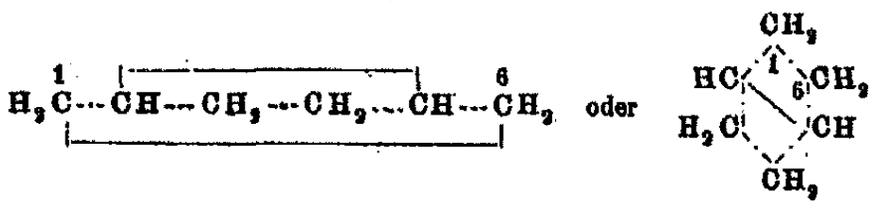
Das Acrolein und der Propargylalkohol sind ebenfalls isomer. Die Molekularrefraktion des ersteren ist 25.31, diejenige des anderen 24.01. Demnach sollte das Acrolein eine grössere Dichte als der Propargylalkohol besitzen. Das Gegentheil ist aber der Fall, indem das specifische Gewicht des Acroleïns 0.8410 und das des Propargylalkohols 0.9715 ist.

Diese Beispiele werden genügen, um nachzuweisen, dass die Ansicht des Hrn. Thomsen, die grössere Molekularrefraktion der Körper rühre von ihrer grösseren Dichte her, falls damit das specifische Ge-

wicht gemeint ist, durch die Thatsachen widerlegt wird. Sollte dagegen unter Dichte immer die optische Dichte zu verstehen sein, so wäre die Erklärung betreffs des Benzols überhaupt ganz illusorisch. Denn dieselbe würde dann schliesslich darauf hinauskommen: Die Molekularrefraktion des Benzols ist desshalb grösser als die normale, weil darin 9 einfache Bindungen vorhanden sind und weil diese den gleichen Einfluss auf die optische Dichte und auf die Molekularrefraktion ausüben wie 3 einfache und 3 doppelte Bindungen. Hr. Thomsen behauptet dann einfach etwas, was eben zu beweisen wäre. Ausserdem ist diese Behauptung auch nicht richtig.

Denn falls ein Benzol mit 9 einfachen Bindungen dieselbe Molekularrefraktion besitzen soll wie ein Isomeres mit 3 einfachen und 3 doppelten, so müssten 3 Bindungen noch nicht unmittelbar mit einander verketteter Kohlenstoffatome denselben Einfluss auf die Molekularrefraktion ausüben wie 3, doppelte Bindungen bewirkende Anziehungen; indem ja die streitigen Ansichten betreffs der Constitution des Benzols nur in dieser Hinsicht differiren. Eine neue Bindung bereits verketteter Kohlenstoffatome sollte demnach die Molekularrefraktion in gleicher Weise erhöhen wie eine Bindung nicht direct verbundener. Dass dies aber irrig ist, lässt sich sehr leicht nachweisen.

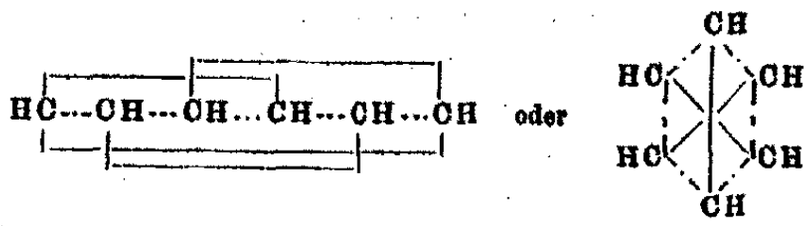
Das Benzol leitet sich ab von einem gesättigten Kohlenwasserstoff, C_6H_{14}, und zwar kann man sich das Benzol daraus entstanden denken durch successive Entziehung von 8 Wasserstoffatomen. Von demselben gesättigten Kohlenwasserstoff leitet sich nun auch das Diallyl ab. Dasselbe enthält 4 Wasserstoffatome weniger als das Hexan und es werden im Diallyl 2 doppelte Bindungen angenommen. Es stimmt dies mit der Molekularrefraktion dieses Körpers, welche zu $R + 3.9$ beobachtet wurde, statt $R + 4$, wie es die Theorie verlangt [1]). Dieselbe Molekularrefraktion müsste nach Hrn. Thomsen auch ein Hexanderivat, C_6H_{10}, besitzen, welches statt zweier doppelten Bindungen benachbarter, zwei einfache Bindungen vorher unverbundener Kohlenstoffatome enthält, etwa



Werden nun diesem Körper weitere 4 Wasserstoffatome entzogen, so werden wieder 4 Valenzen frei. Dieselben können zu 2 Bindungen nicht benachbarter Kohlenstoffatome benutzt werden und es könnte hierdurch ein Körper mit 9 einfachen Bindungen entstehen, etwa von der Formel:

---

[1]) R bezeichnet die aus der empirischen Formel berechnete Molekularrefraktion.



d. h. ein Benzol von der von Hrn. Thomsen vertheidigten Constitution.

Da nun ein Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, von der obigen Formel, welcher 4 Wasserstoffatome weniger und 2 einfache Bindungen mehr enthält wie das Hexan, dieselbe Molekularrefraktion besitzen sollte wie das Diallyl, in welchem 2 doppelte Bindungen angenommen werden, also R + 4, so müsste folgerecht der Körper C_6H_6 von der angenommenen Constitution, welcher sich von dem Hexan durch einen Mindergehalt von 8 Wasserstoffatomen und einen Mehrgehalt von 4 einfachen Bindungen unterscheidet, nothwendigerweise die Molekularrefraktion R' + 8 zeigen; d. h. ein Benzol mit 9 einfachen Bindungen sollte dieselbe Molekularrefraktion besitzen wie ein Körper C_6H_6, in welchem 4 doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten sind.

Das Benzol selbst und seine Derivate zeigen aber die Molekularrefraktion R + 6. Hieraus folgt nun, dass die Annahme des Hrn. Thomsen, die Bindung benachbarter Kohlenstoffatome durch je eine zweite Valenz bewirke dieselbe Erhöhung der Molekularrefraktion wie die einfache Verkettung noch unverbundener, durch die Thatsachen wiederlegt wird. Die hierauf basirte Schlussfolgerung, dass die um 6 Einheiten grössere Molekularrefraktion des Benzols sich eben so leicht durch die Annahme von 9 einfachen als von 3 doppelten Bindungen erklären lasse, beruht daher auf einem Missverständniss der thatsächlichen Verhältnisse.

Die Lagerung der Kohlenstoffatome im Raume ist natürlich für die obigen Betrachtungen ohne Bedeutung, und setzt man daher statt des vorher gegebenen Schemas für ein Benzol mit 9 einfachen Bindungen irgend ein anderes, z. B. die Ladenburg'sche Prismenformel, so gelangt man betreffs des Einflusses der doppelten und einfachen Bindungen auf die Molekularrefraktion zu demselben Ergebnisse.

Das Resultat der thermochemischen Untersuchung des Benzols durch Hrn. Thomsen lässt sich daher mit den Schlussfolgerungen, zu welchen ich betreffs der Constitution jenes Körpers auf optischem Wege gelangt bin, auf die von dem genannten Forscher versuchte Weise nicht in Einklang bringen.

Die Ursache dieser Nichtübereinstimmung in den Resultaten beider Untersuchungen lässt sich wohl noch nicht mit Sicherheit angeben, indessen dürfte doch darauf hingewiesen werden, dass die Schlüsse des Hrn. Thomsen in Betreff des Benzols sich nur auf sehr wenige Beobachtungen stützen.

Durch Messung der Verbrennungswärme des Methans, Aethans, Aethylens und Acetylens ermittelte Hr. Thomsen die Bildungswärme dieser vier Kohlenwasserstoffe. Auf Grund der so erhaltenen vier Zahlenwerthe baut nun derselbe eine höchst complicirte Theorie der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe auf, welche es gestatten soll, diese Werthe und ebenso die Verbrennungswärme aller Kohlenwasserstoffe von bekannter Constitution a priori zu berechnen. Die von Hrn. Thomsen ermittelte Wärmetönung bei Bildung des Propans und Propylens stimmt mit seiner Theorie überein, dagegen liefert das Benzol eine Bildungswärme, welche der Theorie widerspricht, falls man für jenen Körper die übliche Constitution annimmt. Die gefundene Bildungswärme stimmt dagegen mit der theoretisch ermittelten, wenn man bei der Berechnung eine andere Constitution zu Grunde legt, nämlich annimmt, es seien in diesem Körper keine doppelten, sondern 9 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome vorhanden. Hr. Thomsen schliesst daher, das Benzol besitze die letztgenannte Constitution.

Eine derartige Schlussfolgerung scheint mir denn doch nicht genügend begründet. Wenn eine Theorie, die auf vier Beobachtungen basirt, Resultate liefert, welche mit anderen Thatsachen und mit einer fast allgemein anerkannten Hypothese in Widerspruch stehen, so bedarf eine solche Theorie jedenfalls erst einer näheren Prüfung und erneuten experimentellen Bestätigung, ehe die Unrichtigkeit der ihr entgegenstehenden Anschauungen anerkannt werden könnte. Dass bloss zwei andere Beobachtungen diese Theorie bestätigen, ist meines Erachtens keine ausreichende Garantie ihrer Richtigkeit.

Lemberg (Oesterreich), im April 1881.
Chemisches Laborator. der k. k. techn. Hochschule.

240. J. W. Brühl: Die optischen Untersuchungen des Herrn Janowsky.

(Eingegangen am 17. Mai; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Berichten der Wiener Akademie Bd. 81, S. 539 u. Bd. 82, S. 147, im Auszuge Bd. 13, S. 2272 der vorliegenden Zeitschrift, hat Hr. Janowsky eine Untersuchung veröffentlicht, deren experimenteller Theil ebenso wenig wie die hieraus gezogenen Schlussfolgerungen einer Berücksichtigung meinerseits bedurft hätten. Die Kritik meiner eigenen Arbeiten in dem letztgenannten Aufsatze nöthigt mich indessen zu einer Erwiderung.

Hr. Janowsky verwirft zunächst den auch von mir benutzten Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ für das specifische Brechungsvermögen, ohne irgend welche Beweise für dessen Unbrauchbarkeit beizubringen, lediglich aus dem Grunde, weil diese Constante nicht absolut genau, d. h. nicht vollkommen von der Temperatur unabhängig sei. Statt dessen bedient er sich als Maass des Lichtbrechungsvermögens des Brechungsexponenten. — Dieser ist nun überhaupt gar kein constanter, sondern ein mit der Dichte der Körper durchaus variabler Werth, wie das Verhalten der Gase am augenfälligsten lehrt. Da sich nun die Dichte der flüssigen und auch der festen Substanzen mit der Temperatur in ganz verschiedener Weise ändert, so wird das Verhältniss ihrer Brechungsindices bei jedem Wärmegrad ein anderes sein. Hat man daher für eine bestimmte Temperatur gewisse Beziehungen zwischen den Indices zweier Körper gefunden, so haben diese Beziehungen nur für die betreffende Temperatur Gültigkeit, aber für keine andere, und sind daher von gar keiner allgemeinen Bedeutung. Es ist auch bisher noch keinem Sachverständigen eingefallen den Brechungsindex als Ausdruck für das Lichtbrechungsvermögen der verschiedenen Körper anzusehen, und Hrn. Janowsky's unbestrittenes Verdienst bleibt es, der Erste gewesen zu sein, der auf diesen unglücklichen Gedanken gekommen ist.

Was nun Hr. Janowsky unter „Molekularrefraktionsvermögen“ verstanden wissen will, bleibt unklar, das Eine nur behauptet er, dass der von mir benutzte Werth $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$ eine arithmetische Täuschung sei. Er führt als Beweis die von mir mitgetheilten Beobachtungen für die beiden Propylalkohole an, für welche ich die Brechungsindices verschieden, die Molekularrefraktion dagegen gleich fand:

	n_α	$P\left(\frac{n_\alpha-1}{d}\right)$
Propylalkohol	1.38345	28.60
Isopropylalkohol . . .	1.37569	28.58.

Hr. Janowsky geht nämlich von dem selbstverkündeten Dogma aus, dass die Molekularrefraktion unter allen Umständen von der Constitution der Körper abhängig sein müsse, weil die Brechungsindices von Isomeren immer verschieden sind. Die beobachtete Gleichheit der Molekularrefraktion erscheint ihm daher als etwas Unmögliches. Er übersieht hierbei, dass trotz ganz verschiedener Brechungsindices doch das Brechungsvermögen isomerer Verbindungen genau gleich sein kann, indem ja die Werthe $n-1$ nur im Verhältniss der Dichtigkeiten d zu stehen brauchen, unter welchen Umständen die Constanten $\frac{n-1}{d}$ und $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$ nothwendig identisch sein

müssen. Dies ist eben bei Isomeren gleichen Sättigungsgrades, wie Propyl- und Isopropylalkohol, der Fall. Beruht dagegen die Isomerie nicht allein auf einer verschiedenen Atomgruppirung, wie dies bei jenen Verbindungen stattfindet, sondern auf verschiedener Sättigung, so ist, was ich ebenfalls nachgewiesen habe, die Molekularrefraktion in der That verschieden. Folgende Beispiele lassen das erkennen:

		$P\left(\frac{n_\alpha - 1}{d}\right)$
Allylalkohol	C_3H_6O	27.88
Propylaldehyd		26.00
Acroleïn	C_3H_4O	26.38
Propargylalkohol		24.67
Allyläthyläther	$C_5H_{12}O$	43.35
Valeral		41.60

Hr. Janowsky glaubt nun eine Entdeckung gemacht zu haben, indem er die Verschiedenheit der Brechungsindices von „wahren“ Isomeren, als welche er z. B. Buttersäure und Isobuttersäure, Propylbenzol und Isopropylbenzol bezeichnet, beobachtete. Aethylacetat und Methylpropionat sind nach Hrn. Janowsky ebenso wenig wie Mesitylen, Propylbenzol und Aethylmethylbenzol isomer, sondern nur metamer (Wien. Akad. Ber. 81, 545 und 82, 150). Er ist nun der Meinung, dass Gladstone und Landolt die Identität der Brechungsindices für Metamere, nicht aber für Isomere, nachgewiesen hätten, während sie in der That die Gleichheit für das specifische und molekulare Brechungsvermögen, aber das gerade Gegentheil betreffs der Brechungsindices, nachwiesen. Es geht hieraus nur hervor, dass Janowsky die Abhandlungen, welche er citirt, niemals im Original gelesen hat. Da zwischen Isomeren und Metameren ein natürlicher Unterschied nicht besteht, so ist die vermeintliche Entdeckung des Hrn. Janowsky bereits vor 20 Jahren von jenen Forschern gemacht worden, welche die Verschiedenheit der Brechungsindices von Substanzen derselben empirischen Formel beobachteten.

Geben wir jetzt zur Betrachtung des experimentellen Theils der Arbeiten des Hrn. Janowsky über.

Die Brechungsindices wurden von ihm nur für das Natriumlicht bestimmt. Ich habe bereits gezeigt (Ann. d. Chem. Bd. 200 S. 169 u. F.), dass bei stark zerstreuenden Körpern und zumal bei den Benzolderivaten, welche sämmtlich ein sehr bedeutendes Dispersionsvermögen besitzen, die Verwendung des rohen Brechungsindex zu irgend welchen Vergleichungen ganz unstatthaft ist. Hr. Janowsky hat nun wesentlich Benzolverbindungen untersucht, und da seine Messungen sich einzig auf den Brechungsindex für das Natriumlicht beschränken, aus welchem sich der von der Dispersion unabhängige

Refraktionscoëfficient nicht ermitteln lässt, so sind seine Zahlen überhaupt gar nicht unter einander vergleichbar. Eine Beziehung, die sich für zwei Substanzen ergeben hat, kann für zwei andere, homologe, wenn ihre Dispersion wesentlich verschieden ist, und das kommt gerade bei den Benzolderivaten sehr häufig vor, durch dieselbe total verändert und unter Umständen ganz umgekehrt werden. Was ferner für das Natriumlicht gefunden wurde, das kann sich für jede andere Lichtart ganz anders herausstellen. Schlüsse von allgemeinerer Bedeutung lassen sich daher aus den Beobachtungen Janowsky's in keiner Weise ableiten.

Ferner hat es der genannte Herr nicht einmal der Mühe werth erachtet, alle seine Beobachtungen bei ein und derselben Temperatur anzustellen, sondern sich einfach nach der jeweiligen Temperirung seines Arbeitsraumes gerichtet.

Da nun die Brechungsindices der Substanzen sich mit ihrer Temperatur ändern, und dieselbe bei den Versuchen ganz verschieden war, so sind die Zahlenwerthe auch aus diesem Grunde unter einander gar nicht vergleichbar.

Noch ist hier zu bemerken, dass sich Herr Janowsky zu seinen Messungen des Abbe'schen Refraktometers mit Doppelprisma bediente, welches Instrument zu wissenschaftlichen Bestimmungen nur eine sehr beschränkte Anwendung gestattet. Der zwischen den Flächen des Doppelprismas ausgebreitete Tropfen Substanz ist der Einwirkung der Luft, der Feuchtigkeitsanziehung, Oxydation und Verdampfung vollständig preis gegeben. Diese drei Fehlerquellen machen die Bestimmung des Brechungsindex in vielen Fällen ganz unsicher. Hierzu kommt noch die Unsicherheit betreffs der Temperatur der untersuchten Substanz hinzu. Hr. Janowsky macht sich die Sache allerdings sehr leicht. Wenn er bei niedrigen Temperaturen beobachten will, so trägt er seine Apparate und Präparate in ein nach Norden gelegenes Zimmer, welches, wie er sich ausdrückt, „eine ziemlich egale Temperatur von 6—6.5° besass“ (Wien, Akad. Ber. 81, 551). Wie er es bei Beobachtungen in höheren Temperaturen, z. B. bei Untersuchung des bei 33° schmelzenden Zimmtalkohols im flüssigen Zustande, angestellt hat, um die Temperatur des andern, vermuthlich südlichen, Zimmers und der Präparate gleich und constant zu erhalten, wäre in der That interessant zu erfahren. Um die ohnehin ganz ungenauen Bestimmungen der überdies auch verschiedenen Temperaturen ein für allemal unnöthig zu machen, wäre es noch am einfachsten gewesen, in ein und demselben Lokale zu verbleiben und die mittlere Jahrestemperatur der Gewerbeschule in Reichenbach den Untersuchungen zu Grunde zu legen.

Der hier angeführte Inhalt der Janowsky'schen Arbeit wird es wohl genügend gerechtfertigt erscheinen lassen, wenn ich sowohl den experimentellen Theil derselben, als auch die Deduktionen des Verfassers als wissenschaftlich ganz werthlos bezeichne.

Lemberg (Oesterreich), im April 1881.

Chemisches Laborator. der k. k. techn. Hochschule.

---

241. C. Liebermann: Ueber β-Naphtochinon verschiedenen Ursprungs.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Vor Kurzem [1]) hat Hr. P. Jacobson der Gesellschaft eine auf meine Veranlassung unternommene Versuchsreihe mitgetheilt, welche bezweckt, vom Nitro-β-Acetnaphtalid aus durch Amido-β-naphtol zum β-Naphtochinon zu gelangen. Er hatte dabei auch schliesslich einen dem β-Naphtochinon äusserlich sehr ähnlichen Körper erhalten, der aber hinsichtlich einiger Eigenschaften und namentlich des Schmelzpunkts von den über jenes vorliegenden Angaben von Stenhouse und Groves abwich. Da nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse, wenn einmal zwei Naphtochinone existiren auch ebensogut drei möglich erscheinen, so war am Schluss von Jacobson's Mittheilung ein genauerer Vergleich der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen in Aussicht genommen.

Dieser Vergleich ist jetzt, nachdem grössere Mengen β-Naphtochinons nach den Angaben von Stenhouse und Groves dargestellt worden sind, ausgeführt und zu Gunsten der Identität beider Verbindungen entschieden worden. Dabei hat es sich herausgestellt, dass die Angaben von Stenhouse und Groves über den Schmelzpunkt und die Krystallisationsfähigkeit ihres β-Naphtochinons, welche zunächst Zweifel an der Identität hervorgerufen hatten, irrthümlich sind.

In Folge der in Rede stehenden Notiz des Hrn. Jacobson theilte mir Hr. Dr. R. Nietzki in Biberich brieflich mit, dass auch er ein dem β-Naphtochinon ähnliches aber in einzelnen Eigenschaften abweichendes Chinon auf einem neuen Wege gewonnen habe. Der von Hrn. Nietzki eingeschlagene Weg nimmt den unter dem Namen β-Naphtolorange in Bieberich fabricirten Farbstoff zum Ausgangspunkt. Diese Verbindung, welche die Formel: $SO_3H-C_6H_4N=NC_{10}H_6.OH(\beta)$ besitzt, wird zuerst durch Reduktion mit Zinnsalz und Salzsäure gespalten und das so entstandene Amidonaphtol weiter oxydirt. Hr. Nietzki ersuchte mich unter gütiger Uebersendung grösserer

[1]) Diese Berichte XIV, 803.

Mengen β-Naphtolorange auch das so entstehende Chinon mit in den Vergleich zu ziehen. Dasselbe hat sich gleichfalls als β-Naphtochinon herausgestellt.

Alle drei Darstellungsweisen des β-Naphtochinons gehen von Amidonaphtolen aus. Salze des Amidonaphtols (aus Nitro-β-acetnaphtalid) sind von Jacobson bereits (l. c.) beschrieben worden. Die Base gewinnt man, indem man eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Sodalösung versetzt und mit Aether ausschüttelt nach dem Verdunsten des Letzteren in Nadeln oder Blättchen.

Aus dem β-Naphtolorange gewinnt man das Amido-β-naphtol in folgender Weise: der Farbstoff wird mit etwa dem dreifachen Gewicht Zinnchlorür gemischt und soviel Salzsäure unter Erwärmen und Umrühren zugegeben, dass das Ganze einen sich allmählig entfärbenden Brei bildet. Zuletzt wird derselbe völlig farblos und krystallinisch. Die so entstandenen Zinndoppelverbindungen filtrirt man durch einen mit Glaskugel verschlossenen Trichter von der verhältnissmässig geringen Menge ablaufender Salzsäure, löst den Filterrückstand in Wasser und fällt mit Schwefelwasserstoff das Zinn aus. Nachdem vom Schwefelzinn kochend filtrirt ist, scheidet die salzsaure Lösung, welche jetzt salzsaures Amido-β-naphtol neben Sulfanilsäure enthält, einen ersten Krystallanschuss ab, der sehr reich an Amidonaphtolsalz ist. Die Mutterlauge, auf ein kleines Volumen eingedampft, erstarrt nach dem Erkalten fast ganz zu einem Krystallbrei, der ebenfalls abfiltrirt wird. Beide Krystallportionen werden nun für sich mit concentrirter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, und diese Masse wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der nur das Amidonaphtol aufnimmt. Dieses bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers krystallinisch zurück; zur Vermeidung von Oxydation an der Luft muss es sogleich trocken gepresst oder möglichst schnell auf Chinon weiter verarbeitet werden.

Die vorgenannten, sowie das nach Stenhouse und Groves aus Nitroso-β-Naphtol bereitete Amidonaphtol zeigen keine Unterschiede. In Ammoniak lösen sie sich mit gelber, beim Schütteln mit Luft braun werdender Farbe. Hierdurch unterscheiden sie sich unzweideutig von dem β-Amido-α-Naphtol, welches man aus dem früher von Dittler und mir dargestellten [1]) β-Nitro-α-Naphtol oder aus dem, die gleiche Stellung der Substituenten besitzenden [2]) gelben β-Nitroso-α-Naphtol von Fuchs [3]) durch Reduktion erhält. Das auf letzteren Wegen gewonnene β-Amido-α-Naphtol zeigt nämlich ein eigenthümliches Verhalten, das hier beiläufig erwähnt werden mag. Schüttelt man seine farblose,

[1]) Diese Beriphte VII, 248.
[2]) Diese Berichte VIII, 689.
[3]) Diese Berichte VIII, 625.

alkalische, am besten ammoniakalische Lösung mit Luft, so scheiden sich sofort violette, metallglänzende Häute ab, welche sich, abfiltrirt, in Alkohol mit schön violetter Farbe lösen. Durch Verdunsten einer solchen alkoholischen Lösung wird die Substanz als dunkelviolettes, sammtartiges Pulver erhalten, welchem, wie die folgende Analyse zeigt, die Formel eines Imidooxynaphtalins $C_{10}H_6\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\begin{matrix}(\alpha)\\(\beta)\end{matrix}$ zukommt.

	Gefunden		Berechnet $C_{10}H_7NO$
C	76.61	—	76.43 pCt.
H	5.33	—	4.46 -
N	—	8.86	8.91 - .

Die auf den 3 oben angegebenen Wegen [1]) dargestellten Amido-β-Naphtole wurden nun neben einander genau nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves [2]) auf β-Naphtochinon weiter verarbeitet. Der Vorgang verlief bei allen in der gleichen, von Stenhouse und Groves angegebenen Weise und lieferte das Chinon jedesmal fast quantitativ in orangegelben, seideglänzenden Nadeln. Dass die vom Nitroacetnaphtalid (I) wie vom β-Naphtolorange (II) aus erhaltenen Verbindungen Naphtochinon sind, zeigen überdies folgende Analysen:

	Gefunden		Berechnet $C_{10}H_6O_2$
	I	II	
C	75.95	76.61	75.96 pCt.
H	3.96	3.88	3.79 - .

Für den Vergleich des Naphtochinons aus β-Naphtolorange wurde stets das oben angegebene Verfahren der vorherigen Isolirung des Amido-β-Naphtols eingeschlagen. Für grössere Darstellungen von β-Naphtochinon ist jedoch das Ausschütteln der Base misslich, weil sie in Aether ziemlich schwer löslich ist. Man kann daher da, wo es mehr auf schnelle Beschaffung grösserer Mengen Chinon und weniger auf einen Verlust an Material ankommt, besser das folgende Verfahren, das auch Herr Nietzki bereits angewendet hat, benutzen. Die, wie oben dargestellten Zinndoppelsalze werden in wässriger Lösung mit Zink zersetzt und nachdem von den Metallen abfiltrirt ist, wird durch Zusatz von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Bichromatlösung in den von Stenhouse angegebenen Verhältnissen das β-Naphtochinon direkt ausgefällt. Wenn man es schnell abfiltrirt, gut auswäscht und auf Porzellan trocknet ist es sogleich rein und in schönen goldgelben Nadeln krystallisirt. Benzolchinon, dessen Entstehung aus der vorhandenen Sulfanilsäure möglich wäre, mischt sich, wenigstens unter den angegebenen Bedingungen dem β-Naphtochinon nicht bei. Man

[1]) Von den im Folgenden beschriebenen Versuchen und Vergleichen sind diejenigen, welche vom β-Naphtachinon aus Nitro-β-Acetnaphtalid ausgehen, von Hrn. Jacobson ausgeführt worden und werden von demselben in seiner Dissertation genauer beschrieben werden.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 194, 202.

erhält in letzterer Weise allerdings nur ca. 25 pCt. vom Ausgangsmaterial an β-Naphtochinon, während die Theorie ca. 42 pCt. verlangt und die Ausbeute bei dem umständlicheren Verfahren sich der theoretischen auch mehr annähert.

Für ihr Naphtochinon geben Stenhouse und Groves[1]) den Schmelzpunkt 96° an. Wir fanden denselben weder für unsere noch für Stenhouse und Groves' Naphtochinon bestätigt. Sie schmolzen sämmtlich bei dieser Temperatur noch nicht; erst zwischen 110—115° wurden alle drei gleichzeitig weich, zugleich aber unter Zersetzung so schwarz, dass von der Beobachtung eines eigentlichen Schmelzpunktes nicht die Rede sein kann. Auch noch in anderer Hinsicht zeigte sich eine Abweichung von Stenhouse und Groves' Angaben. Dieselben vermochten ihr Chinon seiner Veränderlichkeit wegen nicht umzukrystallisiren; uns gelang dies für alle drei Verbindungen sehr leicht nicht allein aus Aether, der das Chinon in kleinen, rothen Nadeln hinterlässt, sondern namentlich auch aus siedendem Benzol, wobei es in hellorange rosettartig geordneten Nadeln erhalten wird. Bei der grossen Genauigkeit, welche alle Arbeiten von Stenhouse auszeichnet, mussten diese Abweichungen, so lange wir sie nicht an der Verbindung von Stenhouse und Groves selbst wiedergefunden hatten, in uns begründete, aber jetzt völlig beseitigte Zweifel an der Identität des Chinons aus Nitro-β-acetnaphtalid mit dem β-Naphtochinon erregen.

Zur weiteren Identificirung haben wir die auf den drei verschiedenen Wegen erhaltenen β-Naphtochinone neben einander noch in die unten folgenden Verbindungen übergeführt und das Verhalten derselben in den Parallelversuchen stets gleich gefunden. Die Angaben von Stenhouse und Groves haben wir überall bestätigt.

β-Naphtohydrochinon: β-Naphtochinon lösst sich schon in kleinen Mengen starker wässriger schwefliger Säure in der Kälte reichlich auf; nach kurzem Stehen scheidet sich das Hydrochinon in silberglänzenden gestreckten Blättchen ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch mehr der Substanz in meist nadelförmigen Kryställchen. In Alkali löst es sich mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grünwerdender Farbe auf. Da das Hydrochinon bisher noch nicht analysirt war, wurde eine Analyse der vom Naphtolorange aus gewonnenen Substanz ausgeführt.

	Gefunden	Berechnet $C_{10}H_8O_2$
C	75.29	75.00 pCt.
H	4.75	5.00 -

Das sehr charakteristische Nitro-β-naphtochinon wurde in allen drei Fällen mit dem richtigen Schmelzpunkt 158° erhalten. Bei seiner Darstellung thut man wohl, einen zu grossen Ueberschuss von

[1]) Ann. Chem. Pharm., Bd. 189, 202.

Salpetersäure zu vermeiden, da die Nitrosubstanz sonst nicht auskrystallisirt.

Einen ebenso charakteristischen Nachweis der Identität lieferte uns das durch Säure aus β-Naphtochinon entstehende violette Dinaphtyldichinhydron, sowie dessen Umwandlung durch schweflige Säure in die farblosen Nadeln des Dinaphtyldihydrochinon, die bei ungefähr 174° schmelzen.

Als Reaktion benutzte ich ferner: die Löslichkeit des Chinons in verdünntem Alkali und die Empfindlichkeit dieser gelben Lösung gegen den Luftsauerstoff, welchen sie nach Art der Pyrogallussäure mit grosser Heftigkeit absorbirt.

β-Naphtochinonanilid, $C_{16}H_{11}NO_2$. Es gelang mir auch, eine für den Vergleich sehr geeignete schöne Verbindung aufzufinden, welche das β-Naphtochinon mit Anilin eingeht und welche in rothen gold- bis grünglänzenden Nadeln ausfällt, wenn man zur concentrirten alkoholischen Lösung des β-Naphtochinons alkoholische Anilinlösung mischt. Sie schmilzt erst über 240° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung des Geruchs nach Cyanphenyl in rothen Nadeln. Die Verbindung zeichnet sich durch ihre grosse Beständigkeit vor dem Naphtochinon aus.

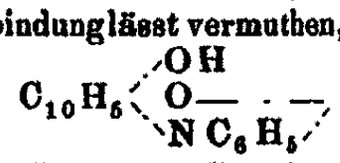
Wässrige schweflige Säure reducirt sie selbst beim Kochen nicht. Mit concentrirter Salzsäure übergossen bildet sie ein gelbes Salz, Zusatz von Wasser stellt die ursprüngliche Verbindung wieder her. Auffallenderweise löst sich die Verbindung in wässrigem Alkali schon in der Kälte auf. Die Lösung ist luftbeständig, Säuren fällen daraus die ursprüngliche Verbindung. In Wasser ist dieselbe unlöslich, Alkohol löst sie schwierig, aus Eisessig lässt sie sich umkrystallisiren. Ihre Zusammensetzung ergaben folgende Analysen:

	Gefunden		Berechnet
C	76.62	76.66	76.62 pCt.
H	4.83	4.76	4.42 -
N	5.40	5.50	5.62 -

Wahrscheinlich bildet sie sich nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6O_2 + C_6H_7N = C_{16}H_{11}NO_2 + C_{10}H_8O_2$$

unter Entstehung von Naphtohydrochinon, wofür auch der Umstand spricht, dass nur die Hälfte der berechneten Menge der Verbindung sogleich, die andere Hälfte aber erst nach etwa 24 Stunden ausfällt, nachdem das Hydrochinon zu seiner Reoxydation Zeit gefunden. Die Alkalilöslichkeit der Verbindung lässt vermuthen, dass ihr die Constitution:



zukommt, sicher festgestellt ist dieselbe aber noch nicht.

Da die Angabe von Stenhouse und Groves, dass β-Naphtochinon sich zu Phtalsäure oxydiren lässt, für die Theorie des Naphto-

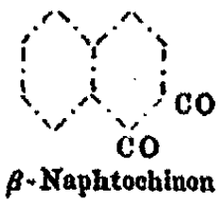
chinons von grosser Wichtigkeit ist, so habe ich auch diesen Versuch mit dem Chinon aus β-Naphtolorange wiederholt und die Phtalsäure qualitativ nachgewiesen.

Da aber auch Stenhouse und Groves ihre Phtalsäure nicht analysirt haben, so veranlasste ich Hrn. Jacobson, das β-Naphtochinon von Stenhouse und Groves der Oxydation mit übermangansaurem Kali zu unterwerfen. Bei Anwendung der von der Gleichung: $C_{10}H_6O_2 + 4KMnO_4 = C_8H_4O_3 + H_2O + 2CO_3K_2 + 4MnO_2$ geforderten Mengen wurden über 40 pCt. Phtalsäure gewonnen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser ganz rein erhalten werden konnte. Sie ergab bei der Analyse:

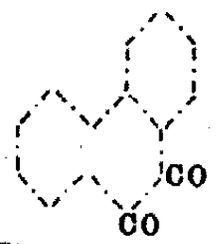
	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_4$
C	57.81	57.83 pCt.
H	3.69	3.61 -

Die Darstellung des β-Naphtochinons aus dem Naphtolorange gestattet jetzt, diesen bisher schwer zugänglichen Körper in grösserem Maassstabe darzustellen [1]). Ich beabsichtige daher eine eingehende Untersuchung desselben vorzunehmen. Die grosse Aehnlichkeit, welche dies Chinon äusserlich und in einzelnen Reaktionen mit dem Phenanthrenchinon zeigt, lässt es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass dasselbe ein diesem ähnlich konstituirtes Diketon sei.

Derartige Beziehungen liessen sich vielleicht ausdrücken durch die Formeln:



β-Naphtochinon



Phenanthrenchinon.

Hierüber wird wohl die weitere Untersuchung Aufschluss geben. Ich beabsichtige auch ferner zu untersuchen, ob die aus β-Amido-α-naphtol mit Bichromatlösung fallende braungelbe Verbindung, welche es mir in reinem Zustande darzustellen indessen bisher nicht gelang, etwa ein drittes Naphtochinon sei.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

---

[1]) Auch zwei weitere in meinem Besitz befindliche Azofarbstoffe des β-Naphtols, nämlich das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachte

Ponceau 8 G, d. i. $SO_3H - C_6H_3 \begin{matrix} N.N.C_{10}H_6(OH)\beta \\ OCH_3 \end{matrix}$ und

Echtroth d. i. $SO_3H.C_{10}H_6.N.N.C_{10}H_6(OH)\beta$

gaben mir, in derselben Weise wie β-Naphtolorange behandelt, Amido-β-Naphtol und daraus β-Naphtochinon, so dass man diese Reaktion wohl zur Erkennung der β-Naphtol enthaltenden Azofarbstoffe wird benutzen können.

242. J. Plöchl: Ueber aromatische Hydroxy- und Amidosäuren.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Vervollständigung der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Alkylsubstituirte Glycolsäuren und Glycine habe habe ich weitere Versuche angestellt, über die ich mir im nachfolgenden kurz zu berichten erlaube.

Zunächst wiederholte ich die Darstellung der Cuminglycolsäure, welche bereits von Raab [1]) unter Aufwand von viel Zeit und Material aus Cuminol mit Blausäure und Salzsäure erhalten worden war.

Ich verfuhr in der folgenden Weise:

In mit Aether verdünntes Cuminol wurde die nöthige Menge Cyankalium in gepulvertem Zustande eingetragen und zu dieser durch Eiswasser gekühlten Mischung rauchende Salzsäure in der erforderlichen Menge allmählig und unter beständigem Umrühren zutropfen gelassen. Nach Beendigung dieser Operation wurde die ätherische Lösung des Cyanhydrins in eine Schale abgegossen und nach dem Verdunsten des Aethers das restirende Oel in rauchende Salzsäure eingetragen, worin es sich unter Erwärmung löste.

Nach 1—2tägigem Stehen in gelinder Wärme ist der Flascheninhalt von ausgeschiedenem Salmiak und gebildeter Säure ganz fest; verdünnt man jetzt mit Wasser und destillirt mit Wasserdämpfen, so gehen mit diesen die allenfallsigen Verunreinigungen des angewandten Cuminols (Cuminsäure und Cymol) über, während die Cuminglycolsäure neben etwas Harz in der Retorte zurückbleibt und beim Erkalten sich in grosser Menge abscheidet. Zur Reinigung wird sie in kohlensaurem Natron gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser bleibt das Harz fast vollständig zurück und kann die Säure durch Uebersättigen mit Salzsäure rein abgeschieden werden.

Die Ausbeute an Phenylpropylglycolsäure lässt nichts zu wünschen übrig. Den Schmelzpunkt derselben fand ich wie Raab bei 158° C. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in Wasser schwieriger löslich. 1 Theil Säure löst sich in 530 Theilen Wasser von 21° C. Kochendes Wasser löst etwas mehr auf, lässt aber beim Erkalten wieder fast allen Säuregehalt fallen.

Die dieser Hydroxysäure entsprechende Amidosäure wurde aus dem Hydramid gewonnen. Blausäure wirkt auf das Cuminhydramid wie auf das Hydrobenzamid ein und liefert beim Zersetzen des Diimidodinitrils mit Salzsäure und Wasser zunächst wieder Cuminol und Amidonitril, das dann weiter in die Amidosäure übergeführt wird.

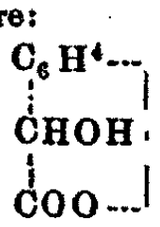
---

[1]) Diese Berichte XIV, 1148.

Die Cuminamidoessigsäure schmilzt unter Zersetzung bei 197° C. Sie ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Aether und Alkohol lösen sie nicht. Die Säure verbindet sich mit einem Molekül Salzsäure und giebt auch ein krystallisirtes Kupfersalz.

Um aus dem Salicylaldehyd die Salicylglycolsäure zu erhalten, wurde im allgemeinen ebenso verfahren, wie beim Cuminol, nur ist es zweckmässig, um die Bildung brauner Schmieren zu vermeiden, die abgewogene Menge Cyankalium zuerst mit Aether zu übergiessen und dann den Salicylaldehyd zuzusetzen. Zu dieser gut gekühlten Mischung wird nun die entsprechende Menge rauchender Salzsäure allmählig zufliessen gelassen. Giesst man nach Beendigung dieser Operation, die ätherische Lösung ab, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein wenig gefärbtes Oel, welches nur schwach nach Salicylaldehyd riecht und in concentrirter Salzsäure sich vollständig mit rother Farbe löst. Nach eintägigem Stehen ist viel Salmiak abgeschieden. Verdünnt man mit Wasser, so scheidet sich ein braunes Harz ab, das durch Filtration von der noch rothgefärbten Lösung getrennt wird. Zieht man das Filtrat mit Aether aus, so nimmt dieser neben etwas Harz hauptsächlich die gebildete Säure auf, welche selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure ein Syrup blieb. Neuerdings mit Wasser aufgenommen und mit Thierkohle geschüttelt, erhält man eine stark saure, nur schwachgelb gefärbte Lösung, die, mit Calcium- und Zinkcarbonat gesättigt, leicht lösliche, krystallisirte Salze der Salicylglycolsäure liefert.

Hat man die ursprüngliche wässerige Lösung der Säure nicht vollständig mit Aether erschöpft, so scheidet sich beim Eindampfen derselben neben Salmiak ein braunes Oel ab, das beim Eintrocknen zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Die Analyse sowohl als sein sonstiges Verhalten charakterisiren diesen Körper als das innere Anhydrid der Salicylglycolsäure:



Eine ausführliche Mittheilung werde ich später an einer anderen Stelle folgen lassen.

Ich bin eben noch beschäftigt, die der Orthohydroxyphenylglyoxylsäure entsprechende Amidosäure darzustellen und genauer zu studiren. Auch die mit Furfurol und Furfuramid angestellten Versuche sollen seinerzeit besprochen werden.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 3. Juni 1881.

243. E. Erlenmeyer: Ueber halogenirte und hydroxylirte organische Säuren.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das in dem Heft 9 dieser Berichte, S. 1202 enthaltene Referat über eine Arbeit von A. Michael und M. Norton „über α und β-Monobromcrotonsäure“ veranlasst mich zu einigen Bemerkungen.

Schon seit längerer Zeit bin ich damit beschäftigt die Halogen- und Hydroxylsubstitutionsprodukte der Säuren R[1])---CH_2---CH_2---COOH und die Halogenwasserstoff- und Halogenhydroxyladditionsprodukte der sogenannten ungesättigten Säuren R[1])---CH=CH---COOH bezüglich Constitution und chemischen Verhaltens mit einander zu vergleichen.

Unter anderen habe ich auch wie Michael und Norton die durch Substitution von 2 Atomen Wasserstoff in der Normalbuttersäure durch 2 Atome Brom entstehende Dibrombuttersäure neben derjenigen dargestellt, welche durch Addition von 2 Atomen Brom an 1 Molekül Crotonsäure gebildet wird. Während die erstere flüssig ist, lässt sich die letztere in grossen Krystallen erhalten, welche nach der krystallographischen Untersuchung, die Hr. Prof. K. Haushofer vorzunehmen die Güte hatte, dem klinorhombischen System angehören.

Die durch Substitution erhaltene Säure besteht hauptsächlich aus CH_3---CH_2---CBr_2---COOH, es scheint ihr aber eine geringe Menge der Säure CH_3---CHBr---CHBr---COOH, welche bei der Addition von Brom zu Crotonsäure ausschliesslich entsteht, beigemischt zu sein, wenigstens spricht dafür das Verhalten derselben zu siedendem Wasser. Ohne jetzt näher auf diese Verhältnisse einzugehen, will ich zunächst nur einige allgemeine Erfahrungen mittheilen, welche sich aus meinen eigenen und den Beobachtungen anderer Chemiker ergeben haben und daran einige, die Arbeit von Mauthner und Suida[2]) „über gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren“ betreffende Bemerkungen anknüpfen.

Wird in einer Säure R---CH_2---CH_2---COOH 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Brom substituirt, so tritt das Brom vorzugsweise in die α-Stellung, wenn die Temperatur bei der Einwirkung 100° nicht übersteigt; bei höheren Temperaturen findet schon in höherem Betrag der Eintritt in die β-Stellung statt.

Wird eine monohalogenirte Säure durch Addition von Halogenwasserstoff zu R---CH=CH---COOH dargestellt, so tritt der Haupt-

---

[1]) R ist entweder Wasserstoff oder ein zusammengesetztes kohlenstoffhaltiges Radical der Fettreihe oder der aromatischen Reihe.

[2]) Wiener Monatshefte 2, 98.

sache nach das Halogen in die β-Stellung, in manchen Fällen zum kleineren Theil in die α-Stellung.

Wird eine α-Halogensäure mit Wasser oder mit Basen und Wasser erhitzt, so bildet sich nur α-Hydroxysäure; mit weingeistiger Basenlösung aber findet ausser der Bildung von α-Aethoxysäure meistens in geringem Betrag die Bildung von sogenannter ungesättigter Säure statt.

Erhitzt man dagegen β-Halogensäuren mit Wasser oder wässrigen Basen, so entstehen meistens neben Kohlensäure und sogenanntem ungesättigten Kohlenwasserstoff hauptsächlich ungesättigte Säuren und weniger β-Hydroxysäuren; mit weingeistigen Basenlösungen wird fast nur ungesättigte Säure gebildet.

α-Hydroxysäuren zerfallen beim Erhitzen mit gesättigten Halogenwasserstofflösungen zum grössten Theil in Aldehyd und Ameisensäure und bilden nur wenig α-Hydroxysäure.

β-Hydroxysäuren spalten bei gleicher Behandlung zunächst Wasser ab unter Bildung ungesättigter Säuren, die dann Halogenwasserstoff in der oben angedeuteten Weise addiren.

Stellt man Dihalogensäuren durch Substitution von 2 Atomen Wasserstoff durch 2 Atome Brom dar, so gehen die beiden Bromatome, wenigstens bei Propionsäure und Buttersäure hauptsächlich in die α-Stellung.

Bei der Addition von Brom zu R --- CH = CH --- COOH tritt 1 Bromatom in die α-, das andere in die β-Stellung, wenn man das Brom bei niederer Temperatur unter Ausschluss von Wasser einwirken lässt.

Die α-Dibromsäuren werden durch siedendes Wasser schwer angegriffen; nach den Beobachtungen, welche bis jetzt an α-Dibrompropion- und Buttersäure gemacht wurden, scheint eine geringe Zersetzung derart einzutreten, dass die beiden Bromatome durch 2 Hydroxylgruppen resp. 1 Atom Sauerstoff substituirt werden.

Die α-β-Dibromsäuren werden durch siedendes Wasser in analoger Weise zersetzt, wie es schon an der Phenyldibrompropionsäure bekannt ist. Es findet neben der von Kohlensäure und gebromtem Kohlenwasserstoff die Bildung von Halogenhydroxysäuren statt. Solche Halogenhydroxysäuren werden auch und zwar gewöhnlich 2 Isomere durch Addition von Unterbromig- resp. Unterchlorigsäure an den ungesättigten Säuren gebildet. Beide Isomere geben beim Behandeln mit Alkalien Glycidsäuren, die dann wieder Halogenwasserstoff so aufnehmen, dass das Halogen in die β-Stellung tritt.

Die α-Dibromsäuren werden auch durch weingeistiges Kali schwerer angegriffen, als die α-β-Säuren; die ersteren liefern α-bromirte ungesättigte Säuren und bei Ueberschuss von Kali auch bromfreie Säuren (Propiolsäure).

Die α-β-Dibromsäuren geben an weingeistiges Kali Bromwasserstoff nach zwei Richtungen ab, und zwar hauptsächlich β-Brom und α-Wasserstoff, in geringer Menge umgekehrt, sodass also auch hier hauptsächlich α-bromirte ungesättigte Säure entsteht. Die Untersuchung ist zwar noch nicht ganz abgeschlossen, aber es hat bis jetzt allen Anschein, dass auch die Hauptmenge der aus α-β-Dibrompropionsäure entstehenden Monobromacrylsäure, wie schon Wallach meinte, mit der aus α-Dibrompropionsäure identisch ist.

Und wenn das der Fall, so würden dem entsprechend die Constitutionsformeln, welche Mauthner und Suida für ihre gebromten Propionsäuren und Acrylsäuren aufgestellt haben, umzuändern sein.

Ausgehend von der α-Bromacrylsäure würde die Tribrompropionsäure nicht, wie die Verfasser meinen, $CHBr_2 \cdots CHBr \cdots COOH$, sondern $CH_2Br \cdots CBr_2 \cdots COOH$ constituirt seien. Die Bildung des unsymmetrischen Dibromäthylens aus dem Baryumsalz der Tribrompropionsäure erkläre ich mir so, dass erst Brombaryum und das unbeständige Lacton $\begin{matrix} CH_2 \cdots CBr_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ O \cdots\cdots CO \end{matrix}$ ensteht, welches dann in CO_2 und $CH_2 = CBr_2$ zerfällt.

Die Dibromacrylsäure, welche durch weingeistiges Kali aus der Tribrompropionsäure hervorgeht, würde nicht als $CBr_2 = CH \cdots COOH$, sondern als $CHBr = CBr \cdots COOH$ anzunehmen sein.

Mauthner und Suida fassen die leichte Umsetzung der Dibromacrylsäure in Malonsäure als ein Argument auf, dass dieser Säure die Constitution $CBr_2 = CH \cdots COOH$ zuzuschreiben sei und führen als Bestätigung dieser Anschauung noch an, dass die Dibromacrylsäure auch in Kohlensäure und Dibromäthylen, dem zweifellos die Formel $CH_2 = CBr_2$ zukomme, zersetzt wird.

Was zunächst die Bildung der Malonsäure betrifft, so meinen sie, dass sich dieselbe aus der Dibromacrylsäure von der zweiten möglichen Constitution, nämlich $CHBr = CBr \cdots COOH$ nur sehr gezwungen erklären lasse. Dieser Vorgang erscheint sehr einfach, wenn man sich erinnert, dass Jackson und Hill aus ihrer Dibromacrylsäure, welche Mauthner und Suida mit der aus Tribrompropionsäure für identisch erklären, neben Malonsäure auch Brompropiolsäure erhalten haben. Wenn sich zu dieser, welche nur $CBr \equiv C \cdots COOH$ sein kann, Wasserbestandtheile addiren, so entsteht $COBr \cdots CH_2 \cdots COOH$, das einseitige Bromür der Malonsäure, aus welchem die Bildung der Malonsäure leicht erklärlich ist.

Das Dibromäthylen haben die Verfasser vergeblich aus dem Baryumsalz der Dibromacrylsäure zu gewinnen versucht, es entstand immer Bromacetylen. Durch Erhitzen der freien Säure mit Wasser erhielten sie aber eine geringe Menge von Dibromäthylen, dessen

Bildung in diesem Fall wohl auf Addition von Bromwasserstoff zu Bromacetylen zurückzuführen ist.

Es will mir scheinen, als sei die leichte Bildung der Malonsäure neben der schwierigen von Dibromäthylen keine hinreichend sichere Basis der Argumentation für die von Mauthner und Suida aufgestellten Constitutionsformeln der verschiedenen gebromten Acrylsäuren und Propionsäuren.

München, den 4. Juni 1881.

---

244. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide.

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

Nachdem, wie in der früheren Mittheilung[1]) dargethan, die Frage nach der empirischen Formel des Lupinin's eine von den Angaben früherer Forscher abweichende Beantwortung gefunden, waren auch die Consequenzen erschüttert, welche aus den bisher vorliegenden Arbeiten gezogen worden waren.

Zunächst musste entschieden werden, ob das Lupinin eine primäre, secundäre oder tertiäre Aminbase sei.

Die Einwirkung von Jodaethyl auf Lupinin wurde in einer Lintner'schen Druckflasche bei 110°C. vorgenommen; es resultirte dabei ein Produkt, aus welchem Kalilauge keine Base abschied, und welches ich seiner Entstehung und Zusammensetzung entsprechend als

Aethyl-Lupininammoniumjodid

bezeichne. Die Verbindung stellt weisse, dem hexagonalen System angehörende, in Masse sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen dar von folgender Zusammensetzung:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{21}H_{40}IV_2O_2.2C_2H_5J$
C	44.90	45.18 pCt.
H	7.68	7.53 -
J	38.19	38.25 -

Dieser Körper ist also ein Additionsprodukt von 1 Molekül Lupinin mit 2 Molekülen Aethyljodid, das Lupinin demnach eine tertiäre Aminbase.

Bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd erhält man aus dem beschriebenen Jodid das Hydrat, welches alle an den Ammoniumbasen bekannten Eigenschaften zeigt. Das

salzsaure Salz

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1150.

dieser Ammoniumbase bildet weisse, moosartig verzweigte, rhomboidale, perlmutterglänzende Blättchen (Dr. Lüdecke); vermischt man die wässerige Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit

salzsaures Lupininamoniumplatinchlorid

in Gestalt schön orangerother, stark glänzender, nadelförmiger Krystalle aus, die nach dem Urtheil des Herrn Dr. O. Lüdecke dem rhombischen Systeme angehören.

	Die Analyse ergab	Berechnet für $C_{21}H_{40}N_2O_2.2C_2H_5.PtCl_6+H_2O$
C	36.38	36.54 pCt.
H	6.22	6.09 -
Pt	24.13	24.12 -
H_2O	2.35	2.19 -

Siewert war bei dem gleichen Versuch der Einwirkung von Aethyljodid auf das in Rede stehende Alkaloid allerdings mit mir übereinstimmend zu dem Resultate gelangt, dass die Base tertiär sei, die Analyse des Platinsalzes aber hatte ihn zu Zahlen geführt, auf Grund deren er das Lupinin für Dimethylconydrin erklären zu dürfen glaubte.

Dass diese Annahme unrichtig, zeigt die Vergleichung der von Siewert und mir gefundenen Zahlen, welche letzteren in vollkommener Uebereinstimmung stehen mit den von mir beim Aethyllupininammoniumjodid gefundenen, wogegen diese Verbindung von Siewert nicht analysirt worden ist.

	Siewert: Aethyl-Dimethylconydrin-ammoniumplatinchlorid		Aethyl-Lupinin-ammoniumplatinchlorid
C	35.55	35.46	36.58 pCt.
H	6.07	6.36	6.22 -
Cl	26.16	—	— -
Pt	24.50	—	24.13 -

Weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme liefert das

salzsaure Aethyl-Lupininammoniumgoldchlorid,

welches aus wässeriger Lösung als hellgelber, schwerer Niederschlag erhalten wird, der sich in Alkohol um so leichter löst, je weniger Wasser derselbe enthält.

Aus wässeriger Lösung scheidet sich dieses Salz beim langsamen Verdunsten am Boden und an der Oberfläche in einander entgegen strebenden stalektitenartigen Gebilden aus. Es schmilzt schon bei ca. 70° C. und seine Lösungen bedecken sich in einiger Zeit in Folge Zersetzung mit äusserst feinen Schüppchen vom metallischem Gold.

Die Analyse ergab:

36.28 pCt. Au.

Die Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2 . 2(C_2H_5 . AuCl_4)$ verlangt:
86.09 pCt. Au.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt die eigenthümlichen Verhältnisse bei Einwirkung von wasserentziehenden Agentien auf Lupinin zu studiren, über die ich in meiner Originalarbeit bereits einige Andeutungen gemacht habe.

Halle a./S., im Juni 1881. Laboratorium der agric.-chem. Versuchsstation.

---

245. Paul J. Meyer: Ueber die Bildung von substituirten Diglycolamidsäuren bei der Darstellung von p-Toluyl- und Phenylglycocoll.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLV.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

p-Toluylglycocoll und Diglycol-*p*-toluylamidsäure.

Das *p*-Toluylglycocoll wurde zuerst von Schwebel[1]) rein erhalten, der, den von Michaelson und Lippmann[2]) gemachten Angaben zur Darstellung des Phenylglycocolls aus Anilin und Halogenessigsäure folgend, *p*-Toluidin und Monochloressigsäure, in Aether gelöst, auf einander einwirken liess, das Einwirkungsproduct mit Wasser mehrere Stunden erhitzte und eindampfte.

Ich hatte schon vorher[3]) die Bildung des *p*-Toluylglycocolls durch Zusammenschmelzen beider Componenten bei 100° nachgewiesen; man gewinnt es, indem man die Schmelze in nicht allzu viel heissen Wassers aufnimmt, welches das Toluylglycocolltoluidid[4]), das durch die freiwillig eintretende Temperaturerhöhung bei der Reaction leicht in grösserer oder geringerer Menge entsteht, ungelöst lässt und beim Erkalten das Glycocoll abgiebt.

Am einfachsten und glattesten geht jedoch der Process vor sich, wenn man die theoretischen Mengen von Toluidin und Chloressigsäure ohne irgend welchen Aetherzusatz in Wasser einträgt und einige Zeit damit erhitzt; das Auftreten reichlicher Mengen von salzsaurem Toluidin zeigt die Beendigung der Reaction an, und aus der erkalteten Lösung krystallisirt in kürzester Frist fast alles Glycocoll ziemlich rein aus, während nach mehrstündigem Stehen sich aus dem Filtrat noch ein zweiter Körper abscheidet, den auch Schwebel[5])

---

[1]) Schwebel, diese Berichte X, 2047.
[2]) Michaelson und Lippmann, Ann. Chem. Pharm. 1866, 139, 285.
[3]) Diese Berichte VIII, 1158.
[4]) Diese Berichte VIII, 1161.
[5]) Schwebel, Inaug.-Dissert. Berlin 1878, 10.

schon constatirt und auf Grund der Analyse und des dem *p*-Toluylglycocoll in vielen Beziehungen ähnlichen Verhaltens für *o*-Toluylglycocoll angesprochen hat, und dessen Entstehung er auf die nicht ganz reine Beschaffenheit des käuflichen *p*-Toluidins zurückführt.

Die von Schwebel ausgeführte Analyse hatte 6.87 pCt. Wasserstoff und 65.43 pCt. Kohlenstoff ergeben.

Bei den neuerdings angestellten Analysen wurden aus 0.2286 g Substanz 0.1372 g Wasser und 0.5526 g Kohlensäure, entsprechend 6.67 pCt. Wasserstoff und 65.92 pCt. Kohlenstoff, und aus 0.3002 g Substanz bei 759.0mm Barom. und 5.2° Temperatur ein Volumen von 21.4 ccm, entsprechend 8.702 pCt. Stickstoff, erhalten.

	Toluylglycocoll	Schwebel I	Meyer II	Meyer III	
C	65.45	65.43	65.92	—	pCt.
H	6.66	6.87	6.67	—	"
N	8.48	—	—	8.70	"

Der Körper krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln und Blättchen, ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Säuren leicht löslich, reducirt Silbersalze sofort beim Erhitzen, langsam in der Kälte, und giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen mit Kupfersulfat noch die für Toluyl- und Phenylglycocoll charakteristische, smaragdgrüne Färbung, — aber sein Schmelzpunkt liegt bei 118—119° (116—118° Schwebel), also wesentlich verschieden von demjenigen des inzwischen dargestellten *o*-Toluylglycocolls, den Staats[1]) bei 149—150° angiebt, und auf Zusatz von Basen spaltet er *p*-Toluidin ab, während sich bei vorsichtiger Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit der ursprüngliche Körper regenerirt.

Es liegt also ein *p*-Toluidinsalz vor, iso- oder polymer dem Toluylglycocoll, und zwar das primäre Salz der Diglycol-*p*-toluylamidsäure

$$\begin{matrix} CH_2\cdots COOH \\ \diagdown\!\!=\!\!\diagup \\ N(C_7H_7) \\ \diagup\!\!=\!\!\diagdown \\ CH_2\cdots COOH \end{matrix} \quad , \qquad H_3N(C_7H_7)$$

was auch durch die Analysen des Kupfer- und Silbersalzes bestätigt wurde. Sein Vorkommen neben Toluylglycocoll entspricht vollkommen dem bereits von Heintz[2]) beobachteten Auftreten der Diglycolamidsäure neben Glycocoll bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monochloressigsäure.

---

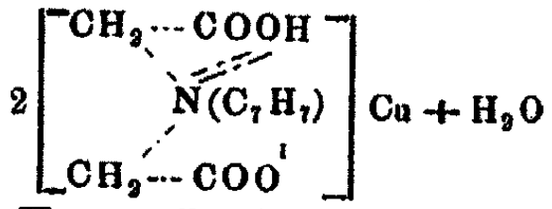
[1]) Staats, diese Berichte XIII, 137.

[2]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 1862, 122, 257 und 269; 124, 298; 1865, 136, 218; 1868, 145, 49.

Diglycol-*p*-toluylamidsaures Kupfer.

Wird eine wässerige Lösung des Körpers mit Kupfersulfat versetzt, so färbt sie sich, wie angegeben, prächtig smaragdgrün; fügt man zu einer heissen concentrirten Lösung Kupfersulfat, so erhält man das in grünen Nädelchen krystallisirende Kupfersalz; es ist selbst in heissem Wasser kaum löslich, sehr wenig in heissem Alkohol, aus dem es sich in glänzenden, grünen Nädelchen wieder abscheidet.

Zur Reindarstellung wurde es nach einander mit beiden Lösungsmitteln ausgekocht, um das sich bildende Toluidinsulfat und etwa nicht in Reaction getretenes Ausgangsmaterial zu entfernen. Die Analyse ergab von dem bei 100° getrockneten Salze 5.08 pCt. Wasserstoff und 50.47 pCt. Kohlenstoff; die Theorie für das primäre Kupfersalz:

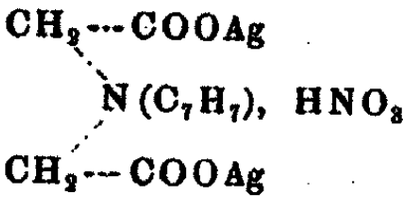


verlangt 4.95 pCt. Wasserstoff und 50.24 pCt. Kohlenstoff.

Diglycol-*p*-toluylamidsaures Silbernitrat.

Das in weissen Nädelchen krystallisirende Silbersalz wurde erhalten, indem das Toluidinsalz in wenig Ammoniak gelöst, vom ausgeschiedenen Toluidin abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt wurde. Die Verbindung ist leicht löslich in überschüssigem Ammoniak und schwärzt sich in der Kälte nur langsam, wird aber beim Erwärmen sofort zersetzt; sie wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei Lichtabschluss unter der Luftpumpe getrocknet.

Durch die Analysen wurden erhalten 43.84 pCt. Silber und 5.32 pCt. Stickstoff; ein Salz von der Zusammmensetzung



beansprucht 44.08 pCt. Silber und 5.71 pCt. Stickstoff.

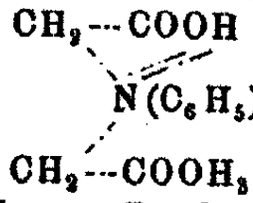
Phenylglycocoll und Diglycolphenylamidsäure.

Das Phenylglycocoll wurde ebenfalls durch Eintragen von 2 Molekülen Anilin und 1 Molekül Chloressigsäure in heisses Wasser und einige Zeit fortgesetztes Kochen dargestellt, aber die Gewinnung des diglycolphenylamidsauren Anilins ist sowohl in Folge der grösseren Löslichkeit dieses wie des Phenylglycocolls selbst mit Schwierigkeiten verknüpft. Durch fractionirte Krystallisation der noch warmen Lösun-

gen und immer erneutes Fractioniren der sich später abscheidenden, niedriger schmelzenden Krystallisationen wurde jedoch auch hier schliesslich ein Product erhalten, das in deutlich ausgebildeten, weissen Nadeln krystallisirt, die alsbald einen Stich ins Gelbe annehmen und einen constanten Schmelzpunkt von 99° besitzen.

In seinen Eigenschaften, bis auf die grössere Löslichkeit, gleicht es vollkommen dem oben beschriebenen Toluidinderivat der Diglycol-*p*-tolylamidsäure, ist löslich in Säuren, scheidet auf Zusatz von Basen Anilin ab und bildet Salze wie jenes, die jedoch nicht analysirt worden sind, bis auf das Anilinsalz selbst.

Dasselbe ergab aus 0.2226 g Substanz 0,1276 g Wasser und 0.5325 g Kohlensäure, entsprechend 6.37 pCt. Wasserstoff und 63.25 pCt. Kohlenstoff; der Theorie für den Körper



würden 5.96 pCt. Wasserstoff und 63.57 pCt. Kohlenstoff entsprechen.

Das Vorhandensein dieses Körpers neben Phenylglycocoll erklärt wohl die zwischen Michaelson und Lippmann's (gegen 110° l. c.) und meinen Angaben[1]) (126—127°) bestehende Differenz hinsichtlich des Schmelzpunktes.—Es dürfte übrigens kaum einem Zweifel unterliegen, dass sich auch in den Laugen anderer der zahlreich dargestellten substituirten Glycocolle complexere, von der Diglycolamidsäure sich herleitende Körper vorfinden.

---

246. K. Buschka: Ueber Gallein und Coerulein.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. Juni; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den von Baeyer entdeckten und untersuchten Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen nimmt neuerdings das Pyrogallolphtaleïn oder Galleïn, sowie das von demselben sich ableitende Coeruleïn ein grösseres Interesse in Anspruch. Baeyer wies schon in seinen ersten Veröffentlichungen über das Galleïn[2]) auf die nahen Beziehungen desselben zu den Farbstoffen des Roth- und Blauholzes, sowie auf die grosse Färbekraft desselben und des Coeruleïns hin. Beide Farbstoffe fanden seitdem Eingang in die Technik, und wird besonders das Coeruleïn als sehr ächter grüner Farbstoff geschätzt.

[1]) Diese Berichte VIII, 1156.
[2]) Diese Berichte IV, 457, 555, 663.

Im Jahre 1877 veranlasste Hr. Baeyer die HHrn. Feder und Voit im hiesigen Laboratorium zu einer Untersuchung des Galleïns, und untersuchten dieselben das Verhalten des Galleïns gegenüber reducirenden Mitteln, sowie die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dasselbe. Beide genannte Herren verliessen jedoch bald darauf wieder das Laboratorium, ohne etwas von den Ergebnissen ihrer Untersuchung zu publiciren, und hatten die Güte, als ich auf Veranlassung des Hrn. Baeyer die unterbrochene Untersuchung fortsetzte, mir die gewonnenen Resultate zur Verfügung zu stellen, wofür ich denselben hiermit meinen Dank abstatte. Die im Laufe der Untersuchungen gewonnenen Anschauungen über die Constitution des Galleïns und des Coeruleïns erlaube ich mir im Nachstehenden mitzutheilen. Das Material verdanke ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Das Galleïn ist wie die übrigen Phtaleïne ein Derivat des Phtalids. Baeyer gab in seiner letzten Mittheilung über das Galleïn [1]) an, dass dasselbe die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ besitzt, bei 180° getrocknet aber Wasser verliert, und dann die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7$ hat. Das bei 180° getrocknete Galleïn ist also wie das ihm in seinem ganzen Verhalten sehr nahe stehende Fluoresceïn ein Phtaleïnanhydrid. Indessen hat sich ergeben, dass dem Galleïn nicht die letztgenannte, sondern die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_{20}H_{10}O_7$ zukommt, und dass in demselben die beiden Pyrogallolreste auch noch durch zwei Sauerstoffatome chinonartig mit einander verbunden sind, indem bei der Bildung des Galleïns gleichzeitig eine Oxydation zweier Hydroxylgruppen der beiden Pyrogallolreste stattgefunden hat.

Darnach enthält das Galleïn nur noch zwei Hydroxylgruppen, und sollte man erwarten, dass es einen Diacetyl- und Dibenzoyläther gebe. Es bildet jedoch einen Tetraacetyl- und Tetrabenzoyläther, und muss man daher annehmen, dass bei dieser Aetherbildung die Chinongruppe gleichzeitig reducirt wird. Ein Analogon hierfür bieten das Chinon und das Chloranil.

Die Angaben darüber, wie sich das Chinon gegenüber Essigsäureanhydrid verhält, widersprechen sich allerdings bisher. Saramo [2]) erhielt durch Behandlung von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylhydrochinon; derselbe Körper sollte auch entstehen beim Erhitzen von Chinon mit Essigsäureanhydrid auf höhere Temperatur. Hesse wiederholte den letzteren Versuch [3]), erhielt dabei aber kein Diacetylhydrochinon. Auch ich fand, dass das Chinon von Essigsäureanhydrid selbst bei längerem Erhitzen auf hohe Temperatur

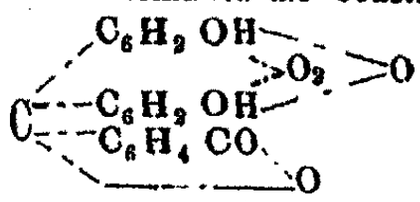
[1]) Diese Berichte IV, 668.
[2]) Diese Berichte XII, 680.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 200, 240.

kaum angegriffen wird, bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat jedoch in der That Diacetylhydrochinon giebt.

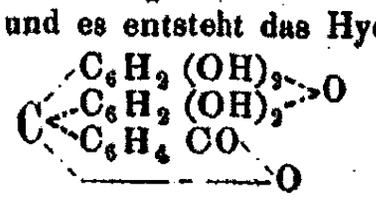
Ebenso giebt auch das Galleïn beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf hohe Temperatur nur schwierig die Acetylverbindung, wird jedoch durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht in dieselbe übergeführt.

Endlich erhielt Graebe[1]) beim Erhitzen von Chloranil mit Acetylchlorid Diacetyltetrachlorhydrochinon.

Es spricht also nichts gegen die Annahme einer Chinongruppe im Galleïn, und dasselbe hat demnach die Constitution:

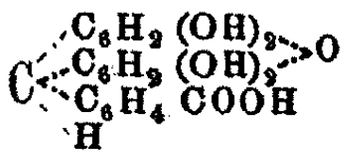


Bei Behandlung mit Kalilauge und Zinkstaub wird zunächst die Chinongruppe reducirt, und es entsteht das Hydrogalleïn:

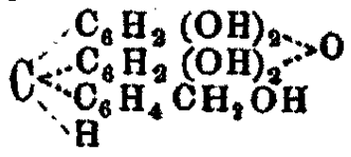


Der Tetraacetyläther des Hydrogalleïns ist identisch mit dem aus dem Galleïn erhaltenen Acetyläther.

Bei weiterer Reduktion entsteht das dem Phenolphtalin vollständig entsprechende Gallin:



Den Namen Gallin legte Baeyer ursprünglich dem bei Reduktion des Galleïns in saurer Lösung entstehenden Körper bei; da dieser jedoch dem Phtalol entspricht und die Constitution:



hat, so will ich denselben Gallol nennen und das erstere Gallin, um die Analogie in der Bezeichnung der Phtaleïne und ihrer Derivate zu wahren.

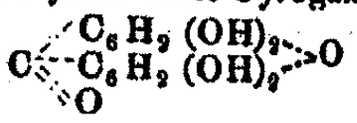
Das Gallin giebt einen Tetraacetyläther, das Gallol einen Pentaacetyläther.

Bei der Einwirkung von Brom auf das Galleïn entsteht ein Dibromgalleïn.

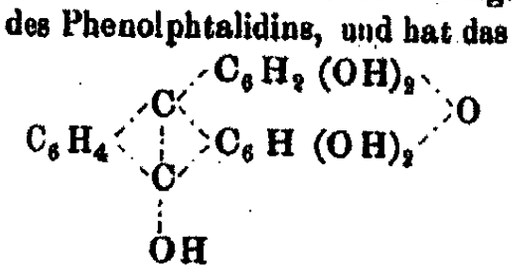
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 13.

Durch Schmelzen mit Aetzkali wird das Galleïn in gleicher Weise wie das Phenolphtaleïn gespalten und es entsteht unter Reduktion der Chinongruppe das Anhydrid eines Pyrogallolketons:

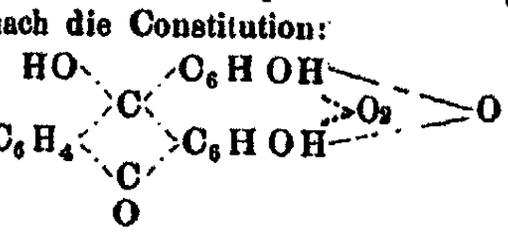


Die Bildung des Coerulins aus dem Gallin durch Behandeln des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt auf analoge Weise, wie die Bildung des Phenolphtalidins, und hat das Coerulin die Formel:

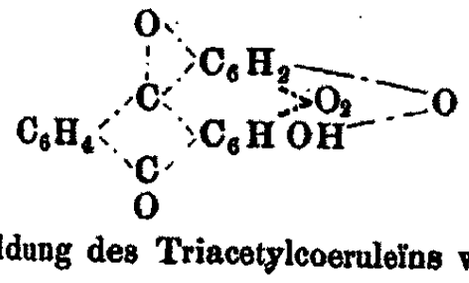


Das Coerulin giebt einen Tetraacetyläther.

Durch Oxydation geht das Coerulin in das Coeruleïn über. Dieses entsteht direkt beim Erhitzen des Galleïns mit concentrirter Schwefelsäure. Das Coeruleïn enthält daher ebenfalls eine Chinongruppe. Wenn es im übrigen dem Phenolphtalideïn analog constituirt wäre, so müsste es darnach die Constitution:



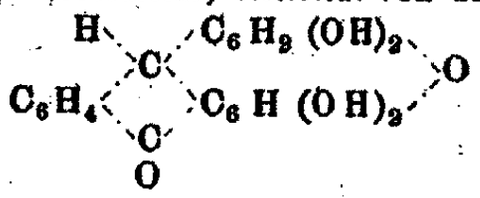
haben, und unter Reduktion der Chinongruppe beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid einen Tetraacetyläther geben. Es giebt jedoch einen rothgefärbten Triacetyläther, der durch schweflige Säure zu einer farblosen Verbindung reducirt wird. Wenn man nun nicht annehmen will, dass bei der Bildung dieses Triacetyläthers abweichend von dem Verhalten des Phenolphtalideïns eine Acetylgruppe in die Hydroxylgruppe des einen mittleren Kohlenstoffatoms eingetreten, und die Chinongruppe unverändert geblieben ist; so bleibt nur die andere Möglichkeit, anzunehmen, dass bei der Bildung des Coëruleïns unter Wasseraustritt zwischen dem einen Kohlenstoffatom der mittleren Kohlenstoffgruppe und dem einen Pyrogallolreste eine Sauerstoffbindung ähnlich, wie in der Rosolsäure eingetreten ist, und das Coeruleïn daher die Constitution:



hat. Bei der Bildung des Triacetylcoeruleïns wird dann, wie bei der

Entstehung des Tetraacetylgalleïns, die Chinongruppe reducirt, und es erklärt sich, dass der rothgefärbte Triacetyläther, der noch die rosolsäureähnliche Bindung enthält, mit schwefliger Säure sich zu einer farblosen Doppelverbindung vereinigt.

Ob die bei Reduktion des Triacetylcoeruleïns entstehende farblose Verbindung ein Triacetylcoerulin, oder das Derivat eines dem Coerulin isomeren Tetrahydrocoeruleïns, vielleicht von der Formel:



ist, muss dahingestellt bleiben. Für das letztere scheint zu sprechen, dass diese Verbindung auch in saurer Lösung sich schnell oxydirt, während Coerulin in saurer Lösung beständiger ist.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt das Coeruleïn wie das Phenolphtaleïn Phenylanthracen.

Eine ausführliche Abhandlung über das Galleïn und Coeruleïn wird demnächst in den Annalen erscheinen.

München, 3. Juni 1881.

---

247. Ad. Claus und O. May: Ueber Azophtalsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der Azophtalsäure wird reine Nitrophtalsäure[1]) in verdünnter Natronlauge zur schwach alkalischen Reaktion gelöst, und in diese Lösung auf 100 g der Säure das Amalgam aus 60 g Natrium und 4 kg Quecksilber unter lebhaftem Umschütteln nach und nach — zuerst in sehr kleinen Portionen und unter Abkühlen des Reaktionsgefässes — eingetragen. Im Anfang nimmt die Flüssigkeit eine immer dunkler werdende grünbraune Farbe an, die allmählig in rothbraun übergeht. Nach dem Zugeben der ganzen Amalgammenge erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbad, bis sich Gasblasen von Wasserstoff entwickeln. War eine ziemlich concentrirte Lösung zur Anwendung gekommen, so scheidet sich während der Reduktion in der Kälte ein gelbbrauner Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen

---

[1]) Die Nitrophtalsäure haben wir durch Nitriren aus Phtalsäureanhydrit (May, Inaug.-Dissert., Freiburg, 1880) dargestellt. Die vollkommen reine Säure schmilzt bei 219—220° C. (uncorr.), wonach die früheren Angaben des Schmelzpunktes (zu 212—213° C.) zu berichtigen sind.

oder beim Verdünnen mit Wasser leicht wieder auflöst. — Nach gehörigem Concentriren der direkt gewonnenen alkalischen Lösung krystallisirt beim Stehen der syrupdicken Flüssigkeit das azophtalsaure Natron in schönen Krystallen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser leicht rein erhalten werden.

Die freie **Azophtalsäure** wird aus den Lösungen des Natronsalzes durch Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. in Form eines lockern, goldgelben Niederschlages ausgefällt, der in dieser Form in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist. Nach dem Trocknen bildet die Säure ein feines, rein gelbes Pulver, das von viel kochendem Wasser gelöst wird und beim langsamen Erkalten dieser Lösung zum Theil in kleinen Krystallnädelchen sich ausscheidet. Die wässrigen Lösungen reagiren stark sauer. In Aether und Alkohol ist die Säure nicht löslicher als in Wasser. Beim Erhitzen beginnt sie bei etwa 220° C. sich zu bräunen, fängt bei 230° C. an zu schmelzen, schmilzt aber vollkommen erst bei 250° C. unter lebhafter Zersetzung. Durch sehr vorsichtiges Erhitzen kleiner Mengen gelingt es, aus der trocknen Azophtalsäure ein in gelblich weissen, feinen Nadeln sich ansetzendes Sublimat zu erhalten, das jedoch noch nicht näher untersucht werden konnte. Uebrigens tritt diese Sublimation schon bei 140 bis 150° C. ein, denn wenn man bei dieser Temperatur zu trocknen versucht, ist kein constantes Gewicht zu erzielen, obgleich die Säure schon bei 120° C. vollkommen entwässert ist, wie die folgende mit bei dieser Temperatur getrockneter Substanz ausgeführte Analyse beweist:

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_8$	Gefunden
C	53.63	53.56 pCt.
H	2.79	2.98 -
N	7.81	7.93 -

Das **Azophtalsaure Natron** krystallisirt sehr schön in grossen, gelbrothen Krystallen von der Farbe des sauren chromsauren Kalis, welche die Combination zweier monoklinen Prismen darstellen und einen starken Dichroismus zeigen. Die Krystalle enthalten 10 Moleküle Krystallwasser, verwittern schon bei gewöhnlicher Temperatur und verlieren ihr Wasser bei 110° C. vollkommen; das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch — das krystallisirte Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und die concentrirten Lösungen haben eine dunkelrothbraune Farbe.

Die Krystallwasserbestimmung ergab 28.62 und 28.3 pCt. H_2O; die Formel, $Na_4 . C_{16}H_6N_2O_8 + 10H_2O$, verlangt 28.75 pCt. H_2O.

Für das entwässerte Salz lieferten die Analysen folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I	II	III	
C	30.6	29.9	—	—	pCt.
H	4.2	4.4	—	—	-
Na	20.62	20.59	20.38	20.618	-

Das Azophtalsaure Kali krystallisirt in feinen, langen, meist zu dicken Bündeln vereinigten Nadeln von brauner Farbe und prachtvollem gelbbraunen Metallglanz; die Krystalle enthalten 6 Moleküle Krystallwasser, das sie bei 110° C. vollständig abgeben, und sind an feuchter Luft zerfliesslich.

Gefunden wurden: 18.3 pCt. und 17.9 pCt. H_2O, während die Formel $K_4 . C_{16}H_6N_2O_8 + 6H_2O$ 17.5 pCt. H_2O verlangt.

Das entwässerte Salz lieferte 29.61 pCt. und 29.92 pCt. K — berechnet 30.04 pCt. K.

Saure Salze der Alkalimetalle haben wir bis jetzt nur in kleinen, nadelförmigen oder undeutlichen Krystallen von nicht constanter Zusammensetzung erhalten können.

Beim Eindampfen einer Auflösung von Azophtalsäure in überschüssigem Ammoniak wird die Flüssigkeit allmählig sauer und scheidet nach sehr starker Concentration ein körniges Krystallpulver aus. Das neutrale Ammoniaksalz, das man erhält durch stets erneuerten Zusatz von Ammoniak zu der eindampfenden Lösung, scheint nicht zu krystallisiren, sondern bildet schliesslich eine braune, harzige Masse.

Die Azophtalsaure Magnesia dagegen krystallisirt leicht in grossen, prachtvoll gelbrothen, durchsichtigen Krystallaggregaten. Diese sind an der Luft beständig, lösen sich ziemlich leicht in Wasser und enthalten 18 Moleküle Krystallwasser, entsprechen also der Formel: $Mg_2 . C_{16}H_6N_2O_8 + 18H_2O$.

Gefunden 44.85 pCt. H_2O, und in dem entwässerten Salz 11.67 pCt. Mg.

Berechnet 44.62 pCt. H_2O, und in dem entwässerten Salz 11.93 pCt. Mg.

Das Azophtalsaure Silber fällt aus den Lösungen der neutralen Salze auf Zusatz von salpetersaurem Silber als gelber, pulveriger Niederschlag, der in Wasser unlöslich, auch am Licht ziemlich beständig ist und beim Erhitzen schwach verpufft. — Das Salz ist wasserfrei.

Gefunden 54.5 pCt. Ag; Berechnet 54.9 pCt. Ag.

Der Azophtalsaure Baryt ist gleichfalls ein in Wasser unlöslicher, gelber, pulverförmiger Niederschlag, der kein Wasser enthält. — Gefunden 43.86 pCt. Ba; Berechnet 43.63 pCt. Ba.

Bei der trocknen Destillation eines Gemenges von azophtalsaurem Kalk (dem Barytsalz ganz ähnlicher Niederschlag) mit Kalk wird Azophenylen neben einer Anzahl anderer, meist öliger Produkte

erhalten; ob bei der gleichen Behandlung des Kupfer- resp. Silbersalzes (analog dem Verhalten der entsprechenden azobenzoësauren Salze) Azobenzol gebildet wird, ist noch zu constatiren.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, oder auch mit Zinnchlorür wird die Azophtalsäure in der Hitze leicht in eine neue Säure — voraussichtlich Benzidintetracarbonsäure — übergeführt, mit deren eingehender Untersuchung Hr. Hemmann im hiesigen Laboratorium augenblicklich noch beschäftigt ist.

Freiburg i/B., 10. Juni 1881.

---

248. Ad. Claus und C. Diernfellner: Ueber Nitrobromanthrachinone.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben die vor einiger Zeit (diese Berichte XIV, 977) mitgetheilten Untersuchungen fortgesetzt, hauptsächlich in der Absicht, solche substituirte Anthrachinonderivate aufzufinden, in welchen Bromatome resp. Nitrogruppen der einfachen Umsetzung mit Kali, Ammoniak u. s. w. in ähnlicher Weise zugänglich sind, wie das für die Dinitrochlorbenzole nachgewiesen ist.

Ein Gemisch von 2 Theilen rauchender Schwefelsäure und 3 Theilen rauchender Salpetersäure wirkt auf Tribromanthracen schon in der Kälte ziemlich heftig ein: Allein nach kurzer Zeit hört diese Reaktion auf und man muss nun längere Zeit kochen, um vollständige Lösung zu erzielen. Beim Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser fällt ein gelber, voluminöser Niederschlag aus, aus dem man nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig Krystallnadeln von schön gelber Farbe erhält, die den constanten Schmelzpunkt 213° C. (uncorr.) besitzen. Wie die Analysen ergeben, ist diese Verbindung:

Dinitromonobromanthrachinon: $C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C	44.56	43.72	44.12	pCt.
H	1.32	2.19	2.00	-
Br	21.22	20.51	20.87	-

Die Krystalle lösen sich, wie in Eisessig, so auch ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, weniger in Aether und in Alkohol; sie sind nicht sublimirbar, sondern zersetzen sich, nachdem sie bei

213° C. zu einer braunen, glasartig erstarrenden Masse geschmolzen sind, beim weiteren Erhitzen unter Hinterlassung einer reichlichen, Stickstoff-haltigen Kohle. — Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam erfolgt die Chinonreaktion äusserst schön und charakteristisch: Kalilauge, Ammoniak, auch Anilin wirken, rothe Produkte bildend, ziemlich leicht ein, doch müssen diese Produkte, wie auch die bei der Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr entstehenden noch näher untersucht werden.

Wie schon in meiner vorigen Mittheilung (l. c. 980) erwähnt ist, erhält man bei vorsichtigem Behandeln von Tetrabromanthracen mit Salpetersäure, indem man nicht so lange kocht, bis sich Alles gelöst hat, sondern nach kurzem Kochen die von der ungelöst gebliebenen Substanz durch Glaswolle abfiltrirte Lösung in kaltes Wasser giesst:

Mononitrobibromanthrachinon: $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$. Diese Verbindung ist sublimirbar und wird durch Sublimation in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 245° C. (uncorr.) erhalten; sie löst sich leicht in heissem Eisessig, wenig in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	40.87	41.07	40.72 pCt.
H	1.21	1.38	1.56 -
Br	38.92	39.06	39.38 -

Beim Behandeln mit Alkohol und Natriumamalgam zeigt das Nitrobibromanthrachinon genau die nämlichen Erscheinungen, wie ich sie (diese Berichte XIV, 979) für Nitroanthrachinon beschrieben habe, und es entsteht, wenn die genügende Menge Natriumamalgam in die Reaktion eingeführt ist, quantitativ Amidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 254° C. (uncorr.); die Reduktion der Nitrogruppe wie die Substitution des Broms durch Wasserstoff erfolgt schon in der Kälte mit Leichtigkeit, und bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurden 38.2 pCt. Brom aus dem gebildeten Bromnatrium gefunden.

Auch in saurer Lösung, durch Zink und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure u. s. w. geht die Reduktion der Nitrogruppe leicht vor sich, aber die Bromatome werden dabei der Verbindung nicht durch Substitution entgegen. Reibt man die gelben Krystallnadeln des Nitrobibromanthrachinons mit concentrirter Zinnchlorürlösung in der Kälte zusammen, so verwandeln sie sich in eine tief dunkelrothe Krystallmasse, die dem Amidoanthrachinon vollkommen gleich sieht. Durch Sublimation des getrockneten Produktes erhält man prachtvoll rothe, feine Nadeln, die bei 169—170° C. (uncorr.) schmelzen und Amidobibromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$ sind.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	44.09	44.65	44.18 pCt.
H	1.85	2.40	1.89 „
Br	41.99	42.10	41.53 „

Die Krystalle sind in allen Lösungsmitteln nur in geringer Menge löslich: am besten lösen sie sich noch in einem Gemisch von Alkohol und Aether, dagegen nur sehr wenig in Eisessig, Benzol, Chloroform u. s. w. In verdünnten Säuren sind sie unlöslich, besitzen also keine basischen Eigenschaften. Durch Natriumamalgam wird ihnen das Brom mit Leichtigkeit entzogen, indem sich Amidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 254° C. bildet. Bei einem derartigen quantitativ ausgeführten Versuch ergab die Bestimmung des an Natrium gebundenen Broms, auf die angewandte Substanz berechnet, 41.40 pCt. Brom.

Kocht man Nitrobibromanthrachinon mit alkoholischer Natron- oder Kalilauge, so färbt sich die Lösung schnell braun, aber auch nach tagelangem Kochen sind nur geringe Mengen der Substanz in Lösung gegangen, der weitaus grösste Theil ist, allerdings mit brauner, fast schwarzer Farbe, ungelöst geblieben. Durch zweimaliges Sublimiren konnten aus diesem Rückstand etwa 60 pCt. der angewandten Menge an reinem, unveränderten Nitrobibromanthrachinon wiedergewonnen werden. Der Rückstand, der nach dem Eindunsten der braunen, alkoholischen Lösung hinterbleibt, löst sich fast ganz in wenig Wasser auf und aus dieser Lösung fällt beim Uebersäuern mit Salpetersäure eine Substanz in gelbbraunen Flocken, die sich schnell zu einer braunen, schmierigen Masse zusammensetzen. Dieser Körper hinterbleibt aus Aether in undeutlichen, leicht zerfliessenden Kryställchen, sublimirt zu hellgelben, bei 170° C. etwa schmelzenden Blättchen, die sich an der Luft bräunen, schnell zerfliessen und sich durch ihre Löslichkeit in Ammoniak, Natron, Barytwasser u. s. w. als eine Phenol-artige Verbindung documentiren. Da sich in der oben erwähnten salpetersauren Lösung Brom, wenn auch nur in geringer Menge, so doch deutlich nachweisen lässt, so wird man wohl nach Allem kaum zweifeln können, dass wirklich beim Kochen des Nitrobibromanthrachinons mit alkoholischer Alkalilösung Ersetzung von Brom durch Hydroxyl erfolgt, allein jedenfalls geht diese Reaktion nur schwierig vor sich und man wird dieselbe wohl schon durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr begünstigen müssen, um die zur näheren Untersuchung nöthige Menge des Umsetzungsproduktes zu erzielen.

Leicht und glatt verläuft die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Nitrobibromanthrachinon, wenn man einige Zeit im geschlossenen Rohr auf 100° C. erhitzt. In den erkalteten Röhren,

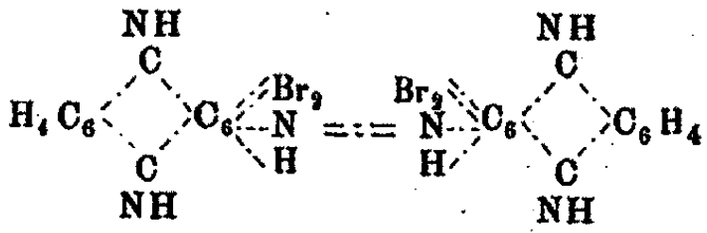
die beim Oeffnen keinen Druck zeigen, befindet sich eine braune Ausscheidung, zum Theil in deutlich ausgebildeten Krystallen, und darüber stehend eine dunkelrothe, alkoholische Lösung, aus welcher auf Wasserzusatz braune Flocken gefällt werden, die dieselbe Substanz, wie die Ausscheidung, sind. Weist schon die Thatsache, dass die wässrig alkoholische Flüssigkeit kein Bromammonium enthält, und dass sich auch der Abscheidung durch Wasser Nichts entziehen lässt, darauf hin, dass der neue Körper ohne Betheiligung des Broms an der Reaktion entstanden ist, so beweisen das die folgenden, mit der durch Sublimation gereinigten Substanz ausgeführten Analysen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	45.03	44.80	44.73 pCt.
H	2.77	2.34	2.12 -
Br	42.74	42.48	— -
N	10.60	11.10	11.47 -

Diese Zahlen zeigen, dass der neue Körper sauerstofffrei ist, und führen zu der einfachsten Formel: $C_{14}H_7Br_2N_3$, welche verlangt:

	Berechnet
C_{14}	44.56 pCt.
H_7	1.85 -
Br_2	42.42 -
N_3	11.14 -

Es dürfte danach wohl am nächsten liegend erscheinen, die Verbindung als ein Azoderivat des Anthracens anzusprechen, in welchem die Chinonsauerstoffatome durch Imidgruppen ersetzt sind, wie es etwa die folgende Formel — mit der Molekulargrösse $C_{28}H_{14}Br_4N_6$ —



und die Bezeichnung Tetrabromtetraimidoazoanthracen ausdrückt.

Die Verbindung löst sich in Alkohol und Aether ziemlich schwer, etwas leichter in Eisessig und Benzol mit orangerother Farbe und sublimirt in schönen, hellrothen Nadeln, die bei 233° C. (uncorr.) schmelzen; in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren ist sie selbst beim Kochen vollkommen unlöslich. — Näheres über diese interessante Substanz hoffe ich in Bälde mittheilen zu können.

Durch Behandeln des Tetrabromanthracens mit einem Gemisch von 2 Theilen rauchender Schwefelsäure und 3 Theilen rauchender Salpetersäure (10 Gewichtstheile des Gemisches auf 1 Gewichtstheil Tetrabromanthracen) ist es uns gelungen, auch ein Dinitrobibromanthrachinon darzustellen.

Die Anfangs beim Zusammenbringen der Substanzen von selbst lebhaft eintretende Reaktion muss auch in diesem Fall durch längeres Kochen zu Ende geführt werden, bis vollkommen klare Lösung entstanden ist. — Die durch Eingiessen der Reaktionsmasse in kaltes Wasser erhaltene hellgelbe Substanz wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, bis sie den Schmelzpunkt 239° C. (uncorr.) zeigt. Die Analysen des so erhaltenen Präparates gaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II	
C	36.84	36.60	—	pCt.
H	0.87	1.20	—	-
Br	35.08	35.82	35.23	-

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in Benzol und Chloroform etwas leichter löslich und, wie gesagt, am besten aus heissem Eisessig umzukrystallisiren und wird dabei in kleinen, gelben Nädelchen erhalten. Sie ist nicht sublimirbar, sondern wird beim Erhitzen über 250° C. vollkommen unter Verkohlung zersetzt. — Mit Natriumamalgam und Alkohol giebt sie die charakteristische Anthrachinonreaktion und wird dann bei fortgesetzter Einwirkung schliesslich vollkommen in Diamidoanthrachinon (Schmelzpunkt 236° C.) übergeführt (vergl. diese Berichte XIV, 981). — Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird die Reduktion der Nitrogruppen, oder wenigstens einer derselben ebenfalls leicht bewirkt, aber ohne dass Brom durch Wasserstoff substituirt wird. Man erhält so einen braunrothen, aus Eisessig in dichten, rothen Nädelchen ausfallenden Körper, der aber nicht sublimirbar ist und bei etwa 180—183° C. (uncorr.) schmilzt. Nach vorläufigen Analysen halte ich dieses Produkt für Nitroamidobibromanthrachinon oder ein Gemenge dieser Verbindung mit anderen Reduktionsprodukten. Jedenfalls geht es durch Einwirkung von Natriumamalgam in Diamidoanthrachinon mit Leichtigkeit über.

Das Dinitrobibromanthrachinon wird von Alkalien, auch in wässriger Lösung in der Kälte, leicht angegriffen, indem eine rothe bis braune Lösung entsteht; ebenso bildet verdünntes alkoholisches Ammoniak beim Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler eine rothe Verbindung, während gleichzeitig Bromammonium erzeugt wird. Anilin bewirkt in der verdünnten, schwachgelb gefärbten, alko-

hollschen Lösung des Dinitrobibromanthrachinons beim Erwärmen sofort eine prachtvoll purpurrothe Färbung der Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser ein dunkelvioletter Niederschlag fällt, der sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ziemlich leicht mit ausserordentlich schönen Farbennüancirungen wieder auflöst. — Mit der näheren Untersuchung dieser Reaktionen, sowie der bei ihnen entstehenden Produkte bin ich soeben in Gemeinschaft mit Hrn. Campuzano beschäftigt.

Freiburg i/B., den 10. Juni 1881.

249. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber ein neues [drittes] im Dippel'schen Oele enthaltenes Homologes des Pyrrols.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich sind im nicht basischen Theile des animalischen Theeres das Pyrrol und seine Homologen enthalten. Bis jetzt wurden nur zwei dieser Letzteren (das Homo- und Dimethylpyrrol) isolirt und beschrieben. [1])

Bei der Untersuchung der zwischen 170° und 200° siedenden Fraktionen des rohen Oeles haben wir das dritte Homologe des Pyrrols entdeckt. Wir werden diese Verbindung

„Trimethylpyrrol"

nennen, obwohl wir bis jetzt nicht im Stande sind, die Anzahl und die Natur der Seitenketten zu bestimmen.

Die neue Verbindung haben wir auf folgende Art dargestellt:

Die zwischen 170 und 200° siedende Fraktion des rohen Thieröles wurde zur Entfernung der Fettsäurenitrile wiederholt mit Aetzkali gekocht und dann der fraktionirten Destillation unterworfen. Es wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, alles das, was unter 180° überging, zu sondern; die höher siedenden Oele wurden in 2 Partien, eine zwischen 180° bis 195° und die zweite zwischen 195 bis 205° aufgefangen, welche von einander getrennt weiter behandelt wurden.

Zur Isolirung des darin vermutheten neuen Pyrrols haben wir uns der Kaliumverbindung bedient. Das Kalium wirkt nur sehr langsam auf die höheren Pyrrole ein; wir mussten deshalb sehr lange (einige Tage) die Flüssigkeit in einem Oelbade am Rückflusskühler erhitzen und von Zeit zu Zeit die Kaliumstückchen eintragen. In dem Maasse als das Metall verschwindet, sammelt sich am Boden des Kolbens ein dunkelbraun gefärbtes schweres Oel an, welches beim Erkalten zu einer fast schwarzen, glänzenden, spröden, glasartigen Masse erstarrt.

[1]) Diese Berichte XIII, 65—85 und Monatshefte f. Chemie I, 293—295.

Wenn das Kalium nicht mehr einwirkt, giesst man nach dem Erkalten das unangegriffene Oel ab, zerschlägt den Kolben, pulverisirt den festen Rückstand und wäscht ihn anhaltend mit absolutem Aether. Um das freie Pyrrol zu erhalten, behandelt man die Kaliumverbindung mit Wasser. Es sondert sich alsbald eine Schicht eines auf dem Wasser schwimmenden, dunkelbraun gefärbten Oeles ab, welches mit Wasserdämpfen abgetrieben wird.

Das vom Wasser getrennte Oel wurde nach dem sorgfältigen Trocknen mit Aetzkali fraktionirt destillirt.

Die beiden oben erwähnten Partieen (180°—195° und 195°—205°) wurden, eine jede für sich, auf eben die beschriebene Weise behandelt, und die daraus erhaltenen Pyrrole ergaben bei der fraktionirten Destillation folgende Resultate.

Es ist nicht möglich, einen bestimmten Siedepunkt zu erhalten, vielmehr sahen wir uns genöthigt, folgende Fraktionen zu sondern und jede für sich zu analysiren. Wir fügen gleich hinzu, dass alle diese bei verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Partieen dieselbe Zusammensetzung zeigten, welche der Formel:

„$C_7 H_{11} N$“

entspricht.

Wir haben folgende Fraktionen analysirt:

I. 180° — 182°,
II. 188° — 190° und
III. 190° — 195°.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. Fraktion [180° — 182°].

	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_7 H_{11} N$
C	76.89	—	77.06 pCt.
H	10.15	—	10.10 -
N	—	12.60	12.84 -
	99.64		100.00 pCt.

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte[1])	3.76	3.78

II. Fraktion [188° — 190°].

	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_7 H_{11} N$
C	77.02	—	77.06 pCt.
H	10.25	—	10.10 -
N	—	12,46	12.84 -
	99.73		100.00 pCt.

[1]) Nach Victor Meyer's Luftverdrängungs-Methode.

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	3.83	3.78

III. Fraktion [190° — 195°].

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}N$
C	76.82	77.06 pCt.
H	10.51	10.10 „

Aus diesen Zahlen geht somit mit Sicherheit hervor, dass in der vorliegenden Fraktion [180° — 195°] zwei oder mehrere Verbindungen von der Formel „$C_7H_{11}N$“ enthalten sind, wir halten es für sehr wahrscheinlich, dass darin die zwei isomeren Trimethylpyrrole vorkommen.

Die angegebenen Siedepunkte [180 — 182°, 188 — 190° und 190 — 195°] können natürlich nicht als physikalische Constanten betrachtet werden, da es nicht möglich ist, durch die fraktionirte Destillation allein die einzelnen Isomeren zu trennen.

Die Pyrrole der Formel „$C_7H_{11}N$“ sind, frisch destillirt, farblose, ölige Flüssigkeiten, die sich aber ungeheuer leicht am Licht und namentlich an der Luft gelb und endlich schwarzbraun färben. Auf Papier hinterlassen sie Flecke, die nach einigen Minuten eine rothbraune Färbung annehmen. Sie besitzen einen ziemlich starken, unangenehmen Geruch, welcher ein bischen an jenen des Pyrrols erinnert.

Sie sind wenig löslich in Wasser, leichter in concentrirten Mineralsäuren, aus welchen sie durch Wasser oder Alkalien herausgefällt werden. In Wasser suspendirt geben sie mit Quecksilberchlorid einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Die chlorwasserstoffsaure Lösung der Trimethylpyrrole reducirt Platinchlorid und giebt beim Kochen damit einen schwarzen Niederschlag. Ihre Dämpfe röthen einen in Salzsäure getauchten Fichtenspahn. Sie wirken sehr langsam auf das metallische Kalium ein, und die Kaliumverbindung ist glasartig und braun gefärbt.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Trimethylpyrrole gegen concentrirte Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung hat eine hellgelbe Farbe und kann zum Sieden erhitzt werden, ohne dass Verharzung eintritt. Letztere bemerkt man erst, wenn man die Flüssigkeit zur Trockene abdampft. Behandelt man aber den Rückstand mit Aetzalkalien, so nimmt man neben Ammoniak einen Geruch nach Pyridinbasen wahr.

Wir haben dieses Verhalten weiter verfolgt und zu diesem Zwecke die Trimethylpyrrole mit concentrirter Salzsäure durch 2 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war gar kein Druck bemerkbar. Man verdampft den Inhalt derselben zur Trockene und destillirt den mit Aetzkali versetzten harzigen Rück-

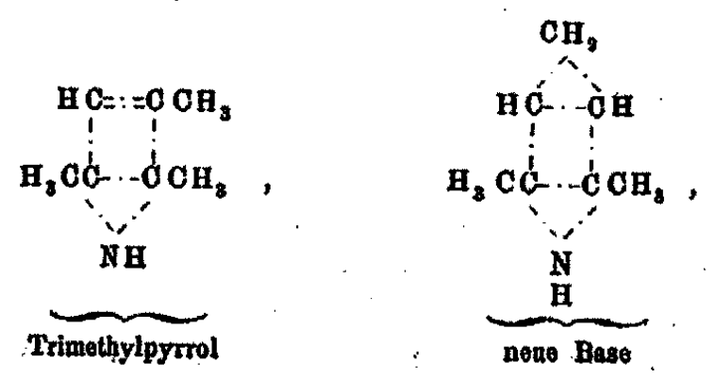
stand, in welchem aber deutlich farblose Krystalle zu erkennen sind, mit Wasserdämpfen. Es destillirt neben viel Ammoniak ein in Wasser lösliches, alkalisch reagirendes Oel und etwas rothe harzige Substanz.

Man neutralisirt mit Salzsäure, dampft zur Trockene ab, löst den rothviolett gefärbten, krystallinischen Rückstand in Wasser auf und destillirt ihn nach dem Alkalischmachen nochmals mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockene abgedampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit viel festem Aetzkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung enthält die ganze Base und fast gar kein Ammoniak. Nach dem Verdunsten des Aethers löst man das Oel in Salzsäure und fällt fraktionirt mit Platinchlorid.

Das dunkelgelb gefärbte Platindoppelsalz gab, bei 105° getrocknet, einen Platingehalt von 31.65 pCt.

Eine Base von der empirischen Formel des Trimethylpyrrols würde als Platindoppelsalz $[C_7H_{11}N . HCl . PtCl_4]$ 31.23 pCt. Platin verlangen.

Wir glauben, dass in der That beim Erhitzen des Trimethylpyrrols mit Salzsäure eine molekulare Umlagerung stattfindet, welche vielleicht durch folgende Formeln darzustellen wäre:



in welchem Falle man mit einem „Dihydrolutidin" zu thun hätte.

Wir halten diese Deutung deshalb für wahrscheinlich, weil der charakteristische Geruch der neuen Base und eine kürzlich von uns beschriebene Reaktion [1]) dafür zu sprechen scheinen.

Wir hoffen in Bälde auf diesen Körper zurückkommen zu können.

Wir haben nicht versucht, das Acetylderivat des Trimethylpyrrols darzustellen, weil uns das Vorhandensein der Imidgruppe in dieser Base schon durch die Existenz einer Kaliumverbindung derselben und durch die Analogie mit den zwei anderen schon bekannten, ebenfalls im Thieröl vorkommenden Homologen des Pyrrols, genügend bewiesen erscheint.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1158.

Schliesslich halten wir es für nicht überflüssig, sämmtliche bisher bekannte wirkliche Homologe des Pyrrols in eine Tabelle zusammenzufassen und sie den entsprechenden Verbindungen aus der Pyridinreihe gegenüber zu stellen:

Pyrrolreihe	Siedepunkt	Pyridinreihe	Siedepunkt
Pyrrol [C_4H_5N] [1]	126° [2]	Pyridin	117°
Homopyrrol [C_5H_7N] [3]	142—143°	Picolin [5]	140.1°
α- und β-	147—148°	α- und β-	133.9°
Dimethylpyrrol [C_6H_9N] [4]	165° (?)	Lutidin [6]	150—170°
Trimethylpyrrol [$C_7H_{11}N$]	180—195°	Collidin [7]	180—195°

Wir hoffen alsbald diese Reihe zu vervollständigen.

Rom, Istituto Chimico, den 8. Juni 1881.

250. A. Ladenburg: Versuche zur Synthese von Tropin und dessen Derivate.

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

Schon in einer früheren Mittheilung habe ich einige Versuche veröffentlicht, welche die Synthese von Tropin und von Abkömmlingen desselben bezweckten (vergl. diese Berichte 14, 227). Da diese Absicht damals nicht erreicht wurde, so habe ich diese Versuche in der schon damals angedeuteten Richtung fortgesetzt und theile jetzt einige weiter so gewonnenen Resultate mit, welche allerdings das gesteckte Ziel nicht erreichen liessen.

I. Valerylentrimethylaminbromür.

Die Darstellung dieser Verbindung habe ich schon früher besprochen (l. c.). Sie entsteht aus Trimethylamin und Valerylenbromür.

[1]) Diese Berichte XIV, 1153.
[2]) Diese Berichte XIII, 65—85.
[3]) Diese Berichte XIII, 65—85 und XIV, 1053.
[4]) Diese Berichte XIII, 65—85.
[5]) Diese Berichte XII, 2008—2010.
[6]) Monatshefte für Chemie I, 46.
[7]) Diese Berichte XIV, 1002.

Aus ihrer Lösung wurde durch Jodwasserstoff ein schwerlösliches Jodobromür gefällt von der Formel $C_8H_{17}NBrJ$.

Dasselbe Bromojodür erhält man leichter rein und in grösseren Mengen, wenn man die wässrige Lösung des aus Valerylenbromür und Trimethylamin entstehenden Produkts mit frisch gefälltem Silberoxyd schüttelt, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Es fallen sofort Krystalle aus, die mehrfach aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich sind, umkrystallisirt wurden.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NBrJ$
C	29.22	28.76 pCt.
H	5.41	5.09 -

Diese Verbindung enthält also das Brom noch weit fester gebunden, als die von Hofmann untersuchte Verbindung $(CH_3)_3NC_2H_4Br_2$, da aus der letzteren der gesammte Bromgehalt durch Silberoxyd zu entziehen war, was bei dem aus Valerylenbromür entstehenden Körper nicht der Fall ist.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung des Bromojodürs mit Chlorsilber geschüttelt, so wird das Jod gegen Chlor ausgetauscht und das Filtrat vom Jodsilber enthält die Verbindung $C_8H_{17}NBrCl$, was durch Darstellung des Gold- und Platinsalzes erwiesen wurde.

Das erstere ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in schönen glänzenden Blättern.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NBrClAuCl_2$
Au	36.11	35.98 pCt.

Das Platinsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird aus concentrirter Lösung in Prismen gewonnen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NBrCl)_2PtCl_4$
Pt	23.57	23.89 pCt.

II. Aethylpiperidinmethylenjodür.

Das Aethylpiperidin wurde nach der von Cahours angegebenen Methode dargestellt. Es siedete zwischen 126° und 128°. Dasselbe wurde mit einer molekularen Menge von Methylenjodür im eingeschmolzenen Rohr auf 80—100° erhitzt. Der theilweise krystallinisch erstarrte Inhalt des Rohrs ward mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in hübschen gelben Blättchen gewonnen, die mit Hydrotropinjodür keine Aehnlichkeit, aber dieselbe Zusammensetzung zeigen[1]).

[1]) Einstweilen halte ich für das Hydrotropinjodür noch die Formel $C_8H_{17}NJ_2$ für die wahrscheinlichere, obgleich die Formel $C_8H_{15}NJ_2$ mit einigen Reaktionen besser übereinstimmt.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJ_2$
C	25.68	25.2 pCt.
H	4.88	4.47 -
J	66.60	66.66 -

Die Jodbestimmung musste nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 160° ausgeführt werden. Eine direkte Ausfällung des Jods gab nicht die Hälfte der berechneten Menge.

Dieses Jodür ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslich. Unter kochendem Wasser schmilzt es leicht. Beim Erhitzen in trocknem Zustand schmilzt es unter Zersetzung.

Wird seine wässrige Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, so tauscht es 1 Atom Jod gegen Chlor aus. Die wässrige Lösung dieses Chlorojodürs gab mit Goldchlorid einen Niederschlag, der aus heissem Wasser in hellgelben, kleinen Krystallen erhalten wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJClAuCl_3$
Au	33.1	33.2 pCt.

Wird die stark concentrirte Lösung des Chlorojodürs mit Platinchlorid versetzt, so erhält man beim Stehen hübsche orangerothe Krystalle eines Doppelsalzes.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NJCl)_2PtCl_4$
Pt	21.21	21.43 pCt.

Auch durch Silberoxyd lässt sich nur das eine Jod der Verbindung $C_8H_{17}NJ_2$ entziehen: als etwa 2 g des Jodürs mit überschüssigem, frisch gefällten Silberoxyd längere Zeit gekocht und das Filtrat von den Silberverbindungen mit Salzsäure neutralisirt wurden, entstand durch Goldchlorid ein Niederschlag, der aus heissem Wasser krystallisirt, die Eigenschaften des schon oben erwähnten Goldsalzes besass.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJCl, AuCl_3$
Au	33.29	33.2 pCt.

III. Dimethylpiperidinjodür.

Ich habe eine grosse Zahl vergeblicher Versuche gemacht nach den Angaben von Cahours, Methylpiperidin darzustellen. Ich erhielt dabei stets, wie ich auch die Bedingungen veränderte, eine zwischen 103° und 108° siedende Base, welche ich für unverändertes Piperidin hielt, da Cahours den Siedepunkt des Methylpiperidins zu 118° angiebt. Ich kam so zu der Annahme, dass das Jodmethyl in folgender Weise auf Piperidin reagire:

$$2\,C_5H_{11}N + 2\,CH_3J = C_5H_{10}.CH_3NCH_3J + C_5H_{11}NHJ$$

und dass aus diesem Gemenge durch wässriges Kali nur das Piperidin in Freiheit gesetzt werde. Ich versuchte daher die Darstellung des Methylpiperidins in folgender Weise: 8.5 Theile Piperidin, in etwa der doppelten Menge Alkohol gelöst, wurden mit 10 Theilen Kali, die in 20 Theilen Alkohol gelöst wurden, versetzt und in diese Lösung langsam unter starker Abkühlung 29 Theile Jodmethyl eingetragen. Von der ausgeschiedenen Krystallmasse wurde die Mutterlauge abgesaugt, die Krystalle getrocknet und mit überschüssigem Natronkali destillirt. Man erhält etwa 66 pCt. des angewandten Piperidins an einer zwischen 115° und 118° siedenden Base, die zunächst als Methylpiperidin angesehen wurde. Aus der oben erwähnten Mutterlauge konnten noch etwa 30 pCt. des angewandten Piperidins wiedergewonnen werden [1]).

Die oben erwähnte bei 118° siedende Base wurde mit einer molekularen Menge von Aethylenjodür auf dem Wasserbad unter Anwendung eines Rückflusskühlers gelinde erwärmt. Schon bei 50° färbt sich der Inhalt des Kolbens schwarz und es entstand eine stürmische Gasentwicklung. Nach Beendigung derselben wurde noch bis 100° erwärmt, doch war weiter keine Veränderung bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wurde nun in heissem Wasser gelöst, wobei ein schwarzer, harziger Rückstand blieb (wahrscheinlich ein Perjodid). Beim Erkalten gab die wässrige Lösung hübsche Prismen, die zur weiteren Reinigung mit Thierkohle entfärbt und noch mehrfach aus Wasser umkrystallisirt wurden. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	I	II
C	23.18	23.39 pCt.
H	4.18	4.65
J	68.7	—
N	—	4.21

Nun verlangt die Formel $C_8H_{17}NJ_2$

C	25.2 pCt.
H	4.46 -
J	66.66 -
N	3.67 - ,

während die Formel $C_7H_{15}NJ_2$ folgende Werthe fordert:

C	22.88 pCt.
H	4.08 -
J	69.2 -
N	3.8 - ,

womit die obigen Analysen ziemlich gut übereinstimmen.

[1]) Man erhält, wie ich später gefunden habe, fast theoretische Ausbeute, wenn man auf 1 Molekül Piperidin 3 Moleküle Jodmethyl anwendet.

Wie aber aus Methylpiperidin $C_6H_{13}N$ und Aethylenjodür $C_2H_4J_2$ ein Körper von der Formel $C_7H_{15}NJ_2$ entstehen könne, war zunächst unverständlich.

In jener Zeit erschienen die schönen und interessanten Untersuchungen Hofmann's über die Einwirkung der Wärme auf Ammoniumbasen, worin u. A. gezeigt wird, dass die bei 118° siedende Base nicht Methylpiperidin, sondern Dimethylpiperidin sei. Die Analyse der nach oben angegebenen, von der Hofmann's wenig abweichenden, Methode dargestellten Base, zeigte, dass auch ich Dimethylpiperidin in Händen hatte:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}N$
C	73.99	74.33 pCt.
H	13.14	13.27 -

Das Goldsalz der Base gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NHCl, AuCl_3$
C	18.79	18.58 pCt.
H	3.36	3.54 -
Au	43.63	43.38 -

Das oben beschriebene Jodür erschien jetzt als eine Verbindung dieser Base mit Jod und man musste annehmen, dass bei der Einwirkung des Aethylenjodür, dieses unter Aethylenentwicklung sein Jod an Dimethylpiperidin abgegeben habe. Dann aber konnte ich hoffen, dasselbe Jodür durch Addition von Jod an Dimethylpiperidin zu erhalten. Der Versuch hat diese Erwartung vollständig bestätigt und es ist die folgende Methode jedenfalls die weit praktischere, wenn es sich um die Gewinnung der Verbindung handelt: Zu einer Lösung von 3 Th. Dimethylpiperidin in Chloroform setzt man langsam eine Chloroformlösung von 6.7 Th. Jod. Die Farbe des letzteren verschwindet sofort, und es bildet sich ein fast farbloser Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in hübschen weissen Prismen erhalten wurde, die mit den Krystallen des oben erwähnten Jodürs die grösste Aehnlichkeit hatten. Die Analyse zeigte, dass sie wirklich damit identisch waren:

	Gefunden	Berechnet
C	23.05	22.88 pCt.
H	4.32	4.08 -

Dieses Jodür besitzt nun auch wieder die Eigenschaften des Jodhydrats einer jodhaltigen Base. Durch Schütteln mit Chlorsilber entsteht ein Chlorojodür. Die Zusammensetzung desselben wurde durch die Analyse des zugehörigen Golddoppelsalz controlirt, welches in schönen gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt und bei nicht sehr hoher Temperatur schmilzt.

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}NJClAuCl_3$
Au	33.90	33.89	33.93 pCt.
C	15.03	—	14.54 -
H	3.07	—	2.60 -

Wird dagegen das Jodür mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt und schwach erwärmt, so gelingt es alles Jod zu entziehen und die Lösung enthält eine Base von der Formel $C_7H_{13}N$.

Wird dieselbe mit Salzsäure neutralisirt und mit Goldchlorid versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in feinen langen Nadeln krystallisirt erhalten wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}NHClAuCl_3$
C	19.19	18.65 pCt.
H	3.19	3.10 -
Au	43.4	43.58 -

Wird die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt und im Vacuum concentrirt, so erhält man schöne hellrothe Prismen eines Platinsalzes.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
C	26.87	26.51 pCt.
H	4.72	4.42 -
Pt	31.00	31.04 -

Auch die Darstellung der freien Base ist mir gelungen und zwar durch Destillation der vom Silberoxyd und Jodsilber abfiltrirten Lösung. Zunächst geht nur Wasser über, später destillirt eine schwach alkalische Flüssigkeit und schliesslich erhält man neben Wasser ein Oel, dessen Menge durch Zusatz von festem Kali vermehrt wurde. Dasselbe wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt über Kali getrocknet und dann fraktionirt. Die Hauptmenge siedet zwischen 187° und 140° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}N$
C	75.45	75.68 pCt.
H	11.83	11.71 -

Ich schlage vor, die Base $C_7H_{13}N$ Dimethylpiperidein zu nennen. Sie verdient jedenfalls sowohl durch ihre eigenthümliche Bildungsweise wie auch als eventuelles Mittelglied zwischen der Piperidin- und Pyridinreihe ein besondres Interesse. Ich behalte mir daher die weitere Untersuchung derselben vor.

4. Dimethylpiperidinmethylenjodür.

Werden molekulare Mengen von Dimethylpiperidin und Methylenjodür zusammengebracht, so bemerkt man Wärmeentwicklung und die beiden Körper verbinden sich offenbar schon bei gewöhnlicher Tempe-

ratur. Man kommt jedoch viel rascher zum Ziel, wenn man die beiden Substanzen im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 55° erwärmt. Die Anwendung einer höheren Temperatur muss dagegen vermieden werden, wenigstens ist mir eine Operation, bei welcher ich Dimethylpiperidin und Methylenjodür auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmte, verloren gegangen, indem bei einer wenig über 60° liegenden Temperatur die ganze Masse sich schwärzte und dann in ein noch nicht näher untersuchtes Produkt überging. Unter Einhaltung der richtigen Bedingungen erhält man dagegen vollständig farblose Krystalle, die nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser rein waren.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJ_2$
H	4.56	4.46 -
C	25.17	25.20 pCt.

Das Dimethylpiperidinmethylenjodür bildet compakte Prismen, die im Aussehen an Hydrotropinjodür erinnern, und wir dieses unter Wasser schmolzen. Es löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten grösstentheils wieder aus. Gegen Chlorsilber verhält es sich wie Hydrotropinjodür, unterscheidet sich aber wesentlich von diesem in seinem Verhalten gegen Silberoxyd.

Die durch Schütteln mit Chlorsilber erhaltene Lösung giebt Niederschläge mit Platinchlorid und Goldchlorid. Das Platindoppelsalz wird aus heissem Wasser in orangerothen langen glänzenden Nadeln erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NJCl)_2\ PtCl_4$
Pt	21.16	21.45 pCt.

Das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber bald zu kleinen, hellgelben Krystallen. Es löst sich in heissem Wasser, fällt jedoch beim Erkalten nicht wieder aus, sondern wird reduzirt. Es wurde daher der direkt gewonnene Niederschlag nach Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJClAuCl_3$
Au	33.5	33.2 pCt.

Durch Silberoxyd wird der Verbindung, $C_8H_{17}NJ_2$, nur ein Theil ihres Jods entzogen. Wird die von den Silbersalzen filtrirte Lösung abdestillirt, so geht schliesslich neben Wasser ein jodhaltiges Oel über, das noch nicht näher untersucht wurde.

V. Propylpiperidin und Isopropylpiperidin.

Diese beiden Basen gewinnt man sehr leicht und in ansehnlicher Menge durch Einwirkung der betreffenden Jodüre auf das Piperidin. Sie sieden beide zwischen 149° und 150°.

Die Analysen ergaben:

	Propylpiperidin	Isopropylpiperidin	Berechnet für $C_8H_{17}N$
C	75.80	75.81	75.59 pCt.
H	13.60	13.74	13.38 -

Beide Basen haben einen starken narkotischen Geruch, der des Isopropylpiperidins erinnert sehr an den Geruch des Tropidins.

Ich bin damit beschäftigt, aus diesen Basen durch Oxydation Verbindungen von der Formel $C_8H_{15}NO$ resp. $C_8H_{13}N$ darzustellen und diese dann mit Tropin und Tropidin zu vergleichen.

Ueber die Resultate dieser Versuche, sowie über andere Versuche, welche ich in dieser Richtung noch anzustellen beabsichtige, werde ich später berichten.

Schliesslich spreche ich meinem Assistenten Dr. Klein, welcher mich bei diesen Arbeiten durch seinen Fleiss und durch seine Ausdauer wesentlich unterstützte, meinen Dank aus.

---

251. L. Berend: Beiträge zur Kenntniss der Chinolinderivate.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Juni.)

Lässt man auf ein Molekül Chinolin etwas mehr als die einem Molekül entsprechende Menge Aethylenbromid mehrere Tage im geschlossenen Rohr bei 75—80° C. einwirken, bis der Inhalt fest geworden ist, so resultirt eine krystallinische Masse, welche in Wasser aufgenommen und so lange digerirt wird bis jeder Geruch nach intact gebliebenem Chinolin verschwunden ist; darauf wird zur Krystallisation eingedampft. Die Krystallmasse muss scharf gepresst werden. Nach Reinigung mittelst Thierkohle werden die Krystalle aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es scheiden sich sofort derbe, concentrisch gruppirte Nadeln aus, die gelblich erscheinen. Die Elementaranalysen derselben, im Exsiccator getrocknet, ergaben folgende Zahlen:

I) 0.2731 g Substanz lieferten durch Verbrennung mit Kupferoxd bei vorgelegter doppelter Kupferspirale 0.4248 g, CO_2 = 0.11585 g C = 42.39 pCt. C und 0.0943 g H_2O = 01048 g H = 3.83 pCt. H.

II) 0.2460 g Substanz lieferten 0.3793 g, CO_2 = 0.10344 g, C = 42.00 pCt. C und 0.0822 g H_2O = 0.009133 g H = 3.71 pCt. H.

Die Brombestimmung führte zu folgenden Daten: 0.3284 g Substanz gaben 0.3877 g Br = 0.16488 g Br = 50.23 g Br.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_9H_7NBrC_2H_4Br$, wie aus der Zusammensetzung ersichtlich:

	Berechnet		Gefunden	
C_{11}	132	41.64	42.39	42.00 pCt.
H_{11}	11	3.47	3.83	3.71 -
N	14	4.41	—	— -
Br_2	160	50.47	50.23	— -
	317	99.99.		

Hofmann hat unter denselben Bedingungen analoge Verbindungen aus Aethylenbromid und $N(CH_3)_3$, das Trimethylbromäthyliumbromür [1]) sowie aus Aethylenbromid und $N(C_2H_5)_5$ [2]) das Bromäthyltriäthyliumbromür [2]) dargestellt. Eine grössere Zahl solcher Verbindungen sind ferner von Hrn. Prof. Ladenburg dargestellt worden, welche zu diesen Versuchen die Veranlassung waren. Das von mir gewonnene Bromäthylchinolinbromür weist, soweit ich dasselbe kennen gelernt habe, ähnliche Eigenschaften auf wie die erwähnten Verbindungen.

Schüttelt man Bromäthylchinolinbromid mit Chlorsilber, so wird ein Bromatom gegen ein Chloratom ausgetauscht; es entsteht also Bromäthylchinolinchlorür, welches ein gut krystallisirendes Platinsalz liefert und aus heisser concentrirter Salzsäure in orangegelben Nadeln erhalten wird.

Die Elementaranalysen dieses Platinsalzes bei 100° C. getrocknet hatten folgendes Ergebniss:

I) 0.1679 g Substanz lieferten 0.1874 g, CO_2 = 0.05111 g, C = 30.44 pCt. und 0.0440 g, H_2O = 0.00488 g, H = 2.50 pCt.

II) 0.23255 g Substanz lieferten 0.2583 g, CO_2 = 0.070445 g, C = 30.25 pCt. und 0.0607 g, H_2O = 0.006744 g, H = 2.90 pCt.

Die Platinbestimmungen zeigen folgende Zahlen:

I) 0.2240 g Substanz liess 0.0512 Pl zurück = 22.85 pCt.

II) 0.2573 g Substanz = 0.0573 g Pt = 22.30 pCt.

Das Ergebniss der Analyse stimmte für die Formel:

$$(C_{22}H_{22}N_2Br_2Cl_2)PtCl_4 .$$

	Berechnet		Gefunden	
C_{22}	264	29.89	30.44	30.25 pCt.
H_{22}	22	2.48	2.50	2.90 -
N_2	28	3.05	—	— -
Br_2	160	18.08	—	— -
Cl_6	213	24.07	—	— -
Pt	197.8	22.26	22.85	22.30 -
	884.8	99.83.		

Das Studium dieser Verbindungen werde ich gelegentlich fortsetzen.

Kiel, den 16. Juni 1881.

[1]) Jahresberichte 1859, 888.
[2]) Ibidem 1859, 888.

252. C. F. Roth: Ueber Hexamethyltrimethylendiaminbromür.

[Mittheilung aus dem neuen chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Juni.)

Auf Veranlassung des Herrn Professor Ladenburg habe ich die Einwirkung verschiedener Bibromide auf tertiäre Basen studirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Es gelingt nicht, an Trimethylamin Aethylidenbromid oder unsymmetrisches Propylenbromid zu addiren.

Erhitzt man dagegen Trimethylenbromid[1]) mit einer wässrigen Lösung von Trimethylamin 6 Stunden auf 100°, so erhält man nach Abdampfen eine farblose Krystallmasse. Dieselbe ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in heissem löslich. Krystallisirt man aus Alkohol um, so erhält man schöne, farblose, schwach hygroskopische Krystallnadeln.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{matrix}C_3H_6\\(CH_3)_6\end{matrix}\!\!>N_2Br_2 + H_2O$
C	32.07	31.95 pCt.
H	8.36	7.70 -
Br	47.16	47.33 -
N	7.86	8.29 -

Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.03	5.33 pCt.

Wie man aus der Analyse ersieht, enthält der von mir dargestellte Körper ein Molekül Bromid auf 2 Moleküle Base, ist also kein Analogon zu dem von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Trimethylamin erhaltenen Körper, welcher durch Addition von 1 Molekül Base zu einem Molekül Bromid entstanden ist. Dies giebt sich denn auch in dem Verhalten der beiden Körper gegen salpetersaures Silber kund. Durch Kochen mit einer wässrigen Lösung des letzteren kann dem Hexamethyltrimethylendiaminbromür alles Brom entzogen werden. Bei der gleichen Behandlung giebt das

[1]) Das Trimethylenbromid stellte ich nach dem Verfahren von Erlenmeyer (Anm. 197, 181) durch Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf Allylbromür dar. Dabei habe ich — entgegen den Angaben von Erlenmeyer — die Erfahrung gemacht, dass getrocknetes Bromwasserstoffgas fast ohne jede Einwirkung auf Allylbromür ist. Es scheint daher für das Zustandekommen der in Rede stehenden Reaction die Gegenwart kleiner Mengen Wasser nothwendig zu sein. (Siehe Frl. Lermontoff, Anm. 182, 360.)

Hofmann'sche Additionsprodukt von Aethylenbromür mit Trimethylamin nur die Hälfte seines Bromgehaltes ab.

Durch Schütteln mit Chlorsilber in wässriger Lösung lässt sich in dem von mir erhaltenen Bromid das Brom leicht durch Chlor ersetzen. Die Lösung des Chlorides lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein in Wasser sehr schwer lösliches Platindoppelsalz fallen.

Die Analyse des letzteren lieferte:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{matrix}C_3H_6\\(CH_3)_6\end{matrix}\!\!>N_2Cl_2 + PtCl_4$
Pt	34.16	34.53 pCt.

Durch Einwirkung von Trimethylenbromür auf Triäthylamin erhielt ich gleichfalls ein Additionsprodukt, über welches ich mir vorbehalte, später zu berichten.

---

253. A. Spiegel: Synthese der Atrolactinsäure aus Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 2. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich über eine Synthese der Tropasäure aus Acetophenon berichtet. Durch Erhitzen des Cyanhydrins von Acetophenon mit concentrirter Salzsäure auf 130° war eine Chlorhydratropasäure erhalten worden, die mit Sodalösung bei 120° behandelt Tropasäure entstehen liess. Den Uebergang des Cyanhydrins in Chlorhydratropasäure dachte ich mir normal und ohne intermediäre Bildung von Atropasäure verlaufen, weil die letztere die zur Zeit ungerechtfertigte Annahme erheischte, dass sich Chlorwasserstoff in anderer Weise, als Bromwasserstoff an Atropasäure anlagere. Ein direkter Beweis für die Constitution der Atrolactinsäure resp. der Tropasäure lag nicht vor, und war somit keine Nothwendigkeit für die Annahme vorhanden, dass das Chlor in der Chlorhydratropasäure eine andere Stellung einnehme, als das Hydroxyl im Cyanhydrin des Acetophenons.

Seitdem jedoch Kraut und Merling[2]) nachgewiesen haben, dass sich die Halogenwasserstoffsäuren in der That verschiedenartig an Atropasäure anlagern und sowohl von Fittig und Kast[3]), als von

---

[1]) Diese Berichte XIV, 235.
[2]) Diese Berichte XIV, 330.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 206, 24.

Rügheimer[1]) neue Stützen für die Theorie erbracht wurden, welche der Atrolactinsäure die Constitution $C_6H_5\cdots\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}OH$ zuschreibt, war eine Ortsveränderung des Hydroxyls bei der Ueberführung von Acetophenoncyanhydrin in Tropasäure wahrscheinlich geworden. Es erschien daher wünschenswerth, einen Beweis dafür zu erbringen, dass das Cyanhydrin des Acetophenons das Nitril der Atrolactinsäure ist. Dieses ist mir gelungen, indem ich es direkt zu Atrolactinsäure verseifte.

Das Gemenge von Acetophenon und seinem Cyanhydrin, dessen Darstellungsweise ich früher angegeben habe, löst sich unter Erwärmen in bei 0° gesättigter Salzsäure auf, wahrscheinlich zunächst unter Bildung des Amids, dann von Atrolactinsäure. Nach einigen Stunden ist eine Trennung der Lösung in zwei Schichten und eine reichliche Abscheidung von Salmiak in der unteren zu bemerken.

Verjagt man nun den überschüssigen Chlorwasserstoff durch Abblasen und kocht mit Natronlauge, so geht Atrolactinsäure in Lösung, indessen Ammoniak und Acetophenon überdestilliren. Sobald kein Ammoniak mehr übergeht, entfernt man das übrig gebliebene Acetophenon durch Schütteln mit Aether. Aus der alkalischen Lösung scheidet man die Atrolactinsäure durch gelindes Ansäuern, Eindampfen und Extrahiren des Rückstandes mit Aether ab. Mit Thierkohle gereinigt und aus Wasser umkrystallisirt, zeigte die so erhaltene Atrolactinsäure in ihren Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit den Angaben von Fittig und Wurster[2]). Sie schoss aus concentrirteren Lösungen in wasserhellen Spiessen oder Schuppen an, die über Schwefelsäure matt wurden und bei 80 — 85° getrocknet ½ Molekül Krystallwasser verloren. (Gefunden 5.04 pCt. H_2O, berechnet 5.14 pCt.) Der Schmelzpunkt der im Exsiccator getrockneten Substanz lag bei 89—91°, derjenige der bei 80—85° getrockneten zwischen 93 und 94°. Die Analyse der wasserfreien Säure gab folgende Zahlen:

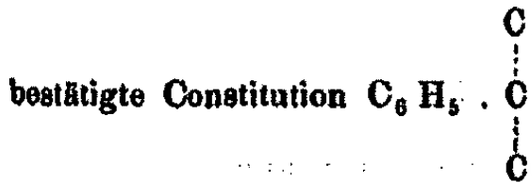
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	65.01	65.06 pCt.
H	6.13	6.02 -

Die Entstehung der Atrolactinsäure aus dem Cyanhydrin des Acetophenons geschah unter Bedingungen, welche eine Ortsveränderung des Hydroxyls ausschliessen. Es war weder Atropasäure noch

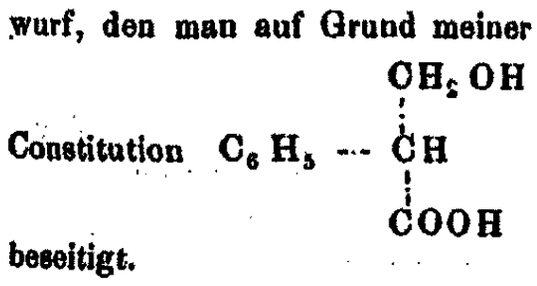
---

[1]) Diese Berichte XIV, 446.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 195, 145.

Chlorhydratropasäure gebildet worden, und dass unter dem Einfluss von kalter Salzsäure sich Wasser abspalten und in anderer Weise wieder anlagern könne, ist an solchen Körpern bisher nicht beobachtet worden. Es ist damit ein direkter Beweis dafür geliefert, dass die Atrolactinsäure die jetzt allgemein angenommene und in neuester Zeit von Herrn C. Böttinger im hiesigen Laboratorium



bestätigte Constitution $C_6H_5 . COH$ besitzt. Hiermit ist der Ein-



wurf, den man auf Grund meiner früheren Beobachtungen gegen die Constitution $C_6H_5 - CH$ der Tropasäure machen musste, beseitigt.

Die Chlorhydratropasäure, welche mit Soda erhitzt Tropasäure liefert, entsteht also aus dem Cyanhydrin des Acetophenons beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130° in der schon in meiner früheren Abhandlung erörterten, aber damals nicht annehmbaren Weise.

Das Nitril der Atrolactinsäure wird von der Salzsäure verseift und die entstandene Säure in Atropasäure umgewandelt, welche dann wieder Salzsäure zu der Tropasäure liefernden Chlorhydratropasäure bindet. Rügheimer [1]) stellt die irrthümliche Behauptung auf, dass ich eine Bildung der Tropasäure in jenen Stadien für „kaum denkbar“ erklärt hatte, während jeder aufmerksame Leser meiner Abhandlung finden wird, dass ich nur eine Verschiedenheit in der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren für „kaum denkbar“ hielt.

Nach dem Erscheinen der Publikation von Kraut und Merling lagen die Schlüsse, die Rügheimer auf den Verlauf der Reaktionen bei meinen Versuchen zog, auf der Hand.

Interessant bleibt die durch meine frühere Beobachtung zu Tage geförderte Thatsache, dass sich aus Atrolactinsäure oder ihrem Nitril durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130° eine Chlorhydratropasäure gewinnen lässt, die mit Sodalösung erhitzt Tropasäure liefert. Es ist damit eine einfache Methode für die Ueberführung von Atrolactinsäure in Tropasäure gegeben.

Bei der Schwierigkeit, welche die Extraktion der Atrolactinsäure aus einer Salzlösung bietet, bleibt zum Zweck der Darstellung von Atropasäure oder Tropasäure aus Acetophenon immer noch die Ge-

---

[1]) loc. cit.

winnung der sehr leicht abzuscheidenden Chlorhydratropasäure in der früher angegebenen Weise anzurathen. Da man bei ihrer Darstellung alles Acetophenon, was nicht in Reaktion getreten ist, wiedergewinnt, so dürfte ihre Bildung aus dem Acetophenon eine quantitative zu nennen sein.

München, 1. Juni 1881.

---

254. A. Poehl: Zur Lehre vom Pepton.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit einer eingehenden Untersuchung der Eigenschaften und der Bildung des Peptons beschäftigt, habe ich Gelegenheit gehabt die von Prof. Eichwald schon längst aufgestellte Lehre,[1]) dass flüssiges Eiweiss in Berührung mit thierischen Geweben bei der Temperatur des Thierkörpers sich in Pepton verwandelt — nicht nur durch neue Versuche zu bestätigen, sondern diese wichtige physiologische Thatsache auch auf Eiweisskörper, die sich in den verschiedensten Gerinnungs- und Quellungszuständen befinden, auszudehnen. Es ergiebt sich, dass alle Eiweisskörper durch Berührung mit thierischen und pflanzlichen Geweben in Pepton übergeführt werden. Diese Peptonbildung geschieht z. B. unter der Einwirkung von Lungen- oder Nierengewebe auf gequollenes Fibrin bei Blutwärme ebenso energisch, wie unter Einwirkung von Pepsin.

Die von Prof. Eichwald aufgestellte Ansicht, dass zwischen den genuinen Eiweisskörpern und den Peptonen ganz allmälige Uebergangszustände existiren, welche nur auf verschiedenen Hydratationszuständen beruhen, erhält eine weitere Bestätigung durch die Thatsache, dass Pepton durch Behandlung mit wasserentziehenden Substanzen (Alkohol und Alkalisalze) in fällbares Eiweiss zurückverwandelt wird.

Eingehendere Mittheilungen über die Untersuchungen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, beabsichtige ich in kürzester Zeit zu veröffentlichen.

St. Petersburg, den 16. Mai 1881.

---

[1]) Prof. Dr. E. von Eichwald. Beiträge zur Chemie der gewebebildenden Substanzen und ihrer Abkömmlinge. Berlin 1878, S. 228.

255. H. Limpricht: Ueber Azobenzoldisulfosäuren.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Eine Arbeit von Janovsky über Azobenzoldisulfosäuren, publicirt in den Wiener Monatsheften für Chemie Bd. II., S. 219, veranlasst mich eine kurze Mittheilung über dieselben Säuren zu machen.

Schon vor 2 Jahren hat Heinzelmann die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Azobenzol bei circa 150° untersucht und gefunden, dass dabei 2 isomere Azobenzoldisulfosäuren entstehen, von denen er eine Reihe Salze darstellte und analysirte. Denselben Gegenstand nahm Moser wieder auf und förderte ihn einen Schritt weiter, indem er namentlich die aus der einen Azosäure entstehende Hydrazosäure untersuchte. Weil jedoch beide Arbeiten noch mehrere Fragen unerledigt liessen, wurde die Veröffentlichung bis nach Ausfüllung dieser Lücken aufgeschoben und ich werde hier nur einen Auszug geben.

Azobenzol wird nach und nach in 5 bis 8 Theile rauchende Schwefelsäure, die in einem Oelbade auf 130° erwärmt ist, eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens wird noch etwa 2 Stunden auf 150°—170° erhitzt, wobei Entwickelung von schwefliger Säure zu vermeiden ist, und die braune dickölige Masse dann in Wasser gegossen. Nach der Neutralisation mit Kalkhydrat wird die colirte Flüssigkeit abgedampft, das in Krusten sich absetzende Calciumsalz mit kohlensaurem Kalium in das Kaliumsalz übergeführt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren in die Salze zweier isomerer Azobenzoldisulfosäuren zerlegt. Die Säure aus dem schwer löslichen Kaliumsalze soll mit α, die mit dem leicht löslichen mit β bezeichnet werden.

α-Azobenzoldisulfosäure, $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2.H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Zerfliessliche, concentrisch gruppirte, rothe Nadeln.

α-Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3K)_2$, 2.5 H_2O (lufttrocken). Ziemlich grosse, rothe Prismen, oft concentrisch zusammengewachsen und zu Krusten vereinigt. Leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.

	Berechnet	Gefunden	
		Heinzelmann	Moser
$2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser	9.7	9.6—9.6	9.6 pCt.
C	34.4	—	34.4 -
H	1.9	—	2.1 -
N	6.7	6.6	— -
K	18.7	18.6	18.6 -
S	15.3	15.7	— -

α-Baryumsalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Ba$ (wasserfrei). Krystallinischer Niederschlag, oder aus verdünnter Lösung zu Rosetten vereinigte, mikroskopische Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser.

α-Calciumsalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Ca$ (wasserfrei). Krystallinischer, gelbrother Niederschlag, aus heisser Lösung langsam in Krusten sich abscheidend.

α-Bleisalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Pb,H_2O$ oder wasserfrei. Niederschlag, der aus heissem Wasser in hochroth gefärbten zu Warzen vereinigten, kleinen Prismen anschiesst.

α-Kupfersalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Cu,6H_2O$. Zu Rosetten vereinigte, braune Krystallblättchen, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

α-Silbersalz, $C_{12}H_8N_2(SO_2Ag)_2$ (wasserfrei). Niederschlag, aus heissem Wasser in dunkelrothen, zu Krusten vereinigten Wärzchen anschiessend.

α-Chlorür, $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$. Aus heissem Aether oder Benzol in kurzen, breiten Nadeln von braunrother Farbe krystallisirend. Schmelzp. 222° (H.); 220° (M.).

α-Amid, $C_{12}H_8N_2(SO_2NH_2)_2$. Das Chlorür wird anhaltend mit Ammoniak erwärmt. Feine, gelbröthlich gefärbte Blättchen oder Nadeln, die schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol löslich sind und bei 300° noch nicht schmelzen.

α-Hydrazobenzoldisulfosäure, $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2,2H_2O(?)$ Aus der mit Zinnchlorür versetzten, heissen, concentrirten Lösung des Kaliumsalzes der Azosäure scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle dieser Säure ab; beim Eindampfen der Mutterlauge bilden sich gefärbte, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle zu reinigende Krystalle.

Wasserhelle, stark glänzende Tafeln, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, kaum in Alkohol löslich. Sie verwittern an der Luft, färben sich bei 200° und verkohlen in höherer Temperatur ohne sich aufzublähen.

	Berechnet	Gefunden
2 Mol. Krystallwasser	9.4	9.9—9.8 pCt.
C	41.8	42.2 -
H	3.5	3.6 -
S	18.6	18.4 -

α-Kaliumsalz, $C_{12}H_{10}N_2(SO_3K)_2,3H_2O$. Farblose, seideglänzende, an der Luft verwitternde Nadeln.

α-Baryumsalz, $C_{12}H_{10}N_2(SO_3)_2Ba,H_2O$. Farblose, glänzende, an der Luft verwitternde, spröde Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser.

α-Bleisalz, $C_{12}H_{10}N_2(SO_3)_2Pb$ (wasserfrei). Gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

α-Silbersalz. Das Ammoniumsalz der Säure giebt mit Silberlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich bei Behandlung mit heissem Wasser zersetzt.

Die in eiskaltem Wasser suspendirte Hydrazosäure nimmt beim Einleiten salpetriger Säure eine bräunliche Färbung an, verpufft dann nach dem Abpressen zwischen Papier beim Erhitzen und entwickelt beim Kochen mit Wasser Stickgas.

β-Azobenzoldisulfosäure. Aus dem Silbersalz mit Salzsäure oder aus dem Chlorür durch Erhitzen mit Wasser auf 100° gewonnen, bildet sie einen Syrup, der auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirt.

β-Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3K)_2$, $2\frac{1}{2}H_2O$. Tief gelb gefärbte Nadeln, fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich und daher aus Weingeist umzukrystallisiren.

	Berechnet	Gefunden Heinzelmann	Moser
$2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser	9.7	9.9—9.8	9.8 pCt.
C	34.4	—	34.4 -
H	1.9	—	1.9 -
N	6.7	6.6	— -
K	18.7	18.6	18.6 -
S	15.3	15.3	— -

β-Barymsalz. Gelbe Nadeln, sehr leicht in heissem, etwas weniger in kaltem Wasser löslich.

β-Calciumsalz. Zu Krusten vereinigte, undeutliche Krystalle, sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich.

β-Bleisalz. Aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit salpetersaurem Blei als gelber, krystallinischer Niederschlag fallend, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich.

β-Silbersalz, $C_{12}H_8N_2(SO_3Ag)_2$, H_2O (?). Gelber Niederschlag, aus heissem Wasser in gelben Blättchen krystallisirend, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich.

β-Chlorür, $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$. Aus Benzol in harten, warzenförmigen Krystallen, aus Aether und Schwefelkohlenstoff in feinen, rothen Nadeln anschiessend. Schmlzp. 123° (H); 125° (M).

β-Amid, $C_{12}H_8N_2(SO_2NH_2)_2$. Schwer in Wasser, leichter in Weingeist auflöslich, aus letzterem in feinen, oft büschelförmig vereinigten, gelblichen Nadeln krystallisirend. Schmlzp. 258°.

Eine β-Hydrazobenzoldisulfosäure konnte durch Einwirkung von Zinnchlorür auf das Kaliumsalz der β-Azosäure nicht erhalten werden.

Die Versuche aus der α- und β-Azobenzoldisulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen gut charakterisirte Verbindungen zu erhalten, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Alle in dieser Mittheilung mit Formeln versehenen Verbindungen sind analysirt worden.

Bei länger dauernder Behandlung des Azobenzols mit rauchender Schwefelsäure bei 180° entstehen — unter Entwickelung schwefliger Säure — wie es scheint mehrere Verbindungen, darunter grosse, glänzende Krystalle, die auch Janovsky erwähnt. Diese Beobachtung wurde von Heinzelmann schon vor 2 Jahren gemacht, eine eingehendere Untersuchung wird jetzt von Brunnemann ausgeführt, und ich hoffe demnächst darüber berichten zu können.

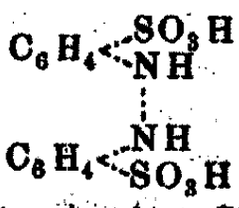
Greifswald, den 13. Juni.

---

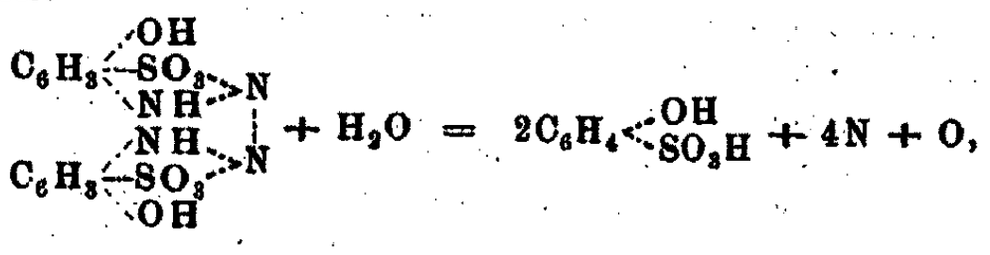
256. H. Limpricht: Ueber eine aus der Diazoverbindung der Hydrazodisulfobenzolsäure mit Bromwasserstoff entstehende Säure.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Mahrenholz, Gilbert und Brunnemann[1]) beschriebene Hydrazodisulfobenzolsäure



giebt bei Behandlung mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, deren Zusammensetzung nach den Untersuchungen Balentine's[2]) wohl feststeht, deren Verhalten jedoch von dem der übrigen Diazoverbindungen so abweicht, dass die Constitution noch keineswegs über allen Zweifel erhaben ist. Die von Brunnemann beobachtete Umwandlung der Diazoverbindung in Sulfophenolsäure beim Erhitzen mit Wasser:



---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 202, 387.
[2]) Ibid., 351.

lässt sich mit der angenommenen Formel allerdings recht gut in Einklang bringen, dasselbe lässt sich aber nicht von ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure sagen.

Dieses Verhalten hat P. Rodatz untersucht. In die sehr concentrirte Bromwasserstoffsäure wird die Diazoverbindung in kleinen Mengen eingetragen und dabei gelinde erwärmt, weil in der Kälte keine Einwirkung stattfindet. Unter Stickgasentwickelung färbt sich die Flüssigkeit tief roth und hinterlässt beim Abdampfen einen dunkel gefärbten Rückstand, der in Wasser gelöst, mit Bleicarbonat neutralisirt und zur vollständigen Entfernung des Brombleis mit Weingeist versetzt wird. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure konnte nicht in Krystallen erhalten werden und eben so wenig irgend ein Salz der Säure.

Das Baryumsalz, $(B_6H_4BrSO_3)_2Ba$ bildet sich bei Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryum und wird von einem beigementen, braunen, harzigen, Baryum enthaltenden Körper durch Vermischen der concentrirten wässrigen Lösung mit Weingeist befreit. Es trocknet zu einer gummiartigen, kaum gelblich gefärbten Masse ein und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.4255 g getr. bei 140° lieferten 0.1625 g $BaSO_4$
0.3885 g - - - 0.1490 g $BaSO_4$
0.3120 g - - - 0.2665 g CO_2 und 0.0485 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	23.6	23.3 pCt.
H	1.3	1.7 -
Ba	22.5	22.5 - .

Diese Zahlen führen zur oben aufgestellten Formel, welche die eines bromsulfobenzolsauren Baryums ist; die Eigenschaften stimmen jedoch nicht mit einem dieser Baryumsalze.

Das Kaliumsalz, $C_6H_4BrSO_3K$, wurde durch Zersetzung des Barymsalzes mit kohlensaurem Kalium gewonnen. Um den geringen Ueberschuss dieses letzteren zu entfernen, wurde die sehr concentrirte Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit absolutem Alkohol ausgefällt. Der mit absolutem Alkohol ausgewaschene Niederschlag war das reine Kaliumsalz. Es bildet eine farblose, gummiartige, leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol lösliche Masse.

0.4120 g getrocknet bei 140° lieferte 0.1300 g K_2SO_4
0.3730 g - - - 0.3050 g $BaSO_4$
0.4230 g - - - 0.2870 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
K	14.2	14.2 pCt.
S	11.6	11.4 -
Br	29.1	28.9 -

Auch hier ist die Zusammensetzung wieder die eines bromsulfobenzolsauren Kaliums.

Das Chlorür bildet sich aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid und ist nach dem Waschen mit Wasser eine in der Kälte harte, in der Wärme zähe, weisse Masse. Es löst sich in Aether und giebt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung kleine, weisse, harte Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 185 und 187° beobachtet wurde.

Das Amid entsteht aus dem Chlorür bei Digestion mit concentrirtem Ammoniak. Nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade schieden sich beim Erkalten der Lösung weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die bei 225—230° unter gleichzeitiger Zersetzung schmolzen.

Eine Gleichung für die Bildung dieser Säure aus der Diazoverbindung lässt sich leicht aufstellen:

$$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2HBr = 2C_6H_4Br(SO_3H) + 4N + 2H_2O + O,$$

der auf der rechten Seite stehende Sauerstoff konnte die Bildung des braunen harzigen Produktes oder auch Zersetzung der concentrirten Bromwasserstoffsäure bewirkt haben. Ob aber diese Gleichung dem wirklichen Vorgange entspricht und ob die Säure wirklich eine Bromsulfobenzolsäure ist, das scheint mir noch sehr zweifelhaft.

Greifswald, den 13. Juni.

---

257. R. B. Warder: Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther.

(Eingegangen am 10. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Geschwindigkeit und Grenze von Esterbildung ist schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen [1]) gewesen; woraus hervorgeht, dass die Wirkung eine gegenseitige ist und dass sie auch einen durch das Wasser veranlassten Verseifungsprocess in sich schliesst. Die Verseifung eines Esters durch Aetznatron dagegen ist sehr einfach, und die Reaktion

$$C_2H_5.O.C_2H_3O + NaOH = NaOC_2H_3O + C_2H_5OH$$

scheint für das Studium der zeitlichen Verhältnisse sehr geeignet zu sein.

1. Untersuchungsmethode.

Man mischt schnell bekannte Volumina verdünnter Lösungen der Ester und des Aetznatrons. Am Ende einer bestimmten Zeit versetzt man rasch die Mischung mit überschüssiger Oxalsäure aus einer Bürette und vollendet die Bestimmung, wenn es nöthig ist, vermittelst

---

[1]) Hell und Urech geben eine Literaturanweisung zu Schriften über Esterbildung und Reaktionsgeschwindigkeit in diesen Berichten XIII, 531.

ein wenig titrirten Aetznatrons. Der Unterschied zwischen der so gefundenen und der vorhandenen Natronlauge entspricht auch der Menge der Ester, die durch Verseifung verschwunden ist. Es ist auch zweckmässig, um eine Reihe Bestimmungen in verschiedenen Zeitintervallen zu machen, einen gewissen Bruchtheil von einer Mischung von Zeit zu Zeit herauszunehmen.

Durch einige vorläufige Versuche habe ich festgestellt, dass die Verseifung durch kohlensaures Natron und durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig sehr langsam geht. Doch ist die grösste Vorsicht nöthig, um das Aetznatron vor der Kohlensäure der Luft zu schützen. In den bei dieser Untersuchungsmethode angewandten sehr verdünnten Lösungen ist es auch nöthig, die in gewöhnlichem destillirten Wasser gelöste Kohlensäure zu berücksichtigen, weil sie einen Theil des Aetznatrons in seiner Verseifungswirkung verhindert. Man muss also nicht bloss die Vorrathsflasche und die Bürette, sondern auch die Verseifungsflasche mit Natronkalk-Ventil versehen, um die einzelnen Portionen herauspipettiren zu können, ohne den Rest der äusseren Luft auszusetzen.

Natronlauge ganz frei von Kohlensäure zu bereiten und zu erhalten, kann auf die gewöhnliche Weise mit Kalkhydrat nicht geschehen, weil die Verseifungsgeschwindigkeit mit etwa gelöstem Kalk eine ganz andere als die mit der Natronlauge sein kann; deshalb ist es praktischer mit Spuren von kohlensaurem Natron zu arbeiten. Um das Aetznatron unter solchen Umständen schnell und sicher bestimmen zu können, habe ich mich einer Methode mit Phenolphtaleïn bedient, welche im Princip zuerst von Lux [1]) in Betreff seines „Flavescin“ genannten Indicators angewendet worden ist, aber bald nachher von mir [2]) unabhängig erfunden und mit Phtaleïn für diese Untersuchung geprüft worden ist. Es stelle nämlich A_1 die Masse der Säure, die nöthig ist, eine kalte, mässig verdünnte, mit Phtaleïn geröthete Natronlauge zu bleichen vor, und A_2 die hinzuzusetzende Masse, um die gut gekochte Flüssigkeit noch bleibend farblos zu erhalten, so entspricht $A_1 - A_2$ dem Aetznatron.

2. Mathematische Hülfsmittel zur Berechnung der Geschwindigkeitsconstante.

Nach der herrschenden Theorie der Masseneinwirkung soll für eine einfache metathetische Reaktion [3]),

---

[1]) Zeitschr. Anal. Chemie 19, 457.

[2]) Amer. chem. Journal 3, 55.

[3]) Berthelot hat dieses Gesetz in Betreff der Esterbildung schon im Jahre 1862 (Ann. chim. phys. [3] 66, 112) in folgenden Worten ausgesprochen: „La quantité d'éther produite à chaque instant est proportionnelle au produit des masses actives qui sont en présence.“

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{-du}{dt} = auv \qquad (1)$$

sein; worin u und v die stets abnehmenden Massen der zwei aktiven Körper, und a eine Constante ist.

Wenn $u = v$,

$$\frac{-du}{dt} = au^2 \qquad (2)$$

Der Bestimmtheit halber sei 1 ccm die Raumeinheit, und für jeden Körper ein Aequivalent in Milligrammen ausgedrückt die Masseneinheit. Die Einheit der Concentration einer Lösung ist also für jeden Körper die einer Normallösung desselben. Wenn man voraussetzt, dass u und v die Concentration einer Flüssigkeit für die zwei Körper in Milligramm-Aequivalenten pro 1 ccm bedeuten, so muss a die Geschwindigkeit ausdrücken, welche nach der Theorie für eine Normallösung beider Körper gelten würde. In Betreff der Geschwindigkeit des Stoffwechsels in einer Raumeinheit sind natürlich dieselben Masseneinheiten und irgend eine beliebige Zeiteinheit zu verstehen.

Es sei u_o, v_o = der Concentration am Anfange,
u_t, v_t = der Concentration am Ende

eines Zeitraums der Wirkung. Weil äquivalente Mengen der Körper gleichzeitig ausser Wirkung treten,

$$u_o - u_t = v_o - v_t$$
$$\text{oder } v_o - u_o = v_t - u_t;$$

das heisst man kann für jeden Augenblick

$v - u = s$ = einem constanten Ueberschusse setzen, und

$$\frac{-du}{dt} = au(u + s) \qquad (3)$$

Hood [1]) hat Gleichungen daraus abgeleitet, welche sich folgenderweise ausdrücken lassen:

$$a = \frac{\log\left(\frac{u_t + s}{u_t} \cdot \frac{u_o}{u_o + s}\right)}{4343\, s_t} \qquad (4)$$

und (falls $s = o$)

$$a = \frac{u_o - u_t}{u_o u_t t} \qquad (5)$$

Wenn s sehr klein gegen u_o und u_t aber nicht ganz zu vernachlässigen ist, ist auch folgende Gleichung anwendbar:

$$a = \frac{u_o - u_t}{u_o u_t t} \cdot \frac{u_o + u_t}{u_o + u_t + 2s}. \qquad (6)$$

3. Experimentelle Prüfung der Formel.

Durch das werthvolle Kennzeichen, dass in einer Reihe von Versuchen nach einer einfachen Reaktion unter gleichbleibenden Bedin-

[1]) Philos. Mag. [5] 6, 371; 8, 121.

gungen a immer constant ausfallen muss, habe ich nach und nach mehrere Fehlerquellen entfernen können. Endlich ist es mir gelungen folgende Reihen zu erhalten, die mit der Theorie ziemlich gut übereinstimmen. Für jede Reihe habe ich 600 ccm $\frac{1}{48}$ normal Natronlauge mit 25 ccm $\frac{1}{2}$ normal Essigäther[1]) versetzt, um 625 ccm $\frac{1}{50}$ normal Mischung zu bereiten; also $u_0 = 0.02$ und $s = 0$. Für jede Bestimmung habe ich 100 ccm herausgenommen und mit $\frac{1}{8}$ normal Säure titrirt. Die Zahlen der dritten Spalte sind aus dem Mittel der in der fünften Spalte enthaltenen Zahlen berechnet. Für jede Bestimmung ist $A_0 = 0.35$, also ein Mittelwerth gesetzt.

Reihe I., bei 20.5—20.6° C. ausgeführt.

Zeit in Minuten	$A_1 - A_2$, gebrauchte ccm	Dasselbe, berechnet	Fehler in ccm.	$a = \frac{u_0 - u_t}{u_0 u_t t}$
5	10.24	10.36	— 0.12	5.625
15	6.13	6.07	+ 0.06	5.37
25	4.32	4.29	0.03	5.405
35	3.41	3 32	0.09	5.27
55	2.31	2.29	0.02	5.385
120	1.10	1.13	— 0.03	5.645
			Im Mittel . .	5.45

Reihe II., bei 21.0—21.3° C. ausgeführt.

5	10.15	10.26	— 0.11	5.765
15	6.06	5.97	+ 0.09	5.465
25	4.23	4.21	0.02	5.57
35	3.29	3.25	0.04	5.52
45	2.61	2.65	— 0.04	5.70
			Im Mittel . .	5.60

4. Einfluss der Temperatur.

Um die Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeitscoefficient festzustellen, bereitete ich 2 L $\frac{1}{32}$ normal Esterlösung,

[1]) Der Ester, von Kahlbaum bezogen, wurde vorher nach Wanklyn's Methode titrirt. Journ. Chem. Soc. [2] 5, 170.

wovon ich für je eine Bestimmung 100 ccm nach Abkühlung oder Erwärmung mit fast der äquivalenten Masse Aetznatron gemischt habe. Das Gesammtvolum betrug 125 ccm, also $v_0 = 0.025$. Für jede Aetznatronbestimmung ist der Mittelwerth $A_2 = 0.5$ ccm gesetzt. Um s zu berücksichtigen, habe ich Gleichung 6 angewendet. Die Temperaturen waren nicht vollständig constant; t bedeutet also die Mitteltemperaturen. Die so erhaltene Temperatur-Geschwindigkeitscurve stimmt sehr genau mit der gleichschenkligen Hyperbel

$$(7.5 + a)(62.5 - t) = 521.4$$

überein, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Doch kann die Ziffer mit einer unmerklichen constanten Fehlerquelle behaftet sein.

t	a	(7.5 + a) (62.5 − t)	t	a	(7.5 + a) (62.5 − t)
8.6°	1.42	525	20.4°	4.78	517
5.5°	1.68	523	20.9°	4.99	519
6.0°	1.78	524	23.6°	6.01	525
6.6°	1.73	516	27.0°	7.24	523
7.2°	1.92	521	28.4°	8.03	529
11.0°	2.56	518	30.4°	8.88	526
12.4°	2.79	515	32.9°	9.87	514
12.7°	2.87	516	34.0°	10.92	525
19.3°	4.57	521	35.0°	11.69	529
20.0°	4.73	521	37.7°	13.41	517

Vorliegende Bestimmungen wurden im Laboratorium der „University of Cincinnati“ ausgeführt.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand behalte ich mir vor.

North Bend, Ohio, V. St. A., 25. Mai 1881.

258. H. Karl Bedall und Otto Fischer: Oxychinolin aus Chinolinsulfosäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Vor einigen Monaten (diese Berichte XIV, 442) theilten wir mit, dass es uns gelungen sei, durch Schmelzen von Lubavin's Chinolinsulfosäure mit Aetznatron ein prachtvoll krystallisirendes Oxyderivat zu erhalten, welches sich in seinen wesentlichen Eigenschaften — nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden — mit dem „Chinophenol" von Weidel und Cobenzl (Wiener Monatshefte 1880, 862) als identisch erwies.

Wir haben seitdem noch einige Derivate dieses Körpers dargestellt, welche wir hier kurz beschreiben wollen.

Bezüglich der Darstellung des Oxychinolins sei noch folgendes bemerkt. Die Chinolinsulfosäure wird in gepulvertem Zustande allmählig in die zwei bis dreifache Menge Aetznatron, welchem man etwa ein Viertel seines Gewichtes an Wasser zufügt, eingetragen und über freier Flamme unter häufigem Umrühren vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Die Masse färbt sich nach einiger Zeit grünlich gelb, später tritt der Geruch nach Chinolin auf. In diesem Momente muss das Schmelzen unterbrochen werden, da sonst tiefergehende Zersetzung eintritt. Zur Isolirung des gebildeten Oxychinolins wird die Schmelze in Salzsäure gelöst, die schwachsaure Lösung alsdann mit kohlensaurem Natron versetzt und nun ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Das Oxychinolin verflüchtigt sich dabei sehr leicht mit den Wasserdämpfen und verdichtet sich in der Vorlage zu schönen, farblosen Nadeln.

Die Ausbeute beträgt leicht 50 pCt. der Theorie. Im Rückstand bleibt eine harzige Masse, die sich in Säuren leicht löst und aus der sauren Lösung mit kohlensaurem Natron in harzigen Flocken abgeschieden wird. Diese Substanz wurde noch nicht genauer untersucht.

Die Analyse des Oxychinolins gab gute Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	74.5	74.48 pCt.
H	4.95	4.83 -
N	9.9	9.65 -

Das Oxychinolin löst sich leicht in sehr verdünnter Natron- oder Kalilauge, durch concentrirte Lauge werden die Alkalisalze in kleinen, farblosen Krystallen abgeschieden.

Platinsalz. Versetzt man die salzsaure Lösung des Oxychinolins mit Platinchlorid, so scheidet sich sofort ein dicker Niederschlag von hellgelben, seideglänzenden Nadeln ab, welche in kaltem Wasser

schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Zur vollständigen Reinigung wurde das Salz mehreremale aus heissem Wasser krystallisirt. Die lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 110° 5 pCt. Krystallwasser, die Substanz enthielt ferner 26.4 pCt. Platin. Die Zusammensetzung des Platinsalzes ist demgemäss, in vollständiger Uebereinstimmung mit den Angaben über das Platinsalz des Chinophenols, $(C_9H_7NOHCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$, für welche sich 4.8 pCt. H_2O und 26.4 pCt. Pt berechnen.

Benzoyloxychinolin. Zur Constatirung der Hydroxylgruppe im Oxychinolin wurde noch die Benzoylverbindung dargestellt. Man kocht kurze Zeit 1 Thl. Oxychinolin mit 2 Thln. Benzoylchlorid. Die Masse wird in kaltes Wasser eingetragen und zur Zerstörung des überschüssigen Chlorids längere Zeit damit in Berührung gelassen. Man versetzt nun mit sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol. Die Benzoylverbindung stellt weisse, harte, glänzende Krystalle dar, welche bei 118—120° schmelzen, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser sind.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist der Analyse gemäss $C_9H_6NO-COC_6H_5$ (gef. C 77 pCt., H 4.38 pCt.; ber. C 77.1 pCt., H 4.4 pCt.).

Verhalten gegen Brom.

Versetzt man Oxychinolin in wässeriger oder salzsaurer Lösung mit überschüssigem Bromwasser, so scheidet sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der sich nach einiger Zeit krystallinisch zusammensetzt. Das überschüssige Brom wurde durch schweflige Säure entfernt und der ausgewaschene Niederschlag an der Luft getrocknet. Es empfiehlt sich die Verbindung aus Benzol umzukrystallisiren, woraus schöne, weisse, strahlig gruppirte, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 193—195° erhalten werden, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff; in Wasser, Ligroïn, sowie in verdünnten Säuren jedoch unlöslich. In concentrirter Salz- oder Schwefelsäure ist die Verbindung löslich und wird aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden. Gegen heisse Natronlauge, sowie concentrirte Schwefelsäure zeigt sich die Substanz sehr beständig. Die reine Bromverbindung lässt sich aus absolutem Alkohol unverändert umkrystallisiren. In nicht ganz reinem Zustande, besonders wenn noch schweflige Säure anhaftet, werden dagegen beim Umkrystallisiren aus Alkohol rothe Zersetzungsprodukte erhalten, wie sie auch Lubavin bei seinem Tribromchinolin beobachtet hat.

Der Analyse gemäss ist der Körper als Dibromoxychinolin zu bezeichnen (gef. Br 52.5 pCt.; ber. für $C_9H_5Br_2NO$ = 52.8 pCt. Br).

Mit Salpetersäure reagirt Oxychinolin sehr heftig. Beim Eintragen in gewöhnliche concentrirte Salpetersäure wurde eine Nitroverbindung erhalten, welche namentlich dadurch charakterisirt ist, dass sie eine in schönen, goldglänzenden Nadeln krystallisirende Natrium-Verbindung bildet, die man leicht durch Lösen der Nitroverbindung in sehr verdünnter Natronlauge oder auch in Sodalösung erhält. Eine Natronbestimmung gab gute Zahlen für Dinitrooxychinolin.

Verhalten des Oxychinolins bei der Reduktion.

Bekanntlich haben Wischnegradski (diese Berichte XIII, 2400) sowie W. Koenigs (diese Berichte XIV, 98) die interessante Beobachtung gemacht, dass Chinolin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4 Atome Wasserstoff fixirt und in ein wohldefinirtes Tetrahydrochinolin, eine secundäre Base, überführbar ist. Das Oxychinolin verhält sich nun genau in derselben Weise. Wird dasselbe mit Zinn und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur etwa eine Stunde lang der Reduktion unterworfen und hernach die vom Zinn abgegossene Lösung auf dem Wasserbade concentrirt, so scheiden sich beim Erkalten schöne, irisirende Blättchen der Zinnchlorür-Doppelverbindung ab, leicht löslich in Wasser und daraus in langen, strahlig vereinigten, dicken Prismen krystallisirend. Man entfernt möglichst die Salzsäure durch Abdampfen, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, concentrirt die abfiltrirte salzsaure Lösung und versetzt mit kohlensaurem Natron, wobei sich die Hydroverbindung in glänzenden, schmalen Blättchen abscheidet. Die mit Aether extrahirte Lösung scheidet beim Verdampfen Nadeln oder Prismen ab, die zur vollständigen Reinigung aus Benzol krystallisirt werden, woraus entweder schmale Blättchen oder zolllange, farblose Prismen anschiessen.

Der Schmelzpunkt wurde bei 121—122° gefunden. Der Analyse gemäss muss die Substanz als Oxychinolintetrahydrür, $C_9H_{11}NO$, bezeichnet werden.

	Gefunden	Berechnet
C	72.5	72.4 pCt.
H	7.6	7.4 -
N	9.5	9.4 -

Die Hydroverbindung ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten in farblosen Nadeln ab. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in Nadeln. Sie ist im reinem Zustande geruchlos. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrothbraun. Von chromsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäurelösung wird das Hydrür lebhaft angegriffen. In Alkohol und Benzol ist die Verbindung leicht, in Ligroïn schwer löslich.

Nitrosooxychinolintetrahydrür. Löst man die Hydroverbindung in verdünnter Schwefelsäure und versetzt die kaltgehaltene Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich alsbald ein schwachgelbgefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, zuweilen erhält man dabei schöne Blättchen. Der rasch ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird nun aus Petroleumäther krystallisirt, wobei sich die neue Verbindung in schwachgelbgefärbten, meist dreieckig zugespitzten, glänzenden Tafeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°. Die Verbindung giebt in ausgezeichneter Weise mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaktion. In concentrirter Salz- oder Schwefelsäure löst sie sich unter Entwicklung von salpetriger Säure mit intensiv rother Farbe unter Bildung eines braunrothen Farbstoffs. In Wasser ist die Nitrosoverbindung mit schwachgelber Farbe etwas löslich. In verdünntem ätzenden Alkali löst sie sich sehr leicht. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_9 H_{10} N_2 O_2$ (gef. C 60.7; H 5.9; ber. C 60.67; H 5.6 pCt).

Wird die Nitrosoverbindung in heisser Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt, so wird glatt das ursprüngliche Oxychinolintetrahydrür zurückgebildet. Man braucht nur die Eisessiglösung mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, dann mit Aether zu extrahiren, um beim Verdunsten der ätherischen Lösung die Nadeln des Tetrahydrürs vom Schmelzpunkt 121—122° zurückzuerhalten.

Durch diese letztere Reaktion ist der Nachweis geliefert, dass die Nitrosogruppe am Stickstoff des Oxychinolinhydrürs sitzt, woraus dann andererseits der Schluss zu ziehen ist, dass die aus Oxychinolin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehende Hydroverbindung eine secundäre Base ist. Die Reduktion des Oxychinolins scheint sich demgemäss nur am Pyridinkern zu vollziehen.

Da nach den vorliegenden Untersuchungen das Oxychinolin aus Chinolinsulfosäure mit „Chinophenol" von Weidel und Cobenzl als identisch betrachtet werden muss, so folgt, dass die Hydroxylgruppe, sowie auch die Sulfogruppe, im Benzolkern des Chinolins sich befinden, da Weidel und Cobenzl nachgewiesen haben, dass die Oxychinolincarbonsäure, woraus sie Chinophenol erhielten, bei der Oxydation eine Pyridintricarbonsäure liefert.

---

259. Otto Pettersson: Die obere Temperaturgränze des gewöhnlichen Eises.

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

Angeregt durch die Aufforderung von Hrn. Carnelley im „Nature 1", dass auch andere Forscher seine merkwürdige Entdeckung über die Erwärmung des Eises im Vacuum einer experimentellen Kritik

unterwerfen möchten, habe ich die Temperaturgränze festzustellen versucht, bis zu welcher das Eis unter verschiedenem Druck erwärmt werden kann, ohne zu schmelzen oder zu verdampfen. Da eine etwas ausführlichere Darlegung meiner Resultate in den Verhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Stockholm und wahrscheinlich auch im „Nature" erscheinen wird, werde ich diesen Gegenstand hier nur kurz besprechen.

Die obere Gränze der Erwärmung des gewöhnlichen Eises ist die Spannungscurve des gesättigten Wasserdampfes über Eis, welches von Regnault zwischen den Temperaturen — 32° und 0° untersucht worden ist. Man kann sich davon überzeugen, wenn man ein Manometer in den Apparat von Carnelley einschaltet, woran man die Druckzunahme im Apparat gleichzeitig mit der Temperaturerhöhung des Eisstückes *a* ablesen kann.

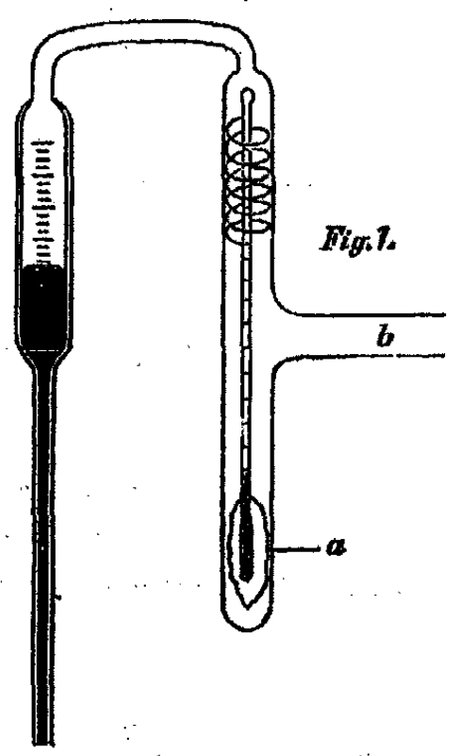


Fig. 1.

Ich fand, dass es vollkommen unmöglich war, die Temperatur des Eisstückes *a* zu erhöhen, ohne dass gleichzeitig der Druck des Dampfes im Apparat grösser wurde. Temperatur und Druck variirten ganz in dem Verhältniss, welches in der Tabelle der Dampfspannung des Wasserdampfes über Eis von Regnault angegeben ist.

Versuch I	Versuch II	Tabelle von Regnault
Barometer = 756.8 mm Manometer = 755.0 mm	Barometer = 771.1 mm Manometer = 769.5 mm	Spannung des gesättigten Dampfes
t = −11° p = 1.8 mm	t = −15° p = 1.6 mm	t = −20° p = 0.92 mm
t = −8° p = 2.5 "	t = −9° p = 1.8 "	t = −15° p = 1.40 "
t = −6° p = 3.0 "	t = −6° p = 2.6 "	t = −10° p = 2.09 "
t = −4° p = 3.5 "	Das Quecksilber im Thermometerrohr trennte sich von einander	t = −5° p = 3.11 "
t = −0° p = 4.0 "		t = −0° p = 4.60 "
Das Eis schmolz		

Der Apparat war bei *b* mit einer grossen Vacuumflasche von 4 Liter Inhalt luftdicht verbunden, welche mit Schnee und Kochsalz

abgekühlt wurde. Die Wirkung derselben war sehr kräftig, und es bedurfte einer ausserordentlich raschen Erhitzung, um die Temperatur des Eises von -11^0 oder -15^0 auf 0^0 zu erhöhen. Dabei wuchs aber der Druck in demselben Grad wie die Temperatur, so dass das Eis immer unter dem Druck gesättigten Wasserdampfes stand.

Durch die früher veröffentlichten Versuche von Butlerow, Lothar Meyer, Mc. Lead, Haunay, van Hasselt, de la Rivière und Wüllner ist es bewiesen, dass gewöhnliches Eis sich nicht im Vacuum über 0^0 erhitzen lässt. Aus den oben angeführten Experimenten ersieht man, dass die Spannungscurve von Regnault die wirkliche obere Gränze bildet, welche die Temperatur des Eises nicht überschreiten kann.

Nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie ist das Volumen v des Wassers eine Funktion des Druckes p und der Temperatur t:

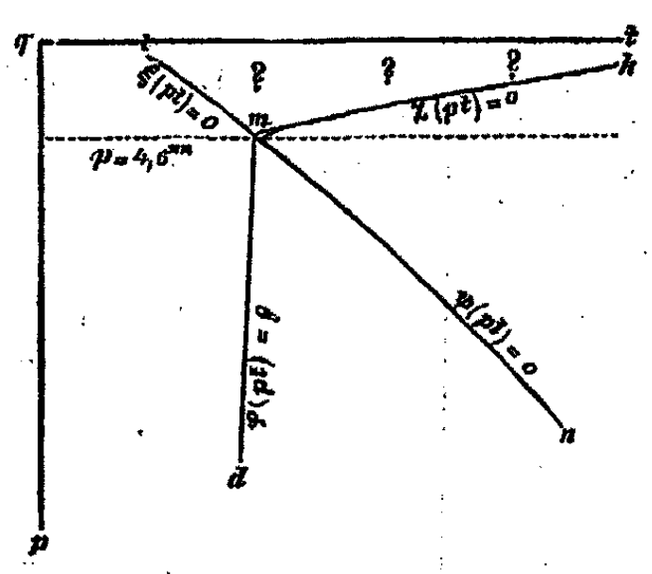
$$v = f(pt).$$

Die Form dieser Funktion wechselt mit dem Aggregatzustand, so dass man für das Volumen des Wassers in den verschiedenen Zuständen drei Gleichungen hat:

$$\left.\begin{array}{ll} v = f_{\mathrm{I}}(pt) & \text{Eis} \\ v = f_{\mathrm{II}}(pt) & \text{Wasser} \\ v = f_{\mathrm{III}}(pt) & \text{Dampf} \end{array}\right\} \quad (p \text{ und } t \text{ variiren unabhängig von einander.}$$

Die geometrische Darstellung dieser Gleichungen sind 3 Flächen, welche sich zwischen gewissen Gränzen erstrecken. Die Zustandsfläche des Eises $v = f_{\mathrm{I}}(pt)$ liegt zwischen den Gränzen qp, lm, md

Fig. 2.



(Fig. 2). Die Fläche des flüssigen Wassers $v = f_{\mathrm{II}}(pt)$ erstreckt sich zwischen md und mn und auch ein wenig über diese Gränzen, wenn

sie die Volumina von Wasser darstellen, welches etwas über seinen normalen Kochpunkt erhitzt oder unter seinen normalen Gefrierpunkt abgekühlt worden ist. Fig. 2 repräsentirt nicht die wirkliche Lage dieser Flächen und ihrer Gränzen im Raume, sondern nur die Projektion derselben auf die Coordinatenebene p, t. Auf der Gränze md [Gleichung $\varphi(pt) = o$] geschieht der normale Uebergang des Wassers in Eis, an der Gränze mn wird das Wasser in gesättigten Dampf verwandelt. Die Gleichung dieser Linie (von der allgemeinen Form $\psi(pt) = o$) wird daher die normalen Kochpunkte t des Wassers unter den entsprechenden Drucken p enthalten, ebenso wie die Linie md [Gleichung $\varphi(pt) = o$] die normalen Gefrierpunkte enthält. An der Gränze lm [Gleichung $\xi(pt) = o$] geht das Eis in gesättigten Dampf über. Die Linien lm und mn [Gleichung $\xi(pt) = o$ und $\psi(pt) = o$] repräsentiren daher die Regnault'sche Spannungscurve des gesättigten Wasserdampfes über Eis (lm) und über Wasser (mn).

Wenn die Entdeckung Carnelley's, dass Eis im Vacuum sich bis auf + 178° C. erhitzen lässt, sich bewährte, so würde die theoretische Bedeutung davon sein, dass die Fläche des Eises $v = f_1(pt)$ sich über die Gränze lm hinaus erstrecken würde. Nur das Experiment konnte diese Frage entscheiden, denn theoretisch wäre es ebenso möglich, dass Eis im festen Zustand die Gränze lm überschreiten könnte, wie dass Wasser im flüssigen und überhitzten Zustand die Gränze mn, oder im überschmolzenen Zustand md passirt. Ich bemerke ausdrücklich, dass von Seiten der mechanischen Wärmetheorie kein Bedenken vorliegt, warum das Eis nicht unter sehr geringen Drucken höhere Temperaturen annehmen könnte, weil L. Meyer in seinem letzten Aufsatz über „Verdampfung ohne Schmelzung" die Bemerkung gemacht, dass ich keinen Grund angegeben, warum eine solche Temperaturerhöhung überhaupt möglich wäre.

Unter der Voraussetzung, dass die experimentellen Beweise der Erwärmung des Eises, welche Carnelley schon damals in Sheffield und vor der Royal Society vorgezeigt hatte, richtig wären, schloss ich weiter, dass die neue Ausdehnung der Fläche $v = f_1(pt)$ jenseits der Gränze lm (d. h. die Area lmk) von einer neuen Linie mk (Gleichung $\chi(pt) = o$) begränzt sein musste, wobei der Uebergang des erhitzten Eises in gesättigten Dampf geschehen könnte. Die Analogie mit sämmtlichen übrigen Zustandsflächen des Wassers machte die Existenz einer solchen „Uebergangskante" mit mk äusserst wahrscheinlich [1]). Die Form dieser neuen Gleichung $\chi(pt) = o$ wäre uns

[1]) Die Nothwendigkeit dieser Annahme erhellt auch daraus, dass Eis, welches bis auf z. B. + 178° C. erhitzt worden ist, nach Carnelley nur unter sehr geringem Druck existirt; wird also der Druck erhöht, so muss dasselbe schon unterhalb des „kritischen Druckes" 4,6 mm (die punktirte Linie in Fig. 2) entweder schmelzen oder völlig in Dampf übergehen.

natürlich ebenso unbekannt wie die Form der übrigen $\varphi(pt) = o$, $\psi(pt) = o$ und $\xi(pt) = o$; aber jedenfalls würde sie einen Differentialkoëfficienten von der allgemeinen Form

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A(273+t)(s-s_1)}{r}$$

haben, weil der analytische Ausdruck der Tangente der übrigen Funktionen $\varphi = o$, $\psi = o$, $\xi = o$ [md, mn, lm] von dieser Form ist. Dieselbe lässt sich auch bekanntlich aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie unmittelbar herleiten. Die Gränzlinie mk würde in der That die Fortsetzung von md bilden, ebenso wie lm die Fortsetzung von mn ist. Die Tangente der Uebergangskante md zwischen Wasser und Eis ist bekanntlich nach den Untersuchungen von Thomson, Mousson u. A. von dem beinahe constanten Werth:

$$\frac{dt}{dp} = -0^0.0078; \quad (dp = 1 \text{ Atmosph.}).$$

Das Integral von $\frac{dt}{dp}$ oder die Funktion $\varphi(pt) = o$ würde aber in dem Fall, dass die Fläche $v = f_1(pt)$ sich wirklich über das neue Gebiet lmk ausdehnte, in m nicht einen point d'arrêt haben, wie man bisher angenommen, sondern sich jenseits m in der veränderten Funktionsform $\chi(pt) = o$ [die Linie mk] gewissermaassen fortsetzen. Diese neue „Uebergangskante“ würde natürlich eine Tangente oder einen Differentialkoëfficienten von der allgemeinen Form

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A(273+t)(s-s_1)}{r}$$

haben, worin doch die Bedeutung der Symbole r, s und s_1 jenseits m wechseln müsste, so dass r hier die latente Verdampfungswärme des heissen Eises, s und s_1 die specifischen Volumina des Eises und des gesättigten Dampfes wären. m, wo sämmtliche Uebergangslinien lm, mn, md und mk zusammenstossen, habe ich den absoluten Sublimationspunkt des Eises genannt, und diese Definition ist richtig, mag die Carnelley'sche Entdeckung sich bestätigen oder nicht. Die Coordinaten von m sind $p = 4.6$ mm, $t = -0^0.0078$ C. Unterhalb dieser Temperatur und dieses Druckes geht das Eis unmittelbar in Dampf über; m ist also die obere Gränze der wirklichen Sublimation des Eises, oberhalb m wird jede Verdampfung ohne Schmelzung keine wirkliche, sondern nur eine scheinbare Sublimation, weil sich unter diesen Umständen immer flüssiges Wasser als Zwischenprodukt bilden muss.

Es freut mich sehr zu finden, dass, obgleich unsere ursprüngliche Auffassung von der Meinung Carnelley's so verschieden war, die Experimente des Hrn. L. Meyer jedoch vollkommen mit den meinigen darin übereinstimmen, dass gewöhnliches Eis nicht über 0^0 er-

wärmt werden kann. Ich habe die erwähnten Versuche nicht angestellt, um dieses Resultat zu kritisiren, welches ich nach den Versuchen von Meyer u. A. als festgestellt betrachtete, sondern um die ganze obere Temperaturgränze des Eises aufzufinden. Diese Gränze fiel mit der Tensionscurve des Wasserdampfes nach Regnault zusammen, und gewöhnliches Eis überschreitet dieselbe niemals.

Aber ich muss die Aufmerksamkeit darauf richten, dass die Entdeckung von Carnelley durch diese Versuche noch nicht definitiv widerlegt ist. Niemand hat bisher den Versuch unter ganz denselben Umständen wiederholt, wie ihn Professor Carnelley ursprünglich angestellt hat. Bei seinen Versuchen wurde der Eisklumpen *a* (Fig. 1) nicht durch Gefrieren von Wasser gebildet, sondern die Thermometerkugel war mit dünnen Schichten von sublimirtem Eis, welche sich durch Condensation von Wasserdampf von sehr niedrigem Druck gebildet hatten, bedeckt, und es kann möglich sein, dass Eis, welches im Vacuum sublimirt ist, andere Eigenschaften als gewöhnliches Eis besitzt, ebenso wie rothes Quecksilberjodid durch Sublimation in gelbes Jodid übergeht, welches eine besondere allotropische Modification [durch Farbe, Krystallform und latente Wärme (siehe Weber's Untersuchungen) von dem rothen Jodid gänzlich verschieden] bildet. Es ist mir niemals gelungen, dies experimentell zu prüfen, weil ich niemals die Thermometerkugel ganz mit sublimirtem Eis bedeckt erhalten konnte. Einzelne Krystalle von sublimirtem Eis erhielt ich dagegen oft, welche fest an dem Thermometer hafteten, obschon dasselbe $+30^0$ bis $+40^0$ C. zeigte. Ich betrachte dies nicht als einen Beweis, weil es auf einem Leidenfrost'schen Phänomen beruhen kann, und ich will über die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer solchen allotropischen Modifikation des Eises keine Vermuthung ausgesprochen haben. Aber ich glaube, dass man die Experimente von Carnelley, wobei derselbe Eisstücke darstellte, welche, in ein Wassercalorimeter gebracht, die Temperatur des Wassers erhöhten, nicht ungeprüft verwerfen kann.

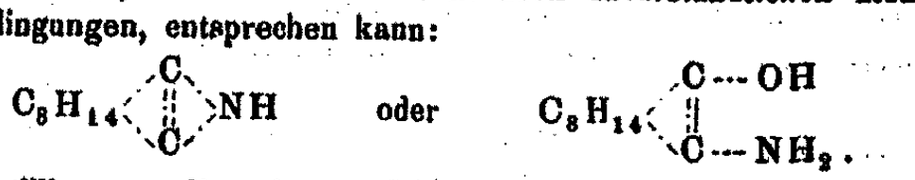
Wenn diese Versuche sich bestätigen würden, so glaube ich, dass man sie nur in der Weise erklären kann, dass Eis durch Sublimation in eine neue allotropische Modifikation übergeht. Einer jeden allotropischen Modifikation entspricht nach der mechanischen Wärmetheorie eine besondere Zustandsfläche $v = f_{IV}(pt)$, die natürlich jenseits der Gränze *lm* (Fig. 2) zu finden ist, und wovon die oben gegebene theoretische Entwickelung gelten würde, obschon in diesem Fall das Gebiet *lmk* (? ? ? in Fig. 2) eine besondere Fläche bildet und keine Fortsetzung der Fläche $v = f_{I}(pt)$ des gewöhnlichen Eises ist, welche sich nicht über die Regnault'sche Gränze *lm* erstreckt.

260. Robert Schiff: Ueber stickstoffhaltige Campherderivate.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Vor einiger Zeit[1]) zeigte ich, dass bei der Destillation einer säurehaltigen Amidocampherlösung im Wasserdampfstrome neben einer gelben Substanz ($C_{20}H_{31}NO_2$) eine Base der Formel $C_{10}H_{15}N$ entsteht. Nicht immer entspricht jedoch der so erhaltene Körper dieser Formel. Bisweilen zeigt die Analyse einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser, sodass das Produkt entweder Amidocampher $C_{10}H_{17}NO$ oder diesem isomer wäre. Ich habe diese Reaktion sehr häufig und mit bedeutenden Mengen von Material ausgeführt, aber stets wechselnde Resultate erhalten, ohne mir jedoch Rechenschaft über irgend eine Veränderung in den Reaktionsbedingungen geben zu können. Aber auch in dem Falle, dass das Produkt der Formel $C_{10}H_{17}NO$ entspricht, glaube ich nicht, es als identisch mit dem gewöhnlichen Amidocampher betrachten zu können, von welchem es sich in einigen Punkten zu unterscheiden scheint. Für die hier zu beschreibenden Resultate ist es jedoch ganz gleichgültig, ob das Produkt der Formel $C_{10}H_{15}N$ oder der Formel $C_{10}H_{17}NO$ entspricht, denn ich habe mich durch eine lange Reihe von Wiederholungen überzeugt, dass man stets die gleichen Resultate erzielt, sei in jenem ein Molekül Wasser vorhanden oder nicht.

Mein Ausgangspunkt war also jene Base, welche folgenden beiden Formeln, je nach den mir z. Z. noch unverständlichen Reaktionsbedingungen, entsprechen kann:



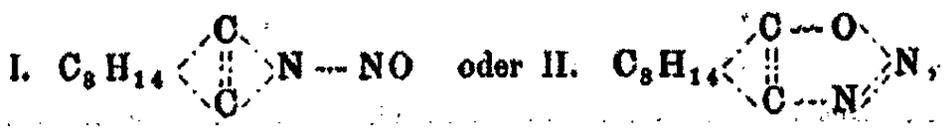
Destillirt man die salzsaure Lösung des Amidocamphers im Wasserdampfstrome so lange, bis die Destillate farblos übergehen, und dampft die zurückgebliebene Lösung zur Trockne, so erhält man das salzsaure Salz der oben besprochenen Base. Löst man dasselbe in etwa 90—100 Theilen Eiswasser und setzt verdünnte eiskalte Kaliumnitritlösung in geringem Ueberschuss hinzu, so erhält man auf Zusatz von Essigsäure einen an der Oberfläche sich abscheidenden, gelben Körper, welcher aus Aether in grossen, gelben Tafeln krystallisirt. Schmelzpunkt 73—74° ohne Zersetzung. Er entspricht der Formel:

$$C_{10}H_{14}N_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
C	67.21	67.41 pCt.
H	8.00	7.86 »
N	16.00	15.73 »

[1]) Diese Berichte XIII, 1402.

Dieser Körper kann folgenden zwei Formeln entsprechen:

I.  oder II.  ,

je nachdem man ihn von der ersten oder der zweiten der oben angeführten Formeln für die freie Basis ableiten will. Das Experiment hat für die zweite Formel entschieden und gezeigt, dass das Produkt kein Nitrosoderivat, sondern ein wahres, ächtes Diazoprodukt ist.

Bei Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man keine sekundäre Hydazinbase, sondern es wird gewöhnlicher Amidocampher regenerirt. Das Platinsalz desselben ergab:

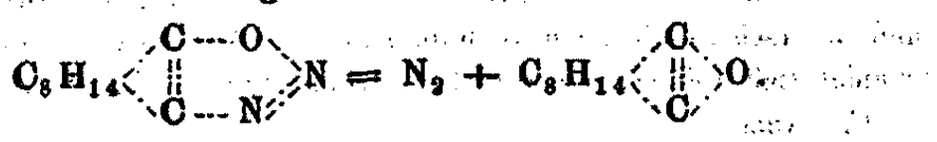
	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{17}NOHCl)_2PtCl_4$
C	32.30	32.17 pCt.
H	5.10	4.82 -
N	3.89	3.75 -
Pt	26.22	26.40 -

Werden Diazokörper für sich oder in Gegenwart von Wasser oder Alkohol erhitzt, so verlieren sie ihren Stickstoff völlig. Dasselbe zeigt mein Diazocampher. Erhitzt man ihn im Oelbade auf 140° C., so entweicht plötzlich unter Aufbrausen aller Stickstoff und es hinterbleibt ein, mit Wasserdämpfen flüchtiger, krystallinischer, weisser Körper. Anfangs schmolz derselbe bei 120°, aber nach völliger Reinigung stieg der Schmelzpunkt auf 160°. Der Geruch des Produktes ist demjenigen des Camphers sehr ähnlich. Es entspricht der Formel

$$C_{10}N_{14}O.$$

	Gefunden I	II	III	IV	Berechnet
C	79.57	79.83	79.80	79.94	80.00 pCt.
H	9.55	9.71	9.45	9.40	9.33 -

Die Analysen entsprechen drei verschiedenen Darstellungen. Ich nenne diesen Körper Dehydrocampher, da er zwei Atome Wasserstoff weniger als der Campher enthält. Der Dehydrocampher ist nach folgender einfachen Gleichung entstanden:



Er ist isomer den beiden Thymolen und dem Carvol. Da über den Wasserstoffgehalt des letzteren kürzlich Bedenken erhoben worden sind und man vermuthete, es könne vielmehr der Formel $C_{10}H_{16}O$ entsprechen, so habe ich dasselbe nach Varrentrap's Methode aus Kümmelöl nochmals rein dargestellt und analysirt. Reines Carvol siedet bei 226.5° C. Barometerstand 754 mm.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$
C	79.68	80.00 pCt.
H	9.64	9.33 -

Der Dehydrocampher ist kein Phenol, er ist unlöslich in Wasser, löslich in den anderen gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln. Unter den verschiedensten Bedingungen mit nascirendem Wasserstoff behandelt, bleibt er unverändert. Mit Phosphorpentachlorid reagirt er erst beim Erwärmen ohne Salzsäureentwicklung. Das Chlorid ist wachsartig, leicht schmelzbar und mit Wasserdämpfen destillirbar. Ich habe es bis jetzt noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten.

Modena, Juni 1881.

---

261. Robert Schiff: Ueber die Eigenschaften der Bromatome im Mono- und Bibromcampher.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer früheren Mittheilung[1]) zeigte ich folgende Regelmässigkeiten in Bezug auf das Verhalten des Broms im Bromcampher gegen alkoholische Kalilauge und nascirenden Wasserstoff:

1) Bromcampher mit nascirendem Wasserstoff giebt Campher;
2) Bromcampher mit alkoholischem Kali giebt Campher;
3) Bromnitrocampher mit nascirendem Wasserstoff giebt Nitrocampher;
4) Bromnitrocampher mit alkoholischem Kali giebt Nitrocampher.

Diesen Resultaten füge ich noch hinzu:

5) Bibromcampher mit nascirendem Wasserstoff giebt erst Bromcampher, dann Campher;
6) Bibromcampher mit alkoholischem Kali giebt erst Bromcampher, dann Campher.

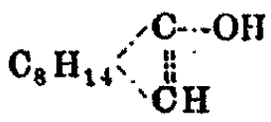
Die Reaktion No. 5 stammt von Montgolfier. Die unter No. 6 lässt sich leicht in ihre beiden Phasen zerlegen. Erwärmt man Bibromcampher (Schmelzpunkt 57° C.) ganz gelinde mit alkoholischem Kali, so erfolgt eine heftige Reaktion unter Abscheidung von Bromkalium (und wahrscheinlich auch Kaliumbromat). Auf Zusatz von Wasser scheidet sich reiner gewöhnlicher Bromcampher ab. Schmelzpunkt 76° C. Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{15}BrO$
C	51.67	51.94 pCt.
H	6.63	6.50 -

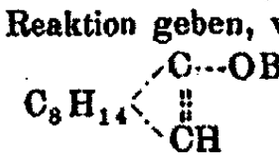
[1]) Diese Berichte XIII, 1406.

Erhitzt man diesen Bromcampher mit concentrirtem alkoholischen Kali auf dem Sandbade, so erhält man Campher. Zur Erklärung der Eigenschaften des Monobromcamphers, welche unter No. 1, 2, 3, 4 oben angeführt sind, reicht die Annahme der Gruppe —O—Br völlig aus, dieselbe lässt uns jedoch bei dem Bibromcampher im Stiche; denn beide Bromatome zeigen genau die gleichen Reaktionen, während nur ein Sauerstoffatom vorhanden ist.

Nichtsdestoweniger glaube ich im Bromcampher nach allen bisher festgestellten Reaktionen desselben, die Gruppe —OBr aufrecht erhalten zu sollen. Derselben wird dann im Campher eine Hydroxylgruppe entsprechen, wie ich diess schon in meiner oben citirten Abhandlung annahm. Das Fehlen der Phenoleigenschaften im Campher kann nicht befremden, da derselbe keinen intakten Benzolkern enthält, sondern sich mehr den Typen der gesättigten Körper nähert. Auch die Bildung des Bichlorürs bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid ist verständlich, wenn man bedenkt, dass sowohl der Campher als auch die Terpene leicht Salzsäure absorbiren. Ein Körper von der Formel

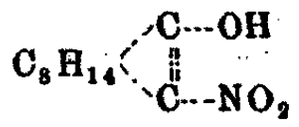


wird bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid zuerst das Hydroxyl durch Chlor ersetzen; aber die freiwerdende Salzsäure kann sogleich zu dem Molekül hinzuaddirt werden, wodurch ein Körper von der Formel des Bichlorürs $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsteht. Da in dem Molekül des Camphers nach obiger Formel zwei doppelte Bindungen vorhanden wären, so könnten je nach der Stelle, wo das Salzsäuremolekül angelagert wird, zwei isomere Körper $C_{10}H_{16}Cl_2$ entstehen, was ja nach den Untersuchungen V. Spitzer's nicht unwahrscheinlich erscheint. Diesen Betrachtungen füge ich noch hinzu, dass Bromcampher und Phosphorpentachlorid auch bei einer Temperatur von 100° und auch höher durchaus keine Reaktion geben, was die Formel



wohl erwarten liess.

Auf Nitrocampher



hingegen wirkt Phosphorpentachlorid augenblicklich unter heftiger Salzsäureentwicklung ein.

Noch füge ich eine kurze Bemerkung über die auf Bibromcampher bezügliche Literatur hinzu. In allen Lehrbüchern findet man die Angabe, der Bibromcampher von Swarts schmelze bei 114.5° C.

Montgolfier [1]) (1874), Armstrong und Matthews [2]) (1877), haben diese Substanz wieder dargestellt und fanden den Schmelzpunkt 57° C. und auch der Bibromcampher des Handels zeigt diesen Schmelzpunkt.

Um mich zu überzeugen, ob es etwa zwei isomere Bibromcampher gebe, habe ich genau nach dem Verfahren von Swarts Bibromcampher dargestellt, jedoch zeigte mein Produkt nicht den Schmelzpunkt 114.5° C. sondern schmolz vielmehr genau bei 57° C. Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2O$
C	38.57	38.71 pCt.
H	4.72	4.51 -

Es handelt sich vielleicht hier um einen einfachen Druckfehler in der Abhandlung von Swarts, welcher nun schon seit etwa 15 Jahren von einem Lehrbuche auf das andere übergeht.

Modena, Juni 1881.

---

262. F. Mauro: Ueber Natrium-Ammonium-Trimolybdat.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer vorläufigen Mittheilung, veröffentlicht im „Bulletin de la Société chimique de Paris t. XXXIII, p. 564“ über die complexen Säuren, welche Borsäure enthalten, führte ich an, dass sich die Molybdänsäure in einer Lösung von Borax löst, ohne dass Borsäure in Freiheit gesetzt wird. Nach dieser Thatsache glaubte ich ausser der Bildung von Polyboraten und Molybdaten auch an die Möglichkeit ein Salz einer zusammengesetzten Säure erhalten zu können, welche sowohl Bor als Molybdän enthält.

Wie viele Versuche ich bisher auch angestellt habe, so ist es mir doch noch nicht gelungen ein Brommolybdat zu erhalten; es bilden sich vielmehr Polyborate, die ich gemeinsam mit H. Danesi untersuchen werde. So erhält man das Natriummolybdat

$$(7MoO_3,\ 3Na_2O + 22H_2O)$$

und ferner eine weisse Substanz von käsigem Ansehen, die ich zuerst für ein neues Natriummolybdat hielt, dann aber bemerkte, dass sie ausser Natrium auch Ammoniak enthalte, welches von einer Spur Ammoniummolybdat stammt, welches die angewendete Molybdänsäure enthielt.

Ich bereite dieses neue Salz, indem ich eine Lösung von Borax mit dem gleichen Gewicht Ammoniummolybdat

$$(3[NH_4]_2O,\ 7MoO_3 + 4H_2O)$$

---

[1]) Bulletin Soc. Chimique XXIII, 253.
[2]) Journ. Chem. Soc. 20. Dezember 1877.

kochen lasse [1]). Es bildet sich sofort ein reichlicher Niederschlag von weissem, voluminösen, käsigen Ansehen, der wenig im kaltem, mehr in heissem Wasser löslich ist; aus seiner Lösung scheidet er sich nach einigen Tagen von Neuem unverändert aus. Dieser neue Körper zeigt unter dem Mikroskop sehr zarte, nadelförmige, durchsichtige Krystalle. Zwischen Filtrirpapier getrocknet und bis auf ca. 110° erhitzt, bemerkt man keinen Gewichtsverlust; man beobachtet nur eine leichte Schwärzung. Geschmolzen und wieder erstarrt gewinnt er ein krystallinisches Ansehen von fasriger Struktur oder die Form kleiner Nadeln von ähnlichem Glanz, wie ihn die Molybdänsäure besitzt.

Analysen. — Das durch wiederholte Krystallisationen gereinigte Salz wurde der Analyse unterworfen.

Um die Molybdänsäure zu bestimmen und sie vom Natron zu trennen, habe ich die Methode benutzt, welche Debray zur Trennung der Phosphor- und Molybdänsäure von den Alkalien in seiner Arbeit über die Phosphormolybdate angewendet hat [2]). Diese Methode besteht darin, dass man eine ammoniakalische Lösung eines molybdänsauren Alkalis mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat bis zum Entweichen von Ammoniak kochen lässt. Es bilden sich sehr wenig lösliche Krystalle von molybdänsaurem Silber (Ag_2MoO_4), welche in einem Filtrirrohr auf Asbest gesammelt, an der Pumpe gewaschen, getrocknet und gewogen wurden. Die erhaltenen Resultate sind zufriedenstellend und dies wird man erkennen, wenn ich binnen kurzem, gemeinsam mit H. Danesi eine vergleichende Arbeit über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Molybdäns veröffentlichen werde.

1.2494 g	Substanz verloren durch Calcination bei beginnender Rothgluth	0.1071 g
	oder in Procenten Ammoniak und Wasser	8.57.
0.6430 g	Substanz verloren	0.0575 -
	oder in Procenten Ammoniak und Wasser	8.94.
1.5094 g	Substanz verloren	0.1369 -
	oder in Procenten Ammoniak und Wasser	9.06.
2.0057 g	Substanz verloren	0.1785 -
	oder in Procenten Ammoniak und Wasser	8.90.
1.5512 g	Substanz gaben:	
	Ammoniakplatindoppelsalz	0.6704 -
	Ammoniumoxyd	0.07807 -
	Ammoniumoxyd in Procenten	5.03.

[1]) Die angeführten Verhältnisse sind rein empirischer Natur.
[2]) Debray, Compt. rend. 1868.

1.5012 g Substanz gaben:

Ammoniakplatindoppelsalz	0.655 g
Ammoniumoxyd	0.0763 -
Ammoniumoxyd in Procenten	5.08.

1.5015 g Substanz gaben:

Platin	0.2855 -
Ammoniumoxyd	0.0752 -
Ammoniumoxyd in Procenten	5.01.

1.5014 g Substanz gaben:

Ammoniakplatindoppelsalz	0.6595 -
Ammoniumoxyd	0.0768 -
Ammoniumoxyd in Procenten	5.11.
Angewendete Substanz	0.6362 -
Erhaltenes Chlornatrium	0.0754 -
Natron dementsprechend	0.0400 -
Natron in Procenten	6.28.

Angewendete Substanz . . . . 1.763 g.

Erhalten: Silbermolybdat	3.9070 g	Natriumsulfat	0.2503 g
Molybdänsäureanhydrid	1.4964 -	Natriumoxyd	0.1094 -
oder in Procenten	84.88	oder in Procenten	6.20.

Angewendete Substanz . . . . 2.000 g.

Silbermolybdat	4.4267 g	Natriumsulfat	0.2796 g
Molybdänsäureanhydrid	1.6954 -	Natriumoxyd	0.1222 -
oder in Procenten	84.77	oder in Procenten	6.11.

Angewendete Substanz . . 0.3547 g (Methode Pisani)

Sauerstoff gebraucht	0.05008 g
Molybdänsäureanhydrid dementsprechend	0.3005 -
oder in Procenten	84.71.

Fasst man die vorstehenden Analysen zusammen, so erhält man:

	I	II	III	IV	Mittel
$(NH_4)_2O$	5.03	5.08	5.01	5.11	5.06
Na_2O	6.28	6.20	6.11	—	6.19
MoO_3	84.88	84.77	84.71	—	84.79
H_2O [1])	—	—	—	—	3.87

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$(NH_4)_2O,\ Na_2O,\ 6MoO_3,\ 2H_2O$$

oder besser

$$(NH_4Na)O,\ 3MoO_3,\ H_2O.$$

[1]) Erhalten aus der Differenz zwischen dem im Mittel gefundenen Gewichtsverlust bei der Calcination und dem gefundenen Ammoniak.

In der That hat man:

	Berechnet		Gefunden
$(NH_4)_2O$	52	5.13	5.06 pCt.
Na_2O	62	6.11	6.19 -
$6MoO_3$	864	85.21	84.79 -
$2H_2O$	36	3.55	3.87 -
	1014	100.00	99.91 pCt.

Dieses Salz ist ein Zersetzungsprodukt einer anderen neuen Verbindung, welche gut krystallisirt, sich mit Wasser zersetzt, aber noch nicht in einem solchen Zustand der Reinheit erhalten werden konnte, um sie zu analysiren; ich werde über diese Verbindung berichten, sobald ich die Arbeit über die Einwirkung der borsauren Alkalien auf die gewöhnlicheren Molybdate beendigt haben werde.

Istituto chimico di Roma.

---

263. Albert R. Leeds: Ueber die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf aromatische Verbindungen.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe bereits die Resultate veröffentlicht, welche man durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Benzol erhält[1]). Dasselbe wird nach und nach in Phenol umgewandelt, während zugleich Oxalsäure und eine geringe Menge einer gelbgefärbten Verbindung entstehen. Phenol selbst wird nur spurenhaft in der Kälte durch Wasserstoffhyperoxyd angegriffen, doch tritt beim Kochen Umwandlung in eine lackartige Substanz ein.

Wird Naphtalin mit Wasserstoffhyperoxyd digerirt, so bildet sich eine geringe Menge von Naphtol; dieses wird seinerseits selbst durch einen bedeutenden Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd nicht angegriffen, beim Siedepunkt desselben entsteht ein Lack.

Löst man Anthracen in Eisessig und behandelt den durch Hinzufügen einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd entstandenen Niederschlag mit einem Ueberschuss des letzteren, so verwandelt sich das Anthracen langsam in Anthrachinon. 3 g Anthracen waren nach dreitägigem Kochen mit Wasserstoffhyperoxyd in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben fast vollständig in Anthrachinon umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung einer braungefärbten Materie, deren Menge indessen zu gering war, um mit Erfolg ihren Charakter zu prüfen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 975.

Benzolsulfosäure wurde nur leicht angegriffen, während seine Lösung nach mehrstündigem Kochen mit Wasserstoffhyperoxyd eine braune Farbe annahm. Die aus der Flüssigkeit herauskrystallisirende Säure war ersichtlich mit dem angewandten Körper identisch.

Die soeben angeführten Resultate zeigen, dass Wasserstoffhyperoxyd auf organische Körper manchmal durch Substituirung des Wasserstoffs durch die Hydroxylgruppe wirkt, in anderen Fällen durch Oxydation, bisweilen auch durch beides zugleich.

Die Versuche wurden nunmehr auf die aromatischen Amine in der Hoffnung ausgedehnt, hydroxylirte Derivate dieser Verbindungen zu erhalten. Hierzu wurden die Amine in die Acetate übergeführt, oder, wenn dieses nicht möglich war, in einem Ueberschuss von Eisessig gelöst und dann eine 1.2procentige Wasserstoffhyperoxydlösung portionsweise hinzugefügt. Eine Erhitzung der Flüssigkeit ist hierbei zu vermeiden, da sonst das Amin stets in eine lackartige Substanz verwandelt wird, ein Fall, der meistentheils auch eintrat, wenn das Experiment bei gewöhnlicher Temperatur oder unter schwacher Erwärmung vorgenommen wurde. Im Folgenden gebe ich eine kurze Uebersicht über die so erhaltenen Resultate:

Diphenylamin gab eine grosse Menge einer schwarzen Flüssigkeit und einen schwarzen Lack.

Dimethylanilin lieferte eine tief dunkelrothe Flüssigkeit mit einem schwarzen, in Alkohol löslichen Rückstand.

Xylidin bildete eine weinfarbene Flüssigkeit mit einem schwärzlichen Rückstand, der sich in Alkohol zu einer tief purpurfarbenen Flüssigkeit löste.

Naphtylamin gab eine rosafarbene Flüssigkeit mit einem bräunlichen Rückstand.

Aehnliche Resultate lieferte *o*-Toluidin, wobei die Lösung eine Rubinfarbe annahm und eine schwärzliche, lackartige, in Alkohol lösliche Masse zurückblieb.

Da es unmöglich war, durch sorgfältig geleitete Sublimation oder durch Behandlung mit Ligroin, Alkohol und anderen Lösungsmitteln aus den oben genannten Produkten krystallisirte Körper zu erhalten, so wurde ihr ferneres Studium aufgegeben.

Anilin und *p*-Touidin verhielten sich anders. Die Lösungen ihrer Acetate in Wasserstoffhyperoxyd liessen beim schwachen Erwärmen reichliche Mengen eines Körpers von bräunlich krystallinischem Aussehen fallen. Bei höherer Temperatur trat Lackbildung ein. Die Niederschläge entstanden hauptsächlich bei der ersten Behandlung mit dem Hyperoxyd. Wurde nun nach Abfiltriren von dem letzteren mehr als die berechnete Menge zugesetzt, so erhielt man eine zweite,

indessen geringere Ausbeute an Krystallen, doch blieb ein grösserer Theil von Anilin, beziehungsweise *p*-Toluidin in der Lösung.

Nach dem Auswaschen und Trocknen wurden die Niederschläge sehr langsam sublimirt, da die geringe Menge der sie begleitenden lackartigen Materie stets mitgeht, wenn man die Temperatur nicht sorgfältig auf dem möglichst niedrigen Punkt hält. Das Sublimat der aus *p*-Toluidin und Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Niederschläge bildete gelbe Nadeln, von denen einige länger als zwei Zoll waren. Sie wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, worin sie nicht sehr leicht löslich sind und so endlich in prachtvollen, orangefarbenen Nadeln erhalten.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 143—144°.

0.2806g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.8123g Kohlensäure und 0.1763g Wasser. Diese Werthe führen zu der Formel des Azotoluols.

	Gefunden für $C_{14}H_{14}N_2$	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$
C	80.00	79.28 pCt.
H	6.66	6.98 -
N	13.34	13.51 -

Derselbe Körper ist kürzlich von Barsilowsky [1]) durch die Einwirkung von einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumpermanganatlösung auf Toluidinsulfat erhalten worden. Doch lieferte diese Reaktion nur eine geringe Produktmenge, weshalb Barsilowsky später eine Lösung von Kaliumferricyanid und Kaliumhydroxyd mit besserem Erfolge anwandte. Die von ihm erhaltenen, orangefarbenen Krystalle schmolzen bei 144° und sind ausser mit dem von mir erhaltenen in ihren physikalischen Eigenschaften auch mit dem *p*-Azotoluol identisch, welches Petreieff durch Reduktion des Nitrotoluols erhielt. Durch die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf *p*-Toluidin entsteht demnach direkt *p*-Azotoluol.

Das aus Anilin und Wasserstoffhyperoxyd erhaltene Produkt gab bei der Sublimation breite rothe Krystalle, begleitet von ein wenig eines gelben Oeles. Dieses Sublimat besass den Schmelzpunkt 66° C., ein Beweis, dass der Körper Azobenzol war (Schmelzpunkt 66.5° C.).

Hoboken, U. S. Stevens Institute of Technology.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 102.

264. Raphael Meldola: Ueber die Einwirkung des Benzylchlorids auf Diphenylamin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 1. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf der Internationalen Ausstellung von 1878 in Frankreich stellte die Firma „Brook, Simpson und Spiller“ unter dem Namen „Viridin“ eine grünfärbende Substanz aus, welche ich in ihrem Laboratorium entdeckt hatte. Da diese Farbe jetzt Eingang in die Technik gefunden hat als „Alkaligrün“, so beabsichtige ich ihre Untersuchung wieder aufzunehmen, um einiges Licht über ihre Zusammensetzung und chemische Constitution zu verbreiten und will mich in dieser vorläufigen Mittheilung beschränken, die Geschichte und Bildungsweise dieser neuen Substanz zu beschreiben.

Nach einigen Versuchen über die Einwirkung von Benzylchlorid auf Diphenylamin beobachtete ich, dass das durch die Reaktion entstehende, dicke, klebrige Oel beim Stehen an der Luft nach und nach grün wurde. Unter der Annahme, dass diese Färbung durch langsame Oxydation verursacht wurde, versuchte ich die Einwirkung verschiedener oxydirenden Mischungen und fand endlich, dass ein Gemenge von Arsensäure und Salzsäure die besten Resultate gab. Unter gewissen Umständen — so z. B. wenn eine Mischung gleicher Moleküle Diphenylamin und Benzylchlorid in Gegenwart wässriger Natronlauge einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wird — ist das Hauptprodukt das Benzyldiphenylamin (Schmelzpunkt 87° C.) welches bereits Bernthsen und Trompetter[1]) beschrieben haben. Sie erhielten es durch Reduktion des Benzoldiphenylthiamids, $C_6H_5CSN(C_6H_5)_2$. Die von mir erhaltene grüne Farbe scheint indessen kein direktes Derivat des Benzyldiphenylamins zu sein.

Um das „Viridin“[2]) darzustellen, verfährt man folgendermassen:

Diphenylamin wird mit etwa doppelt so viel Benzylchlorid gemischt, als nach der Gleichung:

$$NH(C_6H_5)_2 + C_7H_7Cl = NC_7H_7(C_6H_5)_2 + HCl$$

erforderlich ist. Die Mischung wird in einer Flasche mit Rückflusskühler einige Stunden hindurch im Sieden gehalten, solange noch Salzsäure abgespalten wird. Der Ueberschuss des Benzylchlorids wird dann abdestillirt und das so erhaltene dicke Oel in einer Schale auf dem Wasserbade mit Salzsäure und Arsensäure mehrere Stunden lang

---

[1]) Diese Berichte XI, 1761.

[2]) Es ist mir wohl bekannt, dass dieser Name bereits für die Theerbase, $C_{12}H_{19}N$, von Thenius (Jahresber. 1861, 508) angewendet ist, doch nehme ich diesen Namen vorläufig nur als technische Bezeichnung an.

erhitzt. Hierdurch bildet sich eine dunkelgrüne Schmelze, welche sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wird und dann nach dem Erkalten eine spröde Masse bildet. Dieselbe wird fein pulverisirt, getrocknet und wiederholt mit kaltem Benzol oder Toluol ausgezogen. Im Rückstande befindet sich nun das salzsaure Salz der neuen Base als bronzefarbenes Pulver. Zur weiteren Reinigung wird das Chlorhydrat in die Base durch Behandlung mit Alkohol, Benzol und kaustischen Alkalien verwandelt. Beim Hinzufügen von Wasser zu der Lösung der Base in Benzol scheidet sich dieselbe als eine Schicht von tief rothbrauner Farbe ab. Die wässrige Schicht wird entfernt und Salzsäuregas in die Benzollösung geleitet, wobei sich das Chlorhydrat als ein bronzefarbenes, mikroskopische Krystalle bildendes Pulver abscheidet.

Das neue Grün zeichnet sich besonders durch die Leichtigkeit aus, mit der es Sulfosäuren bildet. Wird das Chlorhydrat in der Kälte mit Schwefelsäure angerührt, so entsteht sofort eine in Wasser unlösliche, aber in kaustischen Alkalien leicht lösliche Sulfosäure. In diesem Zustande färbt es Wolle oder Seide genau so wie das „Nicholson Blau", und wurde zur Zeit dieser Entdeckung das „Alkaligrün" zum ersten Male in den Handel gebracht [1]).

Erhitzt man die Lösung in Schwefelsäure auf höhere Temperatur, so bilden sich wasserlösliche Sulfosäuren.

Aehnlich färbende Materien habe ich durch Oxydation der Produkte erhalten, welche durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Methyldiphenylamin, β-Naphtolphenylamin u. s. w. entstehen. Ich hoffe bald im Stande zu sein, der Gesellschaft einen weiteren Bericht über diese interessanten Körper und die Muttersubstanzen geben zu können, welche diese bei der Oxydation liefern.

Auch bilden sich in ähnlicher Weise durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf andere Monamine, primäre, sekundäre und tertiäre, wie z. B. auf Anilin und seine Homologen, Dimethylanilin u. s. w. dicke, ölige Produkte, welche bei der Oxydation ebenfalls färbende Materien geben.

London, Atlas Works, Hackney Wick, 24. Mai 1881.

---

[1]) Ein Alkaligrün ist der Firma Meister, Lucius und Brüning bereits patentirt. Es wird durch die Einwirkung von Chloranil auf Benzyldiphenylamin dargestellt.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber das Chloralalkoholat von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 826). Die Bildung des Chloralalkoholats aus Chloral und Alkohol wurde in ähnlicher Weise wie früher (*Ann. chim. phys.* 5, XII, 536; XX, 521) diejenige des Chloralhydrates, calorimetrisch untersucht. Als Ausgangspunkt diente ein krystallisirtes Präparat, welches vier Jahre aufbewahrt worden war, um sicher sein zu können, dass dasselbe einen stabilen physikalischen Zustand angenommen habe. Gemessen wurde die Wärmeentwicklung beim Auflösen im Wasser des Calorimeters für verschiedene Zustände der Verbindung und daraus berechnet:

Die Wärmeentwicklung bei der Bildung aus Chloral und Alkohol

der festen krystallinischen Verbindung	14.4 Cal.
der flüssigen Verbindung bei 50°, nahe dem Schmelzpunkt	9.8 -
der flüssigen Verbindung nahe dem Siedepunkt	8.5 -
der gasförmigen Verbindung (aus gasf. Bestandtheilen) . .	1.6 -

Um letztere Zahl zu erhalten, wurde der Dampf der Verbindung in das Wasser des Calorimeters geleitet. Dieser Dampf enthielt aber einen Ueberschuss von Alkohol (vgl. A. Naumann *diese Berichte* XII, 738), wodurch sie noch unsicherer wird, als sie ohnedies nach der Art der Beobachtung und Berechnung schon ist. Nach der herrschenden Ansicht, wonach jener Dampf ein Gemenge von Alkohol und Chloral ist, müsste sie = Null sein. Die Zahl repräsentirt übrigens auch nach Berthelot's Ansicht nur einen Theil der Verbindungswärme, da das Alkoholat bereits im flüssigen und sogar im festen Zustand deutliche Anzeigen von theilweiser Zersetzung zeige. Berthelot findet die specifische Wärme im flüssigen Zustand um $\frac{1}{3}$ grösser, als die Summe der specifischen Wärmen von Wasser und Alkohol, welcher Ueberschuss die Dissociation verrathe. — In der krystallisirten Verbindung kann der Alkohol durch Wasser verdrängt werden, was nach Berthelot's Messung eine Wärmebindung erfordert. Diese sei aber nur zu erklären durch die Annahme einer Dissociation schon im festen Zustand. Horstmann.

Studie über Energie producirende chemische Processe von F. Wald, (*Wiener Monatshefte* II, 171—191). Die Abhandlung ist rein theoretischen Inhaltes. Sie beschäftigt sich mit der Frage, warum eine Reihe mit beträchtlicher Wärmeentwickelung verbundener

Processe, z. B. die Bildung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff, nicht oder doch nur in Folge äusserer Einflüsse stattfinden. Er glaubt, dass man in vielen solchen Fällen ein direktes Hinderniss für die Einwirkung der Moleküle aufeinander, einen Wiederstand von Aetherhüllen z. B., nicht annehmen braucht, weil die Bewegungsenergie, welche bei der Einwirkung aus chem. Spannkraft entsteht und auf die Atome übergeht, selbst ein solches Hinderniss darstellen könne. Diese Energie nämlich, wenn sie dem System der reagirenden Moleküle nicht entzogen wird, reicht aus, in chem. Spannkraft verwandelt, den ursprünglichen Zustand genau wiederherzustellen; als Wärme aber müsste sie häufig, wie man leicht berechnen kann, das System hoch über die Temperaturen erhitzen, bei welchen dasselbe in dem neuen Zustand bestehen bleiben kann. Es müsste in Folge dessen der alte Zustand sofort wieder sich herstellen und der ganze Vorgang bliebe unserer Wahrnehmung unzugänglich. Die erzeugte Bewegungsenergie muss daher dem System entzogen werden, wenn die Einwirkung stattfinden soll. Wenn man nun mit den Ergebnissen der neueren Molekularphysik annehmen darf, dass die Moleküle durch relativ grosse Zwischenräume getrennt sind, und dass ein Zusammenstoss mehrer Moleküle, wie er zur Wechselwirkung derselben nothwendig, ein verhältnissmässig seltenes Ereigniss ist, welches sich so rasch vollzieht, dass unbetheiligte Moleküle in der Regel nicht in genügender Nähe sich befinden, um die überschüssige Energie aufnehmen zu können, so muss diese Energie auf die reagirenden Moleküle beschränkt bleiben und die Reaktion in der angedeuteten Weise verhindern. Eine Reaktion wird nach dieser Erklärung sich um so weniger leicht ohne äussere Einflüsse vollziehen, je mehr Moleküle zu derselben zusammentreffen müssen, je grösser die auftretende Menge von Bewegungsenergie (Wärme) ist, und je niedriger die Dissociationstemperatur der neugebildeten Verbindungen liegt. Verfasser sucht zu zeigen, wie dieses Hinderniss durch äussere Einflüsse beseitigt werden kann, und bringt eine Reihe von Thatsachen, welche für seine Ansicht sprechen sollen. Er erkennt aber an, dass sie wohl kaum zur Erklärung aller diesbezüglichen Erscheinungen genügt.

Horstmann.

Ueber das Diazobenzol-Nitrat von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 92, 1074). Die Arbeit schliesst sich an die Untersuchung der Eigenschaften des Knallquecksilbers (*diese Berichte* XIIIa, 1138) an und soll nach demselben Plane noch über andere Explosivstoffe ausgedehnt werden, wesentlich im Interesse der Sprengtechnik. Von Interesse für die allgemeine Chemie ist etwa Folgendes: die Verbrennung des Diazobenzolnitrats ($C_6H_5 . N_2 . NO_3 = 167$) in reinem Sauerstoff erzeugt bei constantem Volum 783.9 Cal., entsprechend 782.9 Cal. bei constantem Druck. Daraus folgt die Bildungswärme

aus den Elementen (C als Diamant) = — 47.4 Cal., oder = — 89.8 Cal., wenn man sich die Salpetersäure vorher gebildet denkt [(N,O_3,H) = + 41.4]. Der Energieüberschuss der Verbindung über ihre Bestandtheile ist also ein sehr beträchtlicher. — Bei der Explosion ohne Sauerstoffzutritt, durch einen glühenden Platindrath eingeleitet, werden 114.8 Cal. frei. Die auftretenden gasförmigen Produkte bestehen hauptsächlich aus Kohlenoxyd (welches allen Sauerstoff enthält), Wasserstoff und Stickstoff, neben etwas Blausäure und Sumpfgas. Ein Theil des Stickstoffs und Wasserstoffs findet sich auch in der als unfühlbares Pulver zurückbleibenden Kohle. Die glatte Zersetzung nach der Gleichung:

$$2C_6H_5N_2NO_3 = 6CO + 6C + 5H_2 + 3N_2$$

müsste 201.6 Cal. liefern, statt 114.8 Cal. wie gefunden. In den complicirteren Produkten der Reaktion, namentlich in der stickstoffhaltigen Kohle werden noch 86.8 Cal. zurückgehalten. Diese Produkte enthalten demnach einen grösseren Energieüberschuss gegenüber den Elementen, als die Verbindung selbst vor der Explosion. — Ausserdem enthält die Arbeit noch Angaben über den Druck der Explosionsgase bei verschiedener Ladungsdichtigkeit. Das specifische Gewicht des Diazobenzolnitrats fand sich im Volumenometer = 1.37.

Horstmann.

Ueber die angebliche Erhitzung des Eises von A. Wüllner (*Ann. Phys. Chem.* 1881, 105—110). Der von Carnelley beschriebene Versuch (*diese Berichte* XIII, 2230 und XIV, 354) wurde in einem sehr einfachen, mit der Quecksilberpumpe verbundenen Apparate wiederholt mit dem von Carnelley beobachteten Erfolg. Allein es wurde keine Temperaturerhöhung über 0° beobachtet, so lange die Thermometerkugel ganz von Eis umgeben war, vielmehr war die Temperatur des Eises meist unter 0°, wie bei dem von L. Meyer (*diese Berichte* XIV, 718) mitgetheilten Versuch. Demnach ist zur Erklärung der von Carnelley beobachteten Thatsachen kein neues Naturgesetz zu suchen. (Es bestätigt sich also die Richtigkeit der Auffassung von L. Meyer, in *diesen Berichten* XIII, 1831—1833.)

Mylius.

Volumen gemischter Flüssigkeiten von Frederick D. Brown (*Chem. soc.* 1881, 202 — 213). Verfasser untersuchte die Volumänderungen, welche beim Mischen indifferenter Flüssigkeiten auftreten, indem er die specifischen Gewichte der Mischungen bei gleicher Temperatur (20° C.) bestimmte. Indem er die Mischungen in verschiedenen Verhältnissen herstellte, gewann er Werthe, welche Punkte stetig verlaufender Curven bilden. Mischungen von CS_2 mit C_6H_6 und CCl_4 mit CS_2 ergaben wie die von Bussy und Buignet (*Compt. rend.* 59, 637 und 64, 330) untersuchten C_2H_6O mit CS_2 und $CHCl_3$ mit CS_2 eine Vermehrung des Volums, während CCl_4 mit C_6H_6

ebenso wie nach den genannten französischen Forschern $C_4H_{10}O$ mit CS_2, C_6H_6O mit $CHCl_3$, C_6H_6O mit $C_4H_{10}O$ eine Verminderung des Volumens aufwiesen. Verfasser suchte zu ermitteln, ob diese Volumänderungen durch die Verschiedenheit gewisser physikalischer Eigenschaften bedingt seien; aber Dichloräthyl und Benzol, welche nahezu gleiche Dampfspannung besitzen, wie auch Dibromäthyl und Benzol, welche verschiedene Siedepunkte jedoch nahezu gleiche Molecularvolumina besitzen, mischen sich unter Volumvergrösserung und zwar ist die Dichtigkeitsveränderung in beiden Fällen von fast gleicher Grösse. Da auch die Mischungen von Toluol mit vierfach Chlorkohlenstoff Volumänderungen zeigen, welche mit denen von Benzol mit Chlorkohlenstoff zusammenfallen, so schliesst der Verfasser, dass die Volumänderungen bei Mischungen Functionen der chemischen Constitution seien.

Schertel.

Anorganische Chemie.

Ueber die Absorption von Sonnenstrahlen durch das Ozon der Atmosphäre von W. N. Hartley (*Journ. chem. soc.* 220, 111 bis 128). In einer umfangreichen Arbeit ist die Absorption, welche das Ozon auf das Sonnenlicht ausübt, untersucht worden. Dabei wurden zunächst die Methoden zur Bestimmung des Ozongehalts der Luft geprüft und die Methode von Levy (Durchsaugen der Luft durch eine Lösung von arsenigsaurem Kali und Jodkalium, und Titrirung der unveränderten arsenigen Säure) adoptirt. Dann wurde die Frage erörtert, ob Ozon ein constanter Bestandtheil der höheren Luftschichten ist, in welchem Verhältniss es wahrscheinlich darin enthalten und welches das Maximum der Absorptionswirkung des Ozons auf die ultravioletten Strahlen ist. Die Resultate sind in folgende Sätze zusammengefasst: Das Ozon ist in der That ein constanter Bestandtheil der höheren Atmosphäre und ist dort in grösserer Menge als nahe der Erdoberfläche enthalten. Die Menge des atmosphärischen Ozons ist genügend dafür, dass ihm die Begrenzung des Sonnenspektrums in dem ultravioletten Theil zugeschrieben werden kann. Es ist nicht nöthig, die Möglichkeit einer Absorption durch sehr dicke Schichten von Sauerstoff oder Stickstoff in Rechnung zu ziehen. Die blaue Farbe der Atmosphäre ist dem Ozon zuzuschreiben.

Will.

Ueber die Dichte des Sauerstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in flüssigem Zustande bei Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit von L. Cailletet und P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 92,

1086). Verfasser haben früher bereits mitgetheilt, dass sie ein Gemenge von Kohlensäure oder Stickoxydul mit den erwähnten drei elementaren Gasen durch starken Druck bei verhältnissmässig hoher Temperatur (0° und —23°) condensirt haben, um daraus das spec. Gewicht der drei Stoffe in flüssigem Zustande zu bestimmen und sie geben jetzt die gefundenen Zahlen. Das Ausdehnungsvermögen der Kohlensäure und des Stickoxyduls wird durch die Gegenwart der erwähnten drei Elemente sehr bedeutend erhöht. Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs berechnet sich

bei 0°	und bei	200	Atm.-Druck	= 0.58
- -	- -	275	-	= 0.65
- -	- -	300	-	= 0.70
bei —23°	und bei	200	-	= 0.84
- -	- -	275	-	= 0.88
- -	- -	300	-	= 0.89

Die Dichte des flüssigen Stickstoffs ist

bei 0°	und bei	200	Atm.-Druck	= 0.37
- -	- -	390	-	= 0.38
bei —23°	und bei	200	-	= 0.41
- -	- -	250	-	= 0.42
- -	- -	300	-	= 0.44

Die Dichte des Wasserstoffs ist

bei 0°	und bei	275	Atm.-Druck	= 0.025
- -	- -	300	-	= 0.026
bei —23°	und bei	275	-	= 0.032
- -	- -	300	-	= 0.033

Daraus berechnen sich die Atomvolumina bei —23° für Sauerstoff = 17, für Wasserstoff = 30.3, für Stickstoff = 31.8. Pinner.

Einwirkung der Kohlensäure auf Baryt und Strontian von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 92, 1110). Vor Kurzem hat Verfasser gezeigt, dass, wenn über frisch gebrannten und auf 550° erhitzten Kalk Kohlensäure geleitet wird, das Gas mit grosser Begierde absorbirt wird und der Kalk dadurch hellroth glühend wird. Es wurde jetzt derselbe Versuch mit Baryt und Strontian gemacht und es zeigte sich, dass auch diese beiden Basen und namentlich der Baryt hierbei hellglühend werden. Temperaturmessungen mit dem Platin-Palladiumpyrometer von Becquerel ergaben, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf die drei Basen in je einem 200ccm fassenden und mit Spirituslampen auf die geeignete Temperatur erhitzten Ballon die Temperatur beim Kalk auf 900°, beim Strontian auf 1050°, beim Baryt auf 1200° steigt. Aber auch Baryt und Strontian geben ebenso wenig wie der Kalk neutrales Carbonat. Leitet man über dunkelroth

glühendes Baryumsuperoxyd Kohlensäure, so tritt unter grosser Wärmeentwickelung heftige Sauerstoffabspaltung ein. Pinner.

Einwirkung des Lichts auf Bromsilber von G. Noël (*Compt. rend.* **92**, 1108). Von der Ansicht ausgehend, dass die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf Bromsilber bei kurzer Exposition vorübergehender Natur ist, hat Verfasser 30 photographische Platten exponirt und ohne das Bild hervorzurufen, diese Platten im Dunkeln aufbewahrt. Nach mehrmonatlichem Liegen konnte durch die gebräuchlichen Mittel keine Spur eines Bildes mehr hervorgerufen werden und die Platten erwiesen sich nachher ebenso lichtempfindlich, wie nicht exponirte Platten, Hierbei zeigte sich bei den verschiedenen Arten von photographischen Platten der Unterschied, dass die mit Bromsilber-Collodiumemulsion bedeckten schon nach zwei Monaten jede Spur von Veränderung durch die erste Exposition verloren hatten, die mit bromirtem Collodium und Silbernitrat hergestellten, nach mehr als fünf Monaten, und die mit Bromsilber-Gelatineemulsion bedeckten Platten erst nach mehr als sieben Monaten, so dass mit der Lichtempfindlichkeit auch die Zeitdauer, bis zu welcher die Einwirkung des Lichts wieder verschwunden ist, wächst. Pinner.

Ueber die Hydrate des Chlorcalciums von H. Lescoeur (*Compt. rend.* **92**, 1158). Verfasser hat durch Bestimmung der Tension einer Mischung von Chlorcalcium mit verschiedenen Mengen Wasser die Anzahl der Hydrate, welche das Chlorcalcium zu bilden vermag, festzustellen gesucht. Bezeichnet n die Anzahl der Mol. H_2O, welche auf 1 Mol. $CaCl_2$ in der Mischung enthalten ist, so ist die Dampfspannung h bei 100°:

n = 81.38	h = 740 mm	n = 3.95	h = 134 mm
13.73	580 -	3.12	132 -
9.95	433 -	2.09	132 -
5.25	204 -	1.99	60 -
4.38	133 -	1.03	59 -
4.04	132 -	0.87	26 (?)
		0.46	14 (?)

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Tension sich allmählich vermindert, bis n = 4 ist, um dann = 132 zu werden und constant zu bleiben, bis n = 2 ist. Sobald n unter 2 sinkt, wird die Tension plötzlich auf die Hälfte vermindert, auf 60 und bleibt constant bis n = 1 ist. Wird n kleiner als 1, so nimmt die Tension wieder plötzlich ab, jedoch konnte dieselbe nicht mehr mit Sicherheit bestimmt werden. Es ist demnach durch diese Bestimmungen erwiesen, dass ausser dem Hydrat $CaCl_2 + 6H_2O$, welches bei 100° nicht mehr existenzfähig ist, noch die Hydrate $CaCl_2 + 4H_2O$ und $+ 2H_2O$ und sehr wahrscheinlich $+ H_2O$ existiren. Andererseits hat jedoch

Thomsen bei der Bestimmung der Lösungswärme des Chlorcalciums gefunden

$$(CaCl_2, aq.) = 4 \times 3850 + 2 \times 3175 - 4540 \text{ cal.},$$

dass die vier ersten Mol. H_2O gleiche Wärmetönung hervorbringen. Verfasser glaubt jedoch, dass seine Methode zur Bestimmung der Hydrate exactere Resultate liefere, als die von Thomsen angewandte Methode.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Quecksilberchlorürs in Salzsäure von F. Ruyssen und Eug. Varenne (*Compt rend.* 92, 1161). Wie früher die Löslichkeit des Chlorsilbers haben die Verfasser jetzt die Löslichkeit des Calomels in starker Salzsäure bestimmt und gefunden, dass diese Löslichkeit mit zunehmender Menge des Calomels abnimmt, dass ferner die Löslichkeit allmählich mit der Zeit zunimmt und zwar erst sehr langsam, dann sehr schnell. So brauchten zur augenblicklichen Lösung folgende Mengen von salpetersaurem Quecksilberoxydul (1 ccm = 0.0136 g Salz):

1 ccm	262 ccm	HCl	= 115.093 g	Salzsäuregas
3 -	1146	-	= 502.464 -	-
8 -	6000	-	= 2630.700 -	-

Ferner lösen 25 ccm Salzsäure in 2—4 Tagen (je nach der Temperatur) ebenso viel Calomel, wie 250 ccm augenblicklich, dann tritt ein Moment ein, wo das Quecksilberchlorür sich äusserst schnell löst, so z. B. lösten 50 ccm HCl innerhalb 7 Tagen sehr langsam 6 ccm $HgNO_3$, dann aber 46 ccm $HgNO_3$ in einer Stunde. Diese Periode der beschleunigten Löslichkeit tritt ein bei 25 ccm Säure nach 6 Tagen, bei 50 ccm Säure nach 7 Tagen, bei 75 ccm nach 20, bei 100 ccm Säure nach 30 Tagen und zwar lösen überhaupt bei 12°

25 ccm	HCl (37 p. C.)	0.984 g	HgCl	= 1 : 10.7
50	-	1.990 -	-	= 1 : 18.7
75	-	0.947 -	-	= 1 : 46.0
100	-	2.437 -	-	= 1 : 13.2
375	-	5.259 -	-	= 1 : 30.8

Also auch hier nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Menge des Calomels ab. Bei Gegenwart einer kleinen Menge Chlorsilber ist die Löslichkeit des Calomels in Salzsäure noch grösser, so lösen

25 ccm	HCl	1.048 g	HgCl	100 ccm	HCl	3.965 g	HgCl
50	-	3.846 -	-	375	-	10.438 -	-
75	-	3.007 -	-	—	—	—	—

Verfasser schreibt dieses eigenthümliche Verhalten des Calomels dem Uebergang desselben in Sublimat zu und erwähnt schliesslich, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte salzsaure Lösung eines Gemenges von Chlorsilber und Quecksilberchlorür ein rein gelber Niederschlag entsteht.

Pinner.

Beiträge zur Geschichte der Phosphorescenz von J. Chappuis (*Bull. soc. chim.* 35, 419—420). Anknüpfend an Joubert's Arbeiten (vgl. *diese Berichte* VII, 1038) beschäftigt sich Verfasser mit der Frage, inwiefern Ozon bei Gegenwart von Sauerstoff und Phosphor die Phosphorescenz beeinflusst. Bei 15° und Atmosphärendruck leuchtet der Phosphor nicht im Sauerstoff (Fourcroy), wohl aber, wenn man alsdann eine Blase Ozon eintreten lässt und zwar einen Augenblick, bis das Ozon verbraucht ist: Nicht durch die Bildung, sondern durch die Verbrennung des Phosphordampfes wird das Leuchten hervorgerufen (Joubert): denn im ersten Augenblick leuchtet der ganze Sauerstoff, nachher der Phosphor. Wenn man zwei Reagensgläser, deren eins Luft, das andere Sauerstoff enthält, mit Jodkaliumstärkelösung absperrt und Phosphorstücke hineinbringt, so dass sie die Flüssigkeit berühren, so tritt im ersteren Bläuung und Pposphorescenz ein, im zweiten nicht. Phosphor leuchtet also im Ozon; ist keines nachweisbar, so zeigt sich auch kein Leuchten. Körper, welche wie z. B. Terpentinöl die Phosphorescenz verhindern, zerstören das Ozon. Bringt man in einen mit Luft gefüllten Kolben Phosphor, Terpentinöl und dann eine Blase Ozon, so tritt momentanes Leuchten ein; ein Theil des Ozons wird vom Terpentinöl zerstört, der andre verbrennt etwas Phosphordampf; das anfänglich an der Eintrittsstelle des Ozons beobachtete Leuchten verbreitet sich bald darauf durch den ganzen mit Phosphordampf erfüllten Raum; schliesslich leuchtet der Phosphor nur noch allein, und das Phänomen verläuft in gewohnter Weise. Das Aufleuchten des Phosphors im Sauerstoff durch Ozon gestattet es kleine Mengen dieses Gases zu erkennen. Gabriel.

Einwirkung der Flamme auf Platin von A. Rémont (*Bull. soc. chim.* 35, 486—487). Der kohlige Anflug, welchen Platingefässe in einer reducirenden Flamme erhitzt, aufweisen, enthält bekanntlich Platin und zwar, wie der Verfasser findet, unter Umständen in beträchtlichem Maasse; so fand er in 0.022 g Anflug (durch ½stündiges Erhitzen einer Platinschaale auf Rothgluth im oberen nicht reducirenden Theil der Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhalten) 0.01 g Platin. Die Ansicht, dass die Auflockerung des Metalls der vereinten Wirkung von Hitze und Kohle zuzuschreiben sei, bestätigte sich nicht, denn als eine Platinschaale durch Einbringen in eine russende Gasflamme, unten mit einem Russüberzug versehen und in eine zweite, ebenso grosse eingepresst, drei Stunden lang stark über dem Bunsenbrenner erhitzt wurde, hinterliess der grösstentheils unverbrannt gebliebene Russ bei nachheriger Verbrennung keine Spur Metall. Hiernach scheint nicht die feinvertheilte Kohle, sondern einer oder mehrere der gasförmigen Flammenbestandtheile die Einwirkung auf Platin auszuüben. Gabriel.

Reinigung von Schwefelkohlenstoff von E. Allary (*Bull. soc. chim.* 35, 491—492). Die Befreiung des Schwefelkohlenstoffs von stinkenden, schwefelhaltigen Beimengungen zu bewerkstelligen, bedeckt man ihn mit einer Wasserschicht und lässt solange concentrirte Kaliumpermanganatlösung hinzufliessen, bis ihre Färbung beim Durchschütteln nicht mehr verschwindet, sammelt ihn durch einen Scheidetrichter und bewahrt ihn vor Licht geschützt auf. Gabriel.

Ueber die Lösung des wolframborsauren Cadmiums von Daniel Klein (*Bull. soc. chim.* 35, 492—495). Um in Gesteinsarten die einzelnen mineralogischen Componenten, deren Dichte im allgemeinen zwischen 2.2—3 liegt, zu trennen, kann man sie nach Fouqué's Vorschlag in Flüssigkeiten eintragen, die ohne chemische Einwirkung auf die Mineralsubstanzen sind und deren Dichte sich innerhalb derselben Grenzen variiren lässt. Als eine solche Flüssigkeit ist Jodkaliumquecksilberlösung in Anwendung gekommen, welche, bei 15° gesättigt, die Dichte 2.77 aufweist, die allerdings bis auf 3.17 gesteigert werden kann, aber nur unter grossen Vorsichtsmassregeln. Bequemer leiht sich das wolframborsaure Cadmium dem gedachten Zwecke dar: es ist sehr löslich, und krystallisirt gut, seine schön braune Lösung zeigt bei 15° das specifische Gewicht 3.28. — Die Lösung von colloidaler Wolframsäure (79.8 pCt.) hat nur die Dichte 3.24 und ist weil ein Colloid enthaltend nicht zu benutzen. — Die Bereitung des Cadmiumsalzes geschieht wie folgt: Zu einer siedenden, concentrirten Lösung von Tetranatrium-Boroduodeciwolframat (vgl. *diese Berichte* XIV, 254) setzt man Chlorbarium (1 Th. auf 3 Th. ursprünglich zur Herstellung von Natriumwolframborat verwendetes Natriumwolframat): es entsteht ein pulveriger Niederschlag, die Flüssigkeit gesteht zu weissem Brei, welcher abfiltrirt und ausgesogen in Salzsäure (1 Th. vom spec. Gew. 1.18 auf 10 Th. Wasser) gelöst, zur Trockne verdampft und darnach mit heissem Wasser gelöst wird, wobei Wolframsäure zurückbleibt. Aus der eingeengten Lösung scheiden sich Quadratoktaëder des Bibariumwolframborates, $9WO_3$, B_2O_3, $2BaO$, $H_2O + 18aq$, ab. Durch Umsetzung mit Cadmiumsulfat erhält man das entsprechende Cadmiumsalz, welches sehr schön und zwar mit 13 aq krystallisirt und sich in dem dritten Theil seines Gewichts Wasser löst. Den Wolframboraten sind die Metawolframate krystallographisch sehr ähnlich. Baryummetawolframat, $BaO\,4WO_3$, besitzt dieselbe Krystallform wie Bibaryumwolframborat, $9WO_3$, B_2O_3, $2BaO$, $2H_2O + 13aq$. Auch hinsichtlich des specifischen Gewichtes stehen einander beide Reihen von Salzen sehr nahe, allein die Bereitung der Metawolframate ist nicht gerade bequem. So erhält man das Natriumsalz nach längerem Kochen von Natriumwolframat mit überschüssigem Wolramsäurehydrat, doch bleibt ein Theil des letzteren unter Bildung von sauren wolframsauren Salzen

zurück. Aus der concentrirten, heissen Lösung des Natriumsalzes scheidet sich durch Zusatz von Chlorbaryum das Baryumsalz ab, welches, aus angesäuertem Wasser umkrystallisirbar durch kaltes Wasser zersetzt wird. Uebrigens tritt neben dem Baryummetawolframat eine wolframsäureärmere Verbindung auf. Gabriel.

Ueber Natriumwolframborat von Daniel Klein (*Bull. soc. chim.* 35, 495—497, vgl. *diese Berichte* XIII, 1977, 2077; XIV, 254, 360). Zur Bereitung der Wolframborate verdampft man eine mit grossem Ueberschuss an Salzsäure versetzte Lösung von Boroduodeciwolframat zur Trockne, löst mit Wasser und filtirt vom ungelösten Wolframsäurehydrat ab. So wurde das Natrium- und Baryumsalz erhalten. Ersteres bildet Octaëder, welche den regulären sehr nahe stehen, und löst sich sehr leicht in Wasser; die bei 15° gesättigte Lösung zeigt die Dichte 2.4 bei 85 pCt. Salzgehalt. Die Zusammensetzung des Natriumsalzes ist $9WO_3$, B_2O_3, Na_2O, H_2O + 21 aq.

Dampft man bibordeciwolframsaures Natrium mit Salzsäure zur Trockniss, so bleibt beim Aufnehmen mit Wasser ebenfalls Wolframsäure ungelöst, und aus der filtrirten Lösung scheiden sich im Vacuum anscheinend klinorhombische Blättchen neben derben Krystallen aus: für erstere wird unter Vorbehalt die Formel $7WO_3$, B_2O_3, $2Na_2O$ + 11aq aufgestellt. Gabriel.

Die Sulfochromite von Max Gröger (*Monatsh. f. Chem.* 2, 266). In analoger Weise wie früher das Zinksulfochromit $ZnCr_2S_4$ hat jetzt Verfasser durch Glühen eines Gemisches von Natriumcarbonat, Chromhydrat und Schwefel im Wasserstoffstrom oder nur bei Luftabschluss das Natriumsulfochromit, $Na_2Cr_2S_4$, dargestellt. 1 Theil bei niederer Temperatur getrocknetes Chromhydrat, 9 Theile Na_2CO_3 und 11 Theile S werden in bedecktem Tiegel so hoch erhitzt, dass der verdampfende Schwefel sich zu entzünden beginnt und bei dieser Temperatur ¼ Stunde erhalten. Die erkaltete Schmelze wird mit so viel Wasser, als zur Lösung der Schwefelverbindungen des Natriums nöthig ist, übergossen, von dem abgesetzten Pulver decantirt, dieses erst mit verdünnter Natronlauge (1.5 pCt.), dann mit starkem Weingeist ausgewaschen und rasch getrocknet. Die Natriumverbindung ist ein dunkelziegelrothes amorphes in Wasser unlösliches Pulver. In feuchtem Zustande an der Luft schnell sich oxydirend, erleidet das trockne beim Aufbewahren keine Veränderung. Beim Erhitzen erglüht es unter Entwickelung von SO_2 und Bildung von Natriumsulfat und Chromoxyd. Mit Wasser angerührt vertheilt es sich so fein, dass es nicht filtrirt werden kann und oxydirt sich leicht unter Schwärzung, dagegen setzt es sich in verdünnter Natronlauge rasch zu Boden und ist in dieser Flüssigkeit viel weniger der Oxydation ausgesetzt. Durch Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur

schwer angegriffen. Mit Metallsalzen setzt es sich zu den entsprechenden Metallsulfochromiten um und es wurden durch Kochen der Natriumverbindung mit Salzlösungen folgende Verbindungen als meist schwarze unlösliche Pulver gewonnen: $Ag_2Cr_2S_4$, $CuCr_2S_4$, $PbCr_2S_4$, $CdCr_2S_4$, $SnCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$, $NiCr_2S_4$. Die Versuche, das Kaliumsulfochromit in derselben Weise wie die Natriumverbindung darzustellen, führten zu negativen Resultaten. Pinner.

Notiz über die Sulfocarbonate, zumal über das Kaliumsulfocarbonat von M. Vincent (*Ann. chim. phys.* **22**, 544—551). Die Arbeit verbreitet sich über die Technik der Darstellung von Kaliumsulfocarbonat (K_2CS_3) in Lösung, sowie über die Gehaltsbestimmung einer derartigen Lösung (Titration der Flüssigkeit, welche durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs nach Zusatz von Bleizucker in alkoholische Kalilauge entsteht durch Jod) und enthält eine Tabelle der spec. Gewichte von Kaliumsulfocarbonatlösungen von bestimmtem Gehalt. Mylius.

Vorkommen von Arsen und Vanadin in käuflichem Aetznatron von E. Donath (*Dingl. Journ.* **240**, 318). In einem gewöhnlichen Aetznatron fanden sich 0.16 pCt. Arsensäure und 0.014 pCt. Vanadinsäure. Auch ein als rein bezeichnetes Aetznatron enthielt nachweisbare Mengen von Vanadin, jedoch kein Arsen. Mylius.

Ueber Borwasserstoff von Francis Jones und R. L. Taylor (*Chem. soc.* 1881, 213—219). Die Darstellung geschieht aus Bormagnesium. Dieses wurde theils durch Reduktion geschmolzener Borsäure mit Magnesiumstaub, theils durch Erhitzen von amorphem Bor mit dem dreifachen Gewichte Magnesiumstaub im gut verschlossenen Tiegel oder im Wasserstoffstrome, oder durch Ueberleiten der Dämpfe von Borchlorid über erhitztes Magnesium erhalten. Wird eines dieser Bormagnesium enthaltenden Reaktionsprodukte mit concentrirter Salzsäure tropfenweise versetzt, so entsteht unter starker Erwärmung heftige Entwickelung eines Gases, welches über Wasser oder Quecksilber aufgefangen werden kann, und Borwasserstoff in einem grossen Ueberschusse von Wasserstoffgas enthält. Das Gas ist farblos, von sehr charakteristischem, höchst unangenehmem Geruche. In mässiger Menge eingeathmet, erzeugt es Ekel und Kopfweh. In Wasser ist es nur wenig löslich, ertheilt demselben jedoch seinen eigenthümlichen Geruch; die Lösung scheint auch durch langes Aufbewahren sich nicht zu verändern. Das Gas brennt mit glänzender grüner Flamme unter Abscheidung von Borsäure. Beim durchströmen einer rothglühenden Röhre wird es zersetzt, wobei sich Bor als brauner Absatz anlegt, auch auf einer kalten Porcellanplatte scheidet sich Bor aus der Flamme des Gases ab. In Silberlösung erzeugt dasselbe einen schwarzen Niederschlag, welcher Bor und Silber enthält, doch setzt

die freigewordene Salpetersäure weiterer Zersetzung bald ein Ziel. Der schwarze Niederschlag ist in Wasser etwas löslich und wird von heissem Wasser unter Entwickelung von Borwasserstoff zersetzt. Gleich Boräthyl und Bormethyl scheint Borwasserstoff direkt mit Ammoniak eine Verbindung einzugehen, aus welcher Säuren wiederum Borwasserstoff frei machen. — Die Analyse des erhaltenen Gasgemisches ergab Zahlen, welche nicht gegen die Formel BH_3 zeugen. (Siehe auch B. Reinitzer, *diese Berichte* XIV, 510). Schertel.

Beobachtungen an den Oxyden des Mangans von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 48, 189, 201, 213, 225). Verfasser theilt mit umfassenden Zahlenbelegen, die im Originale nachgesehen werden müssen, die Ergebnisse einer Arbeit über das Verhalten von (wasserhaltigen) Manganoxyden verschiedener Darstellung bei höherer Temperatur mit. Zu den Versuchen dienten theils käufliche Oxyde, welche mittels unterchlorigsauren Natrium dargestellt und mit Natrium- und Calciumoxyd verunreinigt waren, theils und zumeist von Beimengungen freie Produkte, erhalten durch Zersetzung saurer Lösungen von Mangansesquichlorid mittels Ueberschusses von Wasser (1—5 Liter Wasser auf 1 g gefälltes Oxyd). Beim Erhitzen auf 100° nahm eines der unreinen Oxyde 1.37 pCt., bei 208° 11.35 pCt. Sauerstoff auf, die übrigen theils unreinen, theils reinen Oxyde erlitten beim Erhitzen auf 100° Verluste von 0.682 pCt.—8.53 pCt. Sauerstoff. Die Aufnahme von Sauerstoff oder der Verlust ist durchaus nicht durch den Sauerstoffgehalt des ursprünglich angewandten Oxydes oder von der Darstellungsart desselben bedingt; so erlitten drei Proben durch Fällung aus dem Sesquichloride mit Wasser erhaltene Oxyde, von welchen das, eine nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung MnO_2 : 61.545, MnO : 8.342, H_2O : 30.113 besass, das andere nach dem Trocknen bei 40° aus 69.618 MnO_2, 9.084 MnO 21.298 H_2O und das dritte bei 80° getrocknet aus 85.149 MnO_2, 9.356 MnO und 5.490 H_2O bestand, bei 100° C. 2.458 pCt., 0.682 pCt. 1.065 pCt. Sauerstoffverlust. Dagegen scheint der Wassergehalt der Oxyde eine gewisse Rolle zu spielen, denn den grössten Sauerstoffverlust erlitten diejenigen Oxyde, welche, ohne vorher getrocknet zu werden, auf 100° erhitzt worden waren, der Sauerstoffverlust trat in einem Falle selbst beim Kochen mit Wasser ein. Das sauerstoffabsorbirende Oxyd nahm schon bei 100° 9.56 pCt. Sauerstoff auf, als es zu mehreren Malen mit Wasser befeuchtet und wieder auf 100° erhitzt wurde. Der weitere Verlauf der Untersuchung ergab, dass diese Manganoxyde mit der Zeit eine molekulare Umwandlung erfahren, durch welche sie aus sauerstoffverlierenden Oxyden in sauerstoffabsorbirende übergehen, und zwar tritt diese Umwandlung ein ohne Austritt von Wasser oder sonstige Aenderung der Zusammensetzung. So hatte z. B. das oben erwähnte Oxyd, welches

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

zwei Tage nach der Darstellung 85.149 pCt. MnO_2 aufwies, nach 80 Tagen 85.140 pCt. MnO_2 ergeben, nahm aber nun beim Erhitzen auf 100° 0,24 pCt. bei 195° 1,114 pCt. seines Gewichtes Sauerstoff auf. Die Umwandlung war meistens nach etwa 2 Monaten eingetreten. Aus den Versuchen geht nicht hervor, dass durch die Aufnahme von Sauerstoff einer bestimmten Verbindung zugestrebt werde. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Nitroolefine von L. Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* 2, 286). Verfasser hat früher (*Ann.* 198, 366) durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol ein Nitrobutylen $C_4H_7NO_2$ erhalten, welches auch bei direkter Nitrirung von Isobutylen neben geringen Mengen einer weissen Krystallmasse, die sich als ein Butylendinitrit $C_4H_8(NO_2)_2$ erwies, entsteht. In geschlossenem Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt wird das Nitrobutylen zersetzt in Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure, Ameisensäure, α-Oxyisobuttersäure (entstanden aus Chlorisobuttersäure) und eine flüchtige neutrale Substanz.

Nitroäthylen konnte aus Aethylen nicht dargestellt werden. Dagegen entsteht leicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyläthylcarbinol Nitroamylen $C_5H_9NO_2$, welches erst durch Destillation im Vacuum (es siedet unter 14 mm Druck bei 69—73°), dann bei gewöhnlichem Luftdruck gereinigt, ein schwach gefärbtes, stark und eigenthümlich riechendes Oel darstellt, welches unter Zersetzung bei 166—170° siedet, etwas schwerer wie Wasser und darin unlöslich ist, sich mit Brom in nicht ganz glatter Reaktion zu einem krystallinischen Dibromid vereinigt und in Kalilauge sehr langsam sich löst und dann mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die blaue Pseudonitrolreaktion liefert (neben sehr schwacher rother Nitrolsäurereaktion). Durch Zinnchlorür wird es hauptsächlich unter Hydroxylaminabspaltung zersetzt, mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird es in Nitroäthan und Aceton zersetzt, durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in Ammoniak und Essigsäure gespalten. Pinner.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acrolein von P. von Romburgh (*Compt. rend.* 92, 1110). Geuther und Hübner haben durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acrolein ausser Allylidenchlorid (Acroleïnchlorid) zwei andere Produkte gewonnen, die später von Geuther mit Epidichlorhydrin identisch erklärt wurden. Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt Verfasser ausser dem Allylidenchlorid eine bei

109—110° siedende Flüssigkeit $C_3H_4Cl_2$, welche als identisch mit dem von Friedel und Silva erhaltenen, bei 107° kochenden β-Chorallylchlorid $CH_2Cl.CH.CHCl$ erklärt wird. Um diese Ansicht zu stützen, wurde durch Einleiten von Chlor ein Tetrachlorpropan daraus dargestellt, welches bei 179—180° siedete und bei 15° die Dichte 1.522 besass. Genau dasselbe Tetrachlorpropan entsteht aber auch aus dem Allylidenchlorid $CH_3.CH.CHCl_2$. Ferner erhielt Verfasser ein bei 146—148° siedendes Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$ vom specifischen Gewichte 1.362 bei 15°, welches sich jedoch als nicht identisch mit dem normalen Trichlorhydrin erwies. Durch Einwirkung von Kalilauge entsteht daraus als Hauptprodukt Allylidenchlorid neben wenig β-Chlorallylchlorid, so dass es $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$ constituirt sein muss. Dieses Trichlorpropan aus Allylidenchlorid und Salzsäure synthetisch darzustellen gelang nicht, dagegen entsteht es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Salzsäureverbindung des Acroleïns, welche nach Krestownikoff β-Chlorpropionaldehyd ist.

Planer.

Zur Kenntniss der Trimethylsulfinsalze von A. Crum-Brown und A. Blaikie (*Journ. pr. Chem.* N. F. **23**, 395). Das Sulfhydrat des Trimethylsulfins oxydirt sich leicht an der Luft unter Bildung des unterschwefligsauren (thioschwefelsauren) Trimethylsulfins. Dasselbe krystallisirt mit 1 Molekül Wasser in langen, durchsichtigen, vierseitigen Säulen. Es giebt das Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorsäureanhydrid stehend ab; an der Luft ist es zerfliesslich. Bei ungefähr 135° schmilzt es und zerfällt dabei in Methylsulfid und ein neues krystallisirtes Salz nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3S\cdots O\\ (CH_3)_3S\cdots S\end{matrix}\!\!>\!SO_2 = (CH_3)_2S + \begin{matrix}(CH_3)_3S\cdots O\\ CH_3\cdots S\end{matrix}\!\!>\!SO_2$$

Das schwefligsaure Trimethylsulfin erhält man, wenn man eine Lösung des Trimethylsulfhydrats in zwei Hälften theilt, die eine mit schwefliger Säure sättigt und dann mit der anderen Hälfte mischt. Das Salz krystallisirt gut; es reagirt stark alkalisch; bei 170° zersetzt es sich unter Bildung von Methylsulfid und einem Salz, welches durch Jodkalium in Trimethylsulfinjodid und methylsulfonsaures Kali zerlegt wird. Durch Einwirkung von oxalsaurem Silber auf eine Lösung von Trimethylsulfinjodid wird das aus ganz concentrirter Lösung in Tafeln krystallisirende, oxalsaure Salz dargestellt. Dasselbe mit 1 Molekül Wasser zerfällt bei 146° in Methylsulfid und Methyloxalat.

Das dithionsaure Salz krystallisirt beim Eindampfen einer neutralen Mischung von Dithionsäure und Trimethylsulfinhydrat in Würfeln mit 1 Molekül Wasser. Es ist nicht zerfliesslich und in Alkohol unlöslich. Bei 220° zerfällt es in Wasser, schweflige Säure, Dime-

thylsulfid und Trimethylsulfinmethylsulfat. Das kohlensaure Salz, aus dem Jodid und kohlensaurem Silber dargestellt, bildet zerfliessliche, wasserhaltige Krystalle, welche sich beim Erhitzen in Wasser, Kohlensäure, Methylsulfid und Methylalkohol zersetzten. Die auf dieselbe Weise dargestellten essigsauren und benzoësauren Salze konnten nicht im krystallisirten Zustande gewonnen werden. Ihre syrupdicken Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen in Methylsulfid und essigsaures resp. benzoësaures Methyl. Gemischte benzoësaure Sulfine, z. B. das Aethylmethyläthylsulfin und das Diäthylmethylsulfin zersetzen sich unter Bildung von benzoësaurem Methyl. Trimethylsulfinsulfid wird in wässeriger Lösung erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Trimethylsulfinhydrat in zwei Hälften getheilt, die eine mit Schwefelwasserstoff gesättigt und zu der anderen gemischt wird. Die Lösung wird über Phosphorsäureanhydrid concentrirt. Sobald das Maximum der Concentration erreicht ist, verursacht eine weitere Entwässerung den Zerfall des Sulfids $[(CH_3)_3S]_2S$ in drei Moleküle Methylsulfid. Schotten.

Ueber die aus Gährungscapronsäure darstellbare Leucinsäure von G. Elisafoff (*Russ. Chem. Ges.* 12, 367—74 nach *Chem. Centralbl.* 1881, 23—24). Da Hüfner es zweifelhaft gelassen hat, ob das von ihm aus Gährungscapronsäure dargestellte Leucin mit dem natürlichen isomer oder identisch ist, so wurde die zugehörige Leucinsäure untersucht. Das Resultat war, dass dieselbe sich sowohl von der Leucinsäure aus natürlichem Leucin, wie von allen übrigen unterscheidet. Sie krystallisirt in weissen, seidenartigen Nadeln von radialer Gruppirung, schmilzt, entgegen den Angaben von Ley, bei 60—62°, erstarrt bei 58° und lässt sich mit Wasserdampf nicht destilliren. Das Natrium- und Kaliumsalz sind amorph, das Ammoniak-, Baryum-, Magnesium-, Kupfer-, Zink- und Silbersalz (im Widerspruch zu den Angaben Ley's) krystallisiren. Alle Salze sind wasserfrei mit Ausnahme des Zink- und Magnesiumsalzes (2 Moleküle Krystallwasser). Der Aethyläther $C_5H_{10}.OH.CO_2.C_2H_5$, von angenehmem Geruch und leichter als Wasser, lieferte mit wässerigem Ammoniak das bei 140—142° schmelzende Amid der Leucinsäure. Myllus.

Einwirkung von Cyanammonium auf Aldehyde von N. Ljubavinin (*Russ. Chem. Ges.* 12, 410 nach *Chem. Centralbl.* 1881, 119). Von der Voraussetzung ausgehend, dass bei der Synthese der Glycine aus Aldehydammoniaken der Bildung der Nitrile der Amidosäuren Cyanammoniumbildung vorausgehe, hat der Verfasser mit günstigem Erfolge den Versuch gemacht, die Glycine durch Behandlung von Aldehyden mit Cyanammonium und Verseifen der entstandenen Nitrile durch starke Säuren darzustellen. Er hat so aus Acetaldehyd Alanin und aus Valeral Leucin erhalten. Myllus.

Ueber Tetrilendicarbonsäure (Homoitakonsäure) von V. Markownikoff (*Russ. Chem. Ges.* **12**, 447—61 u. *Chem. Centralbl.* 1881, 117—119). In der Erwartung, Akrylsäure zu erhalten, wurde Chlorpropionsäureäthyläther auf trockenes Natriumalkoholat getropft. Nach Abdestilliren des gebildeten Alkohols und des unzersetzten Chlorpropionsäureäthers wurde aus dem festen Retortenrücktand durch Zersetzung mit Schwefelsäure Alkohol, Aethylmilchsäureäther und der bei 227 bis 228° siedende Aether einer neuen Säure, der Homoitakonsäure, $C_6H_8O_4$, erhalten. Letztere bildet rhombische Prismen, die sich in Alkohol und Wasser, weniger in Aether lösen, bei 170—171° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren. Ihre Salze sind nur schwierig krystallisirt zu erhalten und lösen sich grösstentheils mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes in Wasser. Der Aethyläther, $(C_6H_8O_4)(C_2H_5)_2$, siedet bei 230°, der Methyläther bei 220°.

Ein Anhydrid liefert die neue Säure nicht bei der Destillation, auch nicht direkt ein Wasserstoffadditionsprodukt. Mylius.

Untersuchung des Benzpinakons, Benzpinakolins, Triphenylmethans und Tetraphenyläthans von A. Zagumenni (*Chem. Centralbl.* 1881, 150—151 aus *Russ. Chem. Ges.* 12, 426—35). Vergl. Sagumenny *diese Berichte* XIII, 2392. Benzpinakon stellt Zagumenni folgendermaassen dar: 1 Theil Benzophenon, 29 Theile Zinkspähne, 8 Theile Eisessig und 2 Theile Wasser werden ½ Stunde unter Umschwenken mässig erhitzt, von den ausgeschiedenen Pinakonkrystallen abgegossen und erkalten gelassen. Von den entstandenen Krystallen wird die Flüssigkeit auf das Zink zurückgegossen, wieder erwärmt, und so fort, bis sich kein Benzpinakon mehr ausscheidet ausser auf Wasserzusatz. Die Ausbeute beträgt 92 pCt. der theoretischen Menge an einem Produkt, welches völlig rein bei 168° schmilzt (Linnemann giebt an 170—180°, Thörner und Zincke 185 bis 186°). 1 Theil desselben löst sich in 11.5 Theilen siedender Essigsäure, 26 Theilen siedenden Benzols und 39 Theilen siedenden Alkohols. Aus letzterem lässt sich das Benzpinakon jedoch nicht ohne allmähliche Umwandlung in Benzpinakolin, unter Erhöhung des Schmelzpunktes, umkrystallisiren. — Benzpinakolin wird durch Lösen von 1 Theil Benzpinakon in 14 Theilen Eisessig, tropfenweisen Zusatz starker Salzsäure zu der heiss zu erhaltenden Lösung, Vermischen des entstandenen Krystallbreies mit Wasser und Auswaschen mit letzterem in theoretischer Menge erhalten. Ein Theil desselben löst sich in 82 Theilen siedenden Alkohols und 10 Theilen siedender Essigsäure, um beim Erkalten in Nadeln vom Schmelzpunkt 181° wieder auszukrystallisiren.

Triphenylmethan. In eine heisse Lösung von 10 g Kalihydrat in 70—80 g Alkohol werden 7.3 g Benzpinakolin allmählich eingetragen und nach 20 Minuten langem Erhitzen 2 Volume Wasser

zugesetzt. Das in theoretischer Menge ausgeschiedene Triphenylmethan wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, während die gleichzeitig entstandene Benzoesäure in der alkalischen Lauge bleibt. 1 Theil löst sich in 3 Theilen siedendem Alkohol. Schmelzpunkt 93—94°.

Tetraphenyläthan. Eine Lösung von 1 Theil Diphenylcarbinoläther in 15—17 Theilen Eisessig wird unter Erhitzen mit 1—2 Theilen Zinkspähnen mit 20—30 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt. Unter Aufnahme von Wasserstoff und Abscheidung von Wasser verwandelt sich der Aether in Tetraphenyläthan, welches sich ausscheidet. Wenn die Krystallausscheidung nicht mehr zunimmt, wird abgegossen und gekühlt, die erhaltenen Krystalle abgesaugt, die Mutterlauge wird mit dem Zink erhitzt und so fort, bis keine Krystallausscheidungen mehr erhalten werden. Das erhaltene Tetraphenyläthan wird als identisch mit dem von Thörner und Zincke und dem von Gräbe betrachtet. Mylius

Ueber die Herstellung von Metatoluidin von Vienne und Steiner (*Bull. soc. chim.* **35**, 428—429). Die Verfasser konnten durch Reduktion des Metanitrobenzalchlorids, $NO_2 . C_6H_4 . CHCl_2$, vermittels Natriumamalgams oder Zinks (Zinn) und Salzsäure oder mittels des elektrischen Stroms kein Metatoluidin gewinnen. Die alkoholischen Lösungen gaben vielmehr auf Wasserzusatz eine braune Masse, welche in Alkohol gelöst und verdunstet stets als Harz zurückblieb, dessen Analyse zur Formel $C_{14}H_{13}N_2ClO_2$ führte. Den Grund ihres Misserfolges bei der Reduktion, welche Widman (*diese Berichte* XIII, 676) gelang, vermochten Verfasser nicht aufzufinden. Gabriel.

Oxydation des Orthotoluidins von J. Kiesel (*Chem. Centralbl.* 1881, 52 aus *Russ. chem. Ges.* 12, 360). Das Azotoluol, welches Hoogewerff und van Dorp (*diese Berichte* XI, 1203) durch Oxydation von Orthotoluidin mittels Kaliumpermanganat erhielten, schmolz bei 55°, während nach Petrieff der Schmelzpunkt des Orthoazotoluols bei 137° liegt. Eine Wiederholung des Versuchs von Hoogewerff und van Dorp gab nun ein Azotoluol von 137° Schmelzpunkt, so dass es scheint, dass jene ein mit Isomeren verunreinigtes Orthotoluidin angewendet hatten. Mylius.

Zur Frage der Reindarstellung von Phenol von V. Alexejeff (nach *Chem. Centralbl.* 1881, 51 aus *Russ. Chem. Ges.* 12, 363). Dem Verfasser gelang es nicht das Phenolhydrat von Calvert zu erhalten. Dagegen sah er Phenol mit überschüssigem Wasser nach einiger Zeit in Krystallen vom Schmelzpunkt 37° erstarren und empfiehlt daher käufliches Phenol, um es zu reinigen, mit 5 pCt. Wasser erstarren zu lassen, die Krystalle abzusaugen und dies mehrmals zu wiederholen. Mylius.

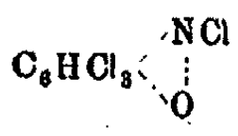
Ueber Phloron und Xylochinon von E. Carstanjen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 28, 421). Durch Oxydation der zwischen 194 und 235° destillirenden sogen. gelben Carbolsäure mit Braunstein und Schwefelsäure entstehen das bei 69° schmelzende Toluchinon und das bei 123.5° schmelzende Paraxylochinon. Zur Trennung der beiden wird das Gemisch mittels schwefliger Säure in die Hydroverbindungen verwandelt; Hydroxylochinon (Schmp. 208°) ist in Benzol fast unlöslich, während sich das Hydrotoluchinon in heissem Benzol reichlich löst. Die Hydroverbindungen wurden mittels rauchender Salpetersäure wieder in die Chinone verwandelt. Die Methylgruppen im Xylochinon befinden sich in der sogen. Parastellung; denn der aus dem Chinon durch Destillation über Zinkstaub gewonnene Kohlenwasserstoff liefert bei der Oxydation reine Terephtalsäure. Das Paraxylochinon entsteht auch durch Oxydation des rohen Xylenols und des rohen Xylidins. Meta- und Orthoxylenol bilden keine Xylochinone; eines dieser beiden ist aber nach der Ansicht des Verfassers die Muttersubstanz des Toluchinons. Bei der Chinonbildung würde dann eine Methylgruppe eliminirt, wie dies für die Bildung des Metaoxyxylochinons aus Mesitylendiamin von Fittig (*diese Berichte* VIII, 16) nachgewiesen wurde. Die genannten Chinone wurden bereits durch Oxydation des Buchenholztheers von Rommier und Bouilhon *Journ. pr. Chem.* 88, 254) und von v. Gorup-Besanez und v. Rad (*Zeitschr. f. Chem.* 1868, 560) dargestellt und Phloron resp. Metaphloron genannt. Als mit letzterem identisch bezeichnete Nietzky (*diese Berichte* XIII, 470) das Xylochinon, welches er aus Xylidin erhielt. — Das Xylochinon liefert bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure Mono- und Dichlorhydroxylochinon; daneben entsteht wahrscheinlich Hydroxylochinon nach der Gleichung:

$$3\,C_8H_8O_2 + 3\,HCl = C_8H_{10}O_2 + C_8H_9ClO_2 + C_8H_8Cl_2O_2.$$

Die Monochlorverbindung (Schmp. 147°) bleibt beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Gemisches mit wenig Wasser zunächst in der Mutterlauge; sie liefert bei der Oxydation ein in Nadeln krystallisirendes, bei 48° schmelzendes Monochlorxylochinon. Dieses geht, wieder mit Salzsäure behandelt, in dasselbe Dichlorhydroxylochinon über, welches aus dem oben erwähnten Reaktionsproduct zuerst auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt bei 175°. Bei der Behandlung des Xylochinons mit Brom entsteht das bei 184° schmelzende, dem Dichlorxylochinon sehr gleichende Dibromxylochinon. Beide krystallisiren in Blättchen. Schotten.

Ueberführung des Paraamidophenols in Tri- und Tetrachlorchinon, sowie in Trichloramidophenol und Trichlorchinonchlorimid vorläufige Mittheilung von R. Schmitt und M. Andresen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 28, 435). Bei der Darstellung des

Chinonchlorimids durch die Einwirkung von Chlorkalklösung auf eine Lösung von salzsaurem Paramidophenol muss ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure da sein, so dass die Flüssigkeit bis zum Ende der Reaktion sauer bleibt; Erwärmung ist zu vermeiden. Wenn man das salzsaure *p*-Amidophenol in heisser concentrirter Salzsäure auflöst und die siedende Lösung so lange mit Chlorkalksolution versetzt, bis sie eine rein gelbe Farbe angenommen hat, so scheidet sich ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon in gelben blättrigen Krystallen aus. Wird dieses Gemenge mit rauchender Salzsäure digerirt, so geht das Trichlorchinon in Tetrachlorhydrochinon über. Das nun resultirende Gemich von Tetrachlorhydrochinon und Tetrachlorchinon wird durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure in reines Tetrachlorchinon umgesetzt. Setzt man zu salzsaurem *p*-Amidophenol, welches in durch Eis gekühlter rauchender Salzsäure suspendirt ist, soviel Chlorkalksolution, als 2 Molekülen Chlor entspricht, so entsteht eine klare hellgelbe Lösung, welcher, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, durch Aether reines Trichlorchinon entzogen wird. Lässt man die Lösung, ohne mit Wasser zu verdünnen, einige Minuten stehen, so scheiden sich weisse Krystalle von salzsaurem Di- und Trichloramidophenol aus, welche durch neuen Zusatz von Chlorkalksolution in reines Trichlorchinon übergeführt werden. Die Mutterlauge scheidet nach Wasserzusatz Trichlorchinon gemengt mit niedriger gechlorten Chinonen aus. Gasförmiges Chlor bis zur Sättigung in stärkste rauchende Salzsäure geleitet, welche salzsaures *p*-Amidophenol suspendirt enthält, verwandelt das letztere quantitativ in salzsaures Trichloramidophenol. Das aus diesem durch Chlorkalklösung dargestellte Trichlorchinonchlorimid



ist ein beständiger und zugleich äusserst reaktionsfähiger Körper. In alkoholischer Lösung mit aromatischen Aminen versetzt, tauscht es das am Stickstoff hängende Chloratom leicht aus. Das mit Dimethylanilin dargestellte Derivat krystallisirt in zolllangen Nadeln mit grünem Metallglanz. Die alkoholische Lösung färbt thierische Faser tiefgrün. Gegen Alkalien ist das Dimethylanilinderivat beständig; über die Umsetzung durch Säuren werden die Verfasser später berichten.

Schotten.

Untersuchungen über Borneolkohlensäure und Campherkohlensäure von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. f. Chem.* 2, 233—252). Die zuerst von Baubigny durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Campher neben Borneol erhaltene Campher carbonsäure wurde einer erneuten eingehenden Untersuchung unterworfen. Zunächst wurde versucht, die Borneolkohlensäure, deren

Entstehung bei der erwähnten Reaktion von Baubigny vermuthet wurde, darzustellen. Durch Erwärmen von in hochsiedendem (110 bis 158°) Benzol gelöstem Borneol mit Natrium auf ca. 100° und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man Borneolnatrium, $C_{10}H_{17}NaO$, als schwach gefärbte lockere Substanz, die nach dem Waschen mit Aether in Wasser vollständig löslich ist und dadurch allmählich, schneller beim Kochen zersetzt wird. Leitet man Kohlensäure in die auf 130° erhitzte Benzollösung der Natriumverbindung, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung borneolkohlensaures Natrium, $C_{11}H_{17}O_3Na$, als feinkrystallinische Salzmasse ab, die anfangs klar in Wasser löslich ist, bald aber aus dieser Lösung Borneol abscheidet. Durch Säuren wird die Verbindung sofort in Kohlensäure und Borneol zersetzt. Die Campherkohlensäure wurde als Natriumsalz nach der Methode von Baubigny dargestellt und die freie Säure nach dem Ansäuern der Salzlösung mit Aether ausgeschüttelt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. (Hierbei wurde eine in Alkalien lösliche, in Wasser unlösliche, bei ca. 200° schmelzende Substanz als Nebenprodukt erhalten, bis jetzt jedoch nicht näher untersucht). Die Campherkohlensäure bildet monosymmetrische, vier- oder sechsseitige orthodiagonal gestreckte Säulchen ($a:b:c = 1.0474:1:1.500$; $\beta = (ac) = 85°\,11'$; Formen OP, $\infty P\infty$, $\breve{P}\infty$, $+P\infty$), schmilzt bei 123—124°, ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, schwer in kaltem Wasser löslich, löst sich auch unverändert in mässig warmer concentrirter Schwefelsäure, wird durch heisse Schwefelsäure zersetzt und durch Salpetersäure unter Kohlensäureabspaltung zu Camphersäure oxydirt. Beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser liefert sie nach der Entfernung des freien Baryts durch Kohlensäure das Baryumsalz, $C_{22}H_{30}BaO_6$, beim Auflösen von Natrium in der ätherischen Lösung der Säure das Natriumsalz, $C_{22}H_{31}NaO_6$, woraus die Verfasser schliessen, dass die Campherkohlensäure die Formel $C_{22}H_{32}O_6$ besitze. Beim Erwärmen mit Chloracetyl liefert die Säure keine Acetylverbindung, sondern, indem das Chloracetyl nur Wasser entziehend wirkt, die Verbindung $C_{22}H_{38}O_4 = C_{22}H_{32}O_6 - 2H_2O$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in aus feinen Nadeln bestehenden Drusen, schmilzt bei 195—196°, ist unlöslich in Wasser und löst sich in Alkalien auch beim Kochen nur unvollständig auf. Mit verdünnter Kalilauge auf 100—120° erhitzt, liefert sie eine klare Lösung, durch Säuren wird aber die unveränderte Substanz gefällt. Gegen Phosphorpentachlorid verhält sie sich indifferent, durch Salpetersäure wird sie im Wesentlichen zu Camphersäure oxydirt. Lässt man Campherkohlensäure in Chloroformlösung mit Phosphorsäureanhydrid längere Zeit stehen, löst den nach Verjagung des Lösungsmittels bleibenden Rückstand in erwärmter verdünnter Kalilauge und schüttelt nach dem Ansäuern der Lösung mit Aether aus, so erhält

man die Verbindung $C_{22}H_{30}O_5$, welche unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether ist, daraus in weissen seideglänzenden Nädelchen krystallisirt, bei 265° unter Bräunung schmilzt und weder durch Erhitzen mit Wasser, noch mit verdünnten Alkalien verändert wird. Mit Barytwasser gekocht liefert sie das in Wasser schwer lösliche Barytsalz, $(C_{22}H_{29}O_5)_2Ba$. Mit Acetylchlorid am Rückflusskühler erhitzt geht sie in die Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ über. Durch Phosphorpentachlorid (4 Molek.) wird die Campherkohlensäure in das Chlorid $C_{22}H_{28}Cl_2$, übergeführt, welches nach dem Eingiessen der Reaktionsmasse in Eiswasser sich als sehr allmählich erstarrendes Oel ausscheidet und aus Alkoholäther in asymmetrischen Säulen krystallisirt, bei 45—45.5° schmilzt, unlöslich ist in Wasser, ziemlich leicht in Aether, Alkokol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Chlorkohlenstoff sich löst und schon unter 100° Salzsäure abzuspalten beginnt. Aus diesen Reaktionen schliessen die Verfasser, dass die Campherkohlensäure, $C_{22}H_{32}O_6$, weder Hydroxyl- noch Carboxylgruppen enthält. Pinner.

Die Verbindungen der Mekonsäuregruppe von H. Ost (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 439). Der Aethyläther der aus der Mekonsäure durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure dargestellten Komensäure wird durch Salpetersäurehydrat oder salpetrige Säure bei Ausschluss von Wasser in den, in gelben Nadeln krystallisirenden, Nitrokomensäureäther übergeführt. Letzterer liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter Abspaltung von Aethyl die Amidokomensäure $C_5H(NH_2)O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln mit 1 Molekül aq., giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung und bildet mit Säuren unbeständige, durch Wasser zerlegbare Salze. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Komensäureäther entsteht Komenamid, ein Isomeres der durch Kochen von Komensäure mit Ammoniak entstehenden Komenaminsäure. Kocht man Bromkomensäure längere Zeit mit Barytwasser oder etwa 1 Stunde mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, so erhält man die mit 3 oder 1 Molekül aq. in Prismen krystallisirende Oxykomensäure. Das schwerlösliche Ammoniaksalz eignet sich zur Reinigung der Säure. Brom führt sie unter Abspaltung von Kohlensäure in den Körper $C_5H_3BrO_5$ über. Derselbe krystallisirt in rhomboïdischen Täfelchen und zerlegt sich schon bei 120°. Eine um 1 Molekül Kohlensäure ärmere Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Pyromekonsäure. Der Körper, $C_4H_3BrO_3$, bildet compacte Prismen, welche bei 109° unzersetzt schmelzen und dabei sublimiren. Beide Substanzen sind im Wasser und Aether leicht löslich und geben mit Eisenchlorid intensiv kirschrothe Färbung. — Durch Reduktion der Nitropyromeconsäure neben Amidopyromeconsäure oder durch Reduk-

tion von Oxypyromekonsäure mit Jodwasserstoff entsteht die in rhombischen Tafeln krystallisirende Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3$. Sie bildet ein Diacetyl- und ein Monobromderivat. In Aether suspendirt mit Salpetersäurehydrat behandelt geht sie in Pyromekazon, $C_5H_3NO_3$ über. Das letztere löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether und krystallisirt aus alkoholischer Lösung mit 1 Molekül Alkohol in farblosen Nadeln. Durch wässrige schweflige Säure wird Pyromekazon leicht in Pyromekazonsäure zurückverwandelt. Wird die letztere, statt in Aether, in Eisessig suspendirt mit Salpetersäurehydrat behandelt, so bildet sich zunächst Pyromekazon, dann aber Nitropyromekazon, $C_5H_2(NO_2)NO_3 + H_2O$. Daraus entsteht bei schwachem Erwärmen mit Wasser wenig Nitropyromekazonsäure neben viel Kohlensäure, bei der Behandlung mit schwefliger Säure entsteht nur Nitropyromekazonsäure, eine aus vielem Wasser in goldgelben Blättchen krystallisirende einbasische Säure. Pyromekazon und Nitropyromekazon gleichen in ihrem Verhalten gegen schweflige Säure der früher vom Verfasser beschriebenen Nitrosodipyromekonsäure. (Vgl. *Journ. pr. Chem. N. F.* 19, 177 und *diese Berichte* XII, 273, 1135). Verfasser hat ferner den Triäthyläther der Mekonsäure dargestellt. Zu dem Ende wurde das Silbersalz des in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas hergestellten Diäthyläthers mit Jodäthyl gekocht. Der Triäthyläther, $C_5HO_2{<}^{OC_2H_5}_{(COC_2H_5)_2}$ krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 61°. (Dott hat weder ein dreibasisches Silbersalz, noch den Triäthyläther darstellen können.)

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss des Weinöls von E. Hartwig (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 449). Bei der Darstellung des Aethyläthers treten gegen Ende der Reaktion als Nebenprodukte schweflige Säure, Aethylen und ein öliger, mehr oder minder gelb gefärbter Körper auf, den man mit den Namen „Weinöl“ belegt hat. Aus dem nach dem Abdestilliren des Aethers und Alkohols zwischen 90 und 120° übergehenden, verdünnten Alkohol scheidet sich das Weinöl an der Oberfläche ab. Die Menge schwankt nach der Reinheit des Alkohols zwischen 2 und 4 Kilo von 800 Kilo Alkohol. Das Weinöl der Technik ist eine von den früher untersuchten Körpern, dem sogenannten „schweren“ und „leichten“ Weinöl ganz verschiedene Substanz. Es st ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, Aethern und Ketonen, aus welchem der Verfasser durch fractionirte Destillation nach der Methode von Linnemann (*Ann. Chem.* 160, 145), folgende Körper isolirt hat: 1) Aethylamyläther (Siedep. 112°, von Williamson zuerst dargestellt, von Guthrie näher untersucht (*Ann. Chem.* 77, 37; 81, 73; 105, 37). Der Aether zerfällt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff in Jodäthyl und das bei 144° siedende Jodamyl, welches durch An-

lagerung von Jodwasserstoff an α-Amylen (Normalpropyläthylen) erhalten worden ist. 2) Di-isoamylen $C_{10}H_{20}$, Siedp. 156.5 — 158°; 3) Aethyl-amylketon Siedep. 153—155°, geht bei der Reduktion in einen secundären, bei 163—165° siedenden Alkohol über, bei der Oxydation in Valeriansäure und Propionsäure. 4) Methyl-hexylketon, Siedep. 163—165, zerfällt bei der Oxydation in Capronsäure und Essigsäure. Die Körper 2, 3, 4, welche fast bei derselben Temperatur sieden, wurden getrennt, indem das Methyl-hexylketon an Natriumbisulfit gebunden wurde. In dem von dem Doppelsalz abgesaugten Oel wurde das Diamylen nachgewiesen, nachdem das Aethylamylketon successive in den Alkohol und die Aetherschwefelsäure übergeführt war. Die zwischen 170 und 201° siedenden Fractionen enthalten Körper (wohl Ketone), welche sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu Doppelverbindungen vereinigen. Sie sind nicht näher untersucht worden. Schotten.

Einfluss der Bernsteinsäure auf die Gährung des Rohrzuckers von U. Gayon (*Bull. soc. chim.* 35, 501—503). Rohrzuckerlösung wird durch Berührung mit Bierhefe invertirt und vergährt alsdann zu Alkohol; die Flüssigkeit enthält alsdann zwei Invertirungsmittel: das von Berthelot isolirte lösliche Ferment und Bernsteinsäure, welche nach Pasteur in allen fermentirten Flüssigkeiten sich befindet. Ersteres für sich vermag zu invertiren; es war die Frage, ist es (das Ferment) nothwendig und kann ohne dasselbe allein Bernsteinsäure den Rohrzucker invertiren. Die Entscheidung darüber liess sich mit Mucor circinelloides herbeiführen, welcher die Eigenschaft besitzt, in Rohrzuckerlösung zu vegetiren, ohne Invertirung desselben zu bewirken, während er in Glucose Alkoholgährung hervorruft. Schon der Umstand, dass mucor circinelloïdes in einem Gemisch von Rohrzucker und Glucose letztere vergährt, ersteren unverändert lässt, zeigt, dass die bei der Gährung entstehende Bernsteinsäure selbst nicht in statu nascendi Inversionskraft besitzt. In Uebereinstimmung hiermit ergaben 3 Reihen directer Versuche, welche mit 0.5 g (respektive 0.05) Bernsteinsäure auf 2 g Rohrzucker und 125 ccm Hefenwasser in Pasteur'schen Kolben mit 2 Hälsen angestellt wurden, dass nach Verlauf eines Monats keine Inversion des Rohrzuckers eingetreten war, gleichgiltig ob Schimmelbildung stattgefunden hatte oder nicht (d. h. ob mucor eingesät worden war oder nicht); und zwar hatte den Schimmelpilzen die Bernsteinsäure sowie Zucker als Nahrung gedient, wie sich aus der Verminderung dieser Stoffe in den mit Schimmelvegetation erfüllten Kolben erkennen liess. Es wird darauf hingewiesen, dass bei grösserem Zusatz von Bernsteinsäure oder wenn man das Aufkochen bei der Herrichtung der Pasteur'schen Kolben verlängert eine gewisse Menge des Zuckers invertirt war, die dann allerdings durch den mucor vergährt. Allein es zeigte sich, dass diese Inver-

sionswirkung der Bernsteinsäure, soweit sie sich beim Kochen bemerklich macht, ganz erheblich vermindert wird, wenn man die Mischungen nicht mit destillirtem, sondern mit Hefenwasser ansetzt.

Gabriel.

Ueber die Oxydationsprodukte der Cholalsäure von P. T. Cléve (*Bull. soc chim.* 35, 373—379, 429—433). Verfasser giebt eine ausführliche Beschreibung seiner bereits früher (vgl. *diese Berichte* XIV, 272) kurz mitgetheilten Untersuchungen. — Für die Substanz $C_{50}H_{70}O_{11} + 4H_2O$ ergaben sich aus den (13) Analysen die Zahlen

	Berechnet	Gefunden		
		Mittel	Maximum	Minimum
C_{50}	63.69	63,42	63.77	63,09
H_{70}	7.43	7.61	7.88	7.42
$4H_2O$	7.10	—	7.56	—

Sie wird Biliansäure genannt, besitzt nicht den bitteren Geschmack der Cholansäure, giebt nicht die Pettenkofer'sche Reaktion, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und scheidet sich daraus in kleinen Körnern oder Schuppen ab. In Alkohol, worin sie leicht löslich ist, dreht sie nach rechts $[\alpha] = 47°4$ (auf krystallwasserhaltige Säure bezogen). Aus Eisessig scheidet sie sich beim Erkalten als seifenartige Masse ab, welche bald in lange, rhombische Nadeln übergeht; Axenverhältniss $a:b:c = 0.93:1:0.77$; Combinationen: (110) . (101) . (010) . (001). Spaltbarkeit: unscharf. — Die Säure selbst und ihre Salze geben erhitzt nach Bernstein riechende Dämpfe. Die Salze entsprechen den Formeln $C_{25}H_{38}R_3O_9$ oder $C_{25}H_{34}R_2O_9$ besser als den Formeln mit 24 Kohlenstoffatomen (vgl. hierzu Hammarsten, *diese Berichte* XIV, 71).

Biliansaures Calcium, $C_{50}H_{66}Ca_3O_{18} + 5H_2O$, ist aus der Säure und Kalkmilch erhältlich; seine Lösung in Wasser lässt, erhitzt, biegsame mikroskopische Nadeln fallen, die sich beim Erkalten wieder lösen. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 100°, es wurde durch Erhitzen bis auf 170–180° ausgetrieben. Biliansaures Barium, schiesst aus sehr concentrirter Lösung in durchsichtigen, zu kugligen Massen vereinten Nadeln an. Es scheint 17 Moleküle Krystallwasser zu enthalten, von denen 16 bei 100°, das letzte bei 180° entweichen. Das neutrale Biliansaure Blei, ein amorpher Niederschlag oder kleine Tafeln und Schuppen wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Zusatz von Bleiacetat erhalten und ist bei 100° wasserfrei. Das saure Bleisalz, $C_{50}H_{68}Pb_2O_{18}$, (bei 100° getrocknet) entsteht, wenn man Bleinitratlösung zu einer warmen, gesättigten Lösung der Säure in stark verdünntem Ammoniak setzt. Bei 180° verliert es unter Zerfall 2 Moleküle Wasser.

Das neutrale Silbersalz, $C_{25}H_{33}Ag_3O_9$, (bei 100° getrocknet) bildet sich aus dem Kalksalz und Silbernitrat; es stellt

mikroscopische, wenig lichtempfindliche Schuppen dar. Das saure Silbersalz, $C_{24}H_{34}Ag_2O_7$, dem entsprechenden Bleisalz analog erhalten, tritt in farblosen, schwerlöslichen, lichtbeständigen Nadeln auf. — Die Formel der von Tappeiner (vgl. *diese Berichte* VI, 1282; XI, 2288) entdeckten Cholansäure, $C_{20}H_{28}O_6$, wird in $C_{24}H_{36}O_7$ umgewandelt:

	$C_{24}H_{36}O_7$	$C_{20}H_{32}O_6$	Tappeiner	Cleve
C	66.07	65.93	65.84	65.57
H	8.25	7.69	7.99	8.37.

Cleve trocknete die Substanz bei 100°, Tappeiner bei höherer Temperatur. Das Bleisalz, bei 100° $C_{24}H_{38}Pb_2O_7 + H_2O$, wird bei 180° wasserfrei und ist amorph. Analoge Zusammensetzung zeigen die von Tappeiner dargestellten Salze; der Aethyläther ist $C_{24}H_{35}.(C_2H_5)O_7$. Tappeiner's saures Bariumsalz, $C_{20}H_{27}baO_7 + H_2O$, erwies sich als ein Gemisch, insofern es an Alkohol Cholansäure abgab, während neutrales Salz zurückblieb. Gabriel.

Versuche über die Darstellung und Constitution des Colchicins und über die Beziehungen desselben zum Cholchicein und einigen anderen Zersetzungsprodukten von J. Hertel (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 245—255, 263—270, 281—289, 299—308, 317—321). Nachdem der Verfasser die bekannten Darstellungsmethoden des Colchicins angeführt und kritisirt hat, empfiehlt er folgende Modification des Verfahrens von Ebersbach, nach welcher man eine Ausbeute von 0.38—0.4 pCt. Colchicin aus dem Colchicumsamen erhält: die unzerkleinerten Samen werden mit Alkohol von 85 pCt. so oft digerirt, bis die Auszüge nur noch hellgelb erscheinen, (etwa viermal) die vereinigten Tincturen mit Magnesia versetzt, nach einigen Stunden davon abfiltrirt und, womöglich im Vacuum, durch Destillation vom Alkohol befreit. Der Rückstand wird mit dem zehnfachen Gewicht Wasser versetzt, von ausgeschiedenem Oel getrennt, filtrirt und mit Chloroform ausgeschüttelt, bis aller bittre Geschmack verschwunden ist. Das Chloroform lässt man in dünner Schicht verdunsten und trocknet das zurückbleibende Colchicin so lange bei 80 bis 100° bis es spröde geworden ist. Den noch darin enthaltenen Farbstoff kann man durch Lösen des Colchicins in Wasser, Filtriren und Verdampfen der Lösung entfernen. — Aus frischen, im Juni gegrabenen Knollen erhält man das Colchicin farblos, amorph (0.08 pCt.). Aus im August gegrabenen Knollen wurde ein gefärbtes Colchicin (0.06 pCt.) erhalten, dessen alkoholische Lösung bei freiwilliger Verdunstung einen krystallinischen Rückstand gab. — In dem oberirdischen Theil der Blätter konnte Colchicin nicht nachgewiesen werden, wohl aber in ihrem weissen unterirdischen Theil. Unreife, im Juni gesammelte Samen enthielten nur sehr geringe Mengen. — Das durch

Chloroform ausgeschüttelte Colchicin wird von einem harzartigen braunen Körper begleitet, von dem es durch Auflösen in Wasser befreit werden kann, dem Colchicoresin. Dasselbe enthält 64.89 pCt. C, 6.34 pCt. H, 3.11 pCt. N und 25.96 pCt. O, löst sich leicht in 30 procentigem Alkohol, wird bei 100° weich und schmilzt bei höherer Temperatur und theilt mit dem Colchicin das Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpeter. Es ist in den unreifen Samen und in den frischen Knollen nicht vorhanden, wohl aber in den getrockneten Knollen, den die Knollen umgebenden trocknen Blättern, und den reifen Samen und bildet sich aus Colchicin beim Aufbewahren an der Luft und beim Erhitzen im feuchten Zustande. — Das Colchicin (aus Samen) ist amorph, reagirt nicht basisch auf Pflanzenfarben, verbindet sich nicht mit Jodäthyl und schmilzt bei 145°. Von neuen Farbenreaktionen ist die mit Eisenchlorid, welches eine grüne Färbung bewirkt, hervorzuheben. Bei 105° getrocknet enthielt es 59.91 pCt. C, 6.66 pCt. H und 4.04 pCt. N, entsprechend $C_{17}H_{23}NO_6$. — Colchicin mit 30 Theilen Wasser und 2 Theilen Salzsäure von 25 pCt. auf 100° erwärmt lieferte Colchicein in weissen bei 150° schmelzenden Krystallen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Alkohol. Dasselbe wirkt linksdrehend auf polarisirtes Licht ($[\alpha]_D = -31.6^0$) und ist zusammengesetzt $C_{17}H_{21}NO_5 + 2H_2O$. Es röthet schwach Lacmus und bildet amorphe Salze. Gleichzeitig mit dem Colchicein bildet sich amorphes in Wasser unlösliches, daher durch Kochen mit Wasser zu reinigendes, bei 90° schmelzendes, in Alkalien, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe lösliches β-Colchicoresin, $C_{24}H_{29}NO_{10}$, während ein in Wasser leicht löslicher Körper in der Mutterlauge des Colchiceins bleibt. Alle 3 Zersetzungsprodukte des Colchicins verhalten sich dem letztern ähnlich gegen Reagentien und theilen dessen giftige Eigenschaften, wie auch das Colchicoresin. Am wenigsten giftig ist der wasserlösliche in der Mutterlauge des Colchiceins bleibende Körper. — Das Colchicoresin und β-Colchicoresin bilden sich aus dem Colchicin nur wenn es mit Luft in Berührung ist. Bei der Spaltung mit Salzsäure unter Luftabschluss liefert möglichst reines, fast farbloses Colchicin fast gar kein β-Colchicoresin, sondern 94.4 pCt. Colchicein. Die Bildung des letztern findet also nach folgender Gleichung statt:

$$C_{17}H_{23}NO_6 = C_{17}H_{21}NO_5 + H_2O.$$ Myllus.

Peptone und Alkaloïde von Ch. Tanret (*Compt. rend.* 92, 1163). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die gewöhnlichen Reagentien, welche mit den Alkaloïden Niederschläge geben, dies auch mit einer angesäuerten Lösung von Peptonen thun, nur dass diese Niederschläge in einem Ueberschusse von Peptonen löslich sind. Ferner giebt coagulirtes Eiweiss in Natronlauge gelöst, nach Neutralisation der Base eine Flüssigkeit, die dieselben Reaktionen zeigt,

wie die Peptone, sogar Fehling'sche Lösung violettroth färbt, durch Kalk nicht gefällt wird und merklich löslich in gewöhnlichem Weingeist ist. Die Entstehung von Niederschlägen durch Jodkaliumquecksilber, durch Bromwasser und durch Gerbsäure erlaubt daher noch keinen Schluss auf die Anwesenheit von Alkaloïden und es müssen die letzteren nothwendig in Substanz dargestellt werden. Verfasser hat ferner gefunden, dass man nach Zusatz von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat (nicht aber von Kaliumbicarbonat) zu Pepton mittelst Aether ein flüssiges, flüchtiges Alkaloïd ausziehen kann, welches alle Reaktionen der Alkaloïde zeigt, und dass aus faulendem Pepton in derselben Weise ein festes nicht flüchtiges Alkaloïd sich isoliren lässt. Endlich erwähnt Verfasser, dass die von Brouardel und Boutmy (*d. Berichte* XIV, Heft 10) angegebene Unterscheidungsreaktion zwischen den Alkaloïden und den Ptomaïnen, die Reduktion des rothen Blutlaugensalzes, nur mit äusserster Reserve wird Anwendung finden können. Denn die Ptomaïne bringen in einer Mischung von rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorid nicht augenblicklich, sondern erst im Laufe einiger Secunden den Niederschlag von Berliner Blau hervor. Genau in derselben Weise aber verhalten sich krystallisirtes Ergotinin, krystallisirtes Aconitin, Digitalin, während das Morphin, Eserin, das flüssige Hyoscyamin, das amorphe Aconitin und Ergotinin den Niederschlag augenblicklich hervorrufen. Pioner.

Ueber die Umwandlung des Morphins in Codeïn und in homologe Basen von E. Grimaux (*Compt. rend.* 92, 1140). Matthiessen und Wright haben gezeigt, dass ebenso wie beim Erhitzen von Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$, mit Salzsäure unter Wasserabspaltung Apomorphin entsteht, das Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, Apomorphin, aber unter Chlormethylabspaltung liefert und haben daher angenommen, dass im Codeïn die Gruppe OCH_3 an Stelle einer Hydroxylgruppe im Morphin sich befinde. Verfasser hat, von der Ansicht ausgehend, dass das Morphin wegen seiner Löslichkeit in Alkalihydraten und seiner leichten Reducirbarkeit ein Phenol sei und das Codeïn sein Methyläther, mit Erfolg die Darstellung des Codeïns durch Methylirung des Morphins nach gebräuchlicher Methode mittelst Natriumhydrat und Jodmethyl versucht. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Morphin mit 1 Molekül NaHO und 2 Molekülen Jodmethyl gelinde, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, die sich in wenigen Augenblicken vollendet. Man erhält jedoch hierbei (85 pCt. der berechneten Menge) das Jodmethylat des Codeïns, das absolut identisch ist mit dem aus Codeïn und Jodmethyl erhaltenen Produkt. Bei Anwendung von nur einem Molekül Jodmethyl, um die in secundärer Reaktion entstehende Jodmethylverbindung zu vermeiden und das Codeïn selbst zu gewinnen, erhält man diese Base in der That,

jedoch ist die Ausbeute (10 pCt.) gering, hauptsächlich entsteht auch hier das Codeïnjodmethylat. Das synthetisch erhaltene Codeïn ist in jeder Beziehung identisch mit dem natürlichen, es schmilzt bei 153°, besitzt dieselbe Krystallform u. s. w. Erwärmt man Morphin mit Natriumhydrat und Jodäthyl, so erhält man den Aethyläther des Morphins, $C_{19}H_{19}NO_3$ (Ausbeute 40 — 45 pCt.). Diese Base krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser in harten glänzenden Blättchen, löst sich in 35—40 Theilen kochenden Wassers, schmilzt bei 83° und erstarrt zu einer farblosen, durchscheinenden Glasmasse, bräunt sich bei 100° und wird durch die Hydrate und Carbonate der Alkalien, aber nicht durch Ammoniak aus seinen Salzen gefällt. Das Chlorhydrat bildet feine Nadelgruppen. Da sonach erwiesen ist, dass das Codeïn der Methyläther des Morphins ist und mit Leichtigkeit Homologe des Codeïns dargestellt werden können, schlägt Verfasser für diese Klasse von Basen den Namen Codeïne vor und für den Methyläther die Bezeichnung Codomethylin, für den Aethyläther Codäthylin u. s. w. Das Codäthylin wirkt schon in kleinen Dosen giftig und zwar als Convulsivum. Pinner.

Ueber ein neues durch Einwirkung von Selen auf Nicotin entstehendes Derivat von A. Cahours und A. Etard (*Compt. rend.* **92**, 1079—1084). Erhält man ein Gemenge von 100 g Nicotin und 20 g Selen in lebhaftem Kochen, so füllt sich der Hals des Kolbens mit weissen blätterigen Krystallen, die Ammoniak und Selen enthalten, aber wegen ihres scheusslichen Geruchs und wegen der anhaltenden Kopfschmerzen, welche der frei werdende Selenwasserstoff erzeugt, nicht vollständig untersucht werden konnten. Unterbricht man das Kochen, sobald diese Krystalle sich nicht mehr in reichlicher Menge bilden, decantirt die heisse Flüssigkeit und unterwirft dieselbe der Destillation, so erhält man von 150—300° und darüber destillirende Oele, während theerige Massen zurückbleiben. Diese Oele können durch Zusatz von concentrirter Sodalösung und Destillation im Dampfstrom von Selen befreit und von einander getrennt werden, wenn man die Vorlage wechselt, sobald das überdestillirende Wasser nicht mehr leichte Oeltropfen zeigt, sondern milchig wird. Aus dem zuerst überdestillirten Wasser wird durch Ausschütteln mit Aether und Rectification eine Base $C_8H_{13}N$, Hydrocollidin, gewonnen. Dasselbe ist eine klare gelbe, constant bei 205° siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser und unlöslich darin, von durchdringendem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Mit Quecksilberchlorid giebt seine Lösung einen weissen, in der Hitze löslichen Niederschlag. Sein Goldsalz, $C_8H_{13}N.HAuCl_4$, ist ein gelber, in heissem Wasser schmelzender und dann darin sich lösender Niederschlag; sein Platinsalz, $(C_8H_{13}N)_2.H_2PtCl_6$, ein orangegelber, in heissem Wasser löslicher

Niederschlag. Mit Jod giebt die Base eine rothbraune, mit Kupfersulfat, Kaliumbichromat, gelbem und rothem Blutlaugensalz keine Fällung. Die milchig übergehenden Destillate enthalten dasselbe Isodipyridin, welches die Verfasser durch Einwirkung von Schwefel auf Nicotin früher erhalten und beschrieben haben. Verfasser suchen die Entstehung dieser beiden Basen aus dem Nicotin in der Weise zu erklären, dass das Selen wie der Schwefel zunächst dem Nicotin Wasserstoff entzieht, dass alsdann der entstehende Selenenwasserstoff noch unverändertes Nicotin unter Abspaltung von Ammoniak eines Theiles seines Stickstoffs beraubt und zugleich auf die so sich bildenden Produkte hydrogenisirend wirkt. In der That lieferte Selenwasserstoff dieselben Produkte wie das Selen, allein da hierbei Selen frei wird, so ist diese Reaktion nicht entscheidend. Nicotin für sich allein zwei Tage hindurch im Kochen erhalten, lässt keine Spur Ammoniak entstehen. Früher haben Verfasser dargethan, dass, wenn man Nicotin durch dunkelroth glühende Röhren leitet, man Pyridinbasen, darunter vorherrschend Collidin, erhält. Sie haben jetzt gefunden, dass bei Kirschrothglut die niedrig siedenden Pyridinbasen fast verschwinden und Collidin in reichlicherer Menge auftritt, ausserdem aber dicke theerige Massen. Das erhaltene Collidin kocht bei 170° und besitzt grosse Neigung zur Polymerisation. Um die Constitution dieses Collidins aufzuklären, haben sie es mit Kaliumpermanganat bei 50—60° oxydirt und dabei bei 232—233° schmelzende Nicotinsäure erhalten. Sie sprechen daher ihr Collidin als ein Propylpyridin an.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Schimmelpilze von N. Sieber (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 412). Die Nährlösung bestand in einem Falle aus Zucker und Gelatine, in dem anderen aus Zucker und Salmiak; zur Verhinderung der Spaltpilzentwicklung war Phosphorsäure zugesetzt. Um eine möglichst grosse Oberfläche der Luft auszusetzen, befanden sich die Lösungen in flachen Schaalen, lose mit Glasplatten zugedeckt. In diese Nährlösung wurden Sporen und Fäden von Penicillium und Aspergillus glaucus ausgesäet. Die sich regelmässig nach wenigen Tagen an der Oberfläche bildende Haut wurde in die Flüssigkeit untergetaucht, worauf sich neue Vegetation an der Oberfläche einstellte. Die mikroscopische Untersuchung ergab, dass sich in der Lösung von Zucker und Salmiak vorwiegend Aspergillus glaucus entwickelt hatte, in der andern

waren ausserdem Penicillium und Mucor Mucedo vorhanden. Nach 2½monatlichem Stehen bei Zimmertemperatur enthielt die aus Zucker und Salmiak bestehende Nährlösung im Liter 31 g Pilzmasse mit 5.4 g Trockensubstanz; die aus Zucker und Gelatine bestehende nach 3 Monaten nur 8 g Pilzmasse mit 1.4 g Trockensubstanz. Die im Mörser zerriebene und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschene Pilzmasse ergab nach dem Trocknen bei 110—115° bis zum constanten Gewicht folgende Zusammensetzung:

Pilze aus Gelatine und Zucker:

In Aether lösliche Materie	18.70
In Alkohol - -	6,87
Asche	4.89
Eiweiss	29.88
Cellulose	39.66
	100.00.

Pilze aus Salmiak und Zucker:

In Aether lösliche Materie	11.19
In Alkohol - -	3.36
Asche	0.73
Eiweiss	28.95
Cellulose	55.77
	100.00.

In den ätherischen und alkoholischen Auszügen machte sich die Anwesenheit von Lecithin wahrscheinlich. Die Natur einer in diesen Auszügen gefundenen krystallisirten Substanz bedarf noch der weiteren Untersuchung. Die Prüfung des nach der Extraction bleibenden Rückstandes ergab, dass die Schimmelpilze, welche nur unter für ihr Leben ungünstigen Verhältnissen — bei ungenügender Sauerstoffzufuhr — Fermentationen bewirken, kein Mykoprotein enthalten, eine für Fermentorganismen, wie Hefe und Spaltpilze, charakteristische und ihnen eigenthümliche Eiweisssubstanz.

Schotten.

Krystallinische Eiweisskörper aus verschiedenen Oelsamen vorläufige Mittheilung von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 481). Verfasser hat nach dem Verfahren von Grübler (*diese Brichte* XIV, 543) mittels Kochsalzlösung aus Hanf und Ricinussamen, Eiweiss extrahirt, welches er nach der Krystallform (reguläres System) für identisch mit dem von Grübler in Kürbissamen gefundenen hält. Das Eiweiss von Sesamsamen scheint ihm, obwohl auch octaëdrisch, nicht mit jenen identisch. Das Eiweiss aus Erdnuss, Sonnenblumen, Baumwollsamen, Haselnüssen und Früchten von Aleurites triloba und deren Pressrückständen hat er nicht im krystallisirten Zustand erhalten.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls von R. Sachsse (*Chem. Centralbl.* 1881, 236—240). Die Arbeit ist ein Nachtrag zu der in *diesen Berichten* XIV, 1117 erwähnten. Sie ist im Original nachzusehen, da sie einen Auszug nicht gestattet. Wyliel.

Analytische Chemie.

Beitrag zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen, nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten von Albert Cobenzl (*Monatsheft f. Chem.* 2, 259). Verfasser war bei der Analyse eines im Jahre 1879 bei Cista in Böhmen gefundenen den Eisenmeteoriten nicht unähnlichen Metallstückes, welches ausser etwas Silicaten, Eisen, Wolfram, Antimon und Arsen enthielt, genöthigt, eine Methode zur Trennung der vier Metalle selbst auszuarbeiten, da Angaben darüber fehlen. Die Trennung gelang in folgender Weise. Das fein gepulverte und gesiebte Material wurde mit concentrirter Salpetersäure unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure in einem Kölbchen bis zur völligen Aufschliessung (5—6 Tage) erwärmt, das Produkt auf dem Wasserbade zur Staubtrockene eingedampft, der Rückstand wiederholt mit ganz verdünnter Salpetersäure übergossen und wieder getrocknet und schliesslich in ganz verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsäure aufgenommen. Dabei bleibt ungelöst das Wolfram (als Trioxyd) nebst den nicht aufschliessbaren Silicaten und Kieselsäure, von denen das Wolfram durch Lösung in sehr verdünntem Ammoniak und Glühen der eingedampften Lösung geschieden wurde. Die Silicate wurden dann mit Kalium-Natriumcarbonat aufgeschlossen. Die Salpetersäurelösung wurde mit gelbem Schwefelammonium übersättigt, wodurch Eisen und Thonerde gefällt wurden, das Filtrat angesäuert, die Fällung, Arsen und Antimon, oxydirt und als pyroarsensaure Magnesia und als Antimondioxyd bestimmt und aus der Lösung endlich der Kalk gefällt. Die Analyse ergab im Mittel:

			Die Silicate enthielen:
Fe = 56.07	H_2O = 0.78	S = 0.053	SiO_2 = 41.2
Wo = 25.39	Al_2O_3 = 0.60	O = 0.28	Al_2O_3 = 26.8
Sb = 9.85	CaO = 0.37	Silicate = 1.55	Fe_2O_3 = 18.0
As = 5.08	C = 0.18	—	CaO = 14.0.

Dieser sogenannte Pseudometeorit ist höchst wahrscheinlich ein Hüttenprodukt.

Destillation von Flüssigkeitsgemengen von D. Mendelejeff (*Russ. chem. Ges.* 12, 182—189 *nach chem. Centralbl.* 1881, 18). Um Pinner.

eine continuirliche, fractionirte Destillation ermöglichen zu können, wird in ein auf gleichmässiger Temperatur erhaltenes Destillationsgefäss die zu destillirende Flüssigkeit mittelst eines Pulverisators eingespritzt, während das Phlegma ununterbrochen abgezogen wird. Dabei bleibt im Gegensatze zur gewöhnlichen fractionirten Destillation die Temperatur und die Zusammensetzung des Destillates und des Rückstandes stets gleich. Myllus.

Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron von Al. E. Haswell (*Dingl. Journ.* 240, 309—312). Die Titrirung der Eisenoxydsalze mit unterschweflichsaurem Natron bei Gegenwart von Kupfersulfat und von Rhodankalium als Indicator (nach Oudemans) hat Uebelstände, welche dem Practiker wohl bekannt sind. Dieselben lassen sich vermeiden, wenn man statt des Rhodankaliums als Indikator Salicylsäure (Natronsalz) anwendet und den geringen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron, welcher nach eingetretener Entfärbung vorhanden ist, mit Kaliumbichromat (statt Jodlösung) wegnimmt. Man hat natürlich darauf zu achten, dass die vorhandene Säuremenge nicht so gross ist um den Eintritt des Eisen-Salicylsäureviolet zu verhindern. Das Zurücktitriren mit Kaliumbichromat ist übrigens nur erforderlich, wenn ein hoher Grad von Genauigkeit verlangt wird. Myllus.

Ein neues Eudiometer von J. Riban (*Bull. soc. chim.* 35, 482 bis 486). Das vom Verfasser in Anwendung gebrachte Eudiometer unterscheidet sich von dem üblichen Bunsen'schen dadurch, dass die Funkendrähte nicht an gegenüberliegenden Stellen der Kuppe das Glas durchsetzen, und in das Innere hineinragen, sondern sie sind nebeneinander durch die Glaswandung geführt und schneiden mit der inneren Glasoberfläche ab: diese Disposition erscheint vortheilhafter als die erstere, weil beim Reinigen des Instrumentes und bei der Ueberfüllung des Gasinhaltes in Doyère's oder Ettling's Pipette keine Beschädigung der Drähte respective kein Zurückbleiben von Gas durch Adhäsion zwischen Glaswandung und Platindraht zu fürchten ist. — Zur Herstellung des neuen Instrumentes verfährt man am besten in folgender Weise: 2 feine Platindrähte, an dem einen Ende mit Knopf (oder Oese) versehen, werden derartig in ein Glasstück eingeschmolzen, dass die Knöpfe aus der Glasmasse noch herausragen und 5—8 mm von einander abstehen; die entgegengesetzte Seite des Glasstückes und somit der hervortretenden Spitzen der Platindräthe, welche hier 1—2 mm von einander abstehen, wird glatt geschliffen. Das so vorbereitete Glasstück wird nunmehr in den Gipfel der halbkugelförmigen, oder besser ovalen Kappe oder auch in den seitlichen oberen Theil des Eudiometerrohres eingeschmolzen, welches die Wandstärken 2.5—3 mm, den Durchmesser 15—18 mm, die Länge 200 bis 300 mm, den Hohlraum von 40—70 ccm aufweist. — Diese Eudio-

meter erweisen sich sehr widerstandsfähig bei der Verpuffung heftig detonirender Gasgemische, so konnte z. B. 1 Volumen Aethylen (Acetylen, Aethylwasserstoff) mit 4—5 Volumen Sauerstoff verbrannt werden, während sonst eine Verdünnung mit 20—30 Volumen Sauerstoff verlangt wird. — Um bei der Explosion den Stoss auf die Eudiometerwandungen abzuschwächen, verschliesst der Verfasser die Oeffnung des Instrumentes mit einem Kork- oder harten Gummipropfen, welcher von einem gläsernen Capillarrohr durchsetzt, an seinem unteren Ende etwas ausgehöhlt ist und im Moment der Entzündung gegen den Boden der Wanne gepresst wird. Gabriel.

Zur Jodbestimmung nach Reinige von G. Klemp (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 248). Bei der Jodbestimmung nach Reinige (*Fresenius quant. Anal.* 6 Aufl. Bd. I, 483) lässt sich die Unannehmlichkeit, dass das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat in der Flüssigkeit einige Zeit suspendirt bleibt, wodurch ein Ueberschuss von Kaliumpermanganat schwerer erkannt wird, leicht dadurch beseitigen, dass man eine wässrige Chlorzinklösung zusetzt. Das sich bildende basisch kohlensaure Zinkoxyd reisst das Mangansuperoxyd namentlich beim Erwärmen in wenigen Secunden völlig nieder. Es ist sehr darauf zu achten, dass kohlensaures Alkali stets in geringem Ueberschuss vorhanden sei. wth.

Zur Zuckertitrirung mit Fehling'scher Lösung von O. Arnold (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 231). Zur Prüfung der Richtigkeit einer Fehling'schen Lösung wird die Vollhard'sche Methode der Kupfertitrirung mit Rhodanammonium (*Annal. d. Chem.* 190, 1) nach folgendem Verfahren empfohlen: 10—20 g Fehling'scher Lösung werden mit etwa dem 5fachen Vol. Wasser verdünnt, dann wird tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zugesetzt bis die tiefblaue Färbung in eine hell-grünblaue übergeht, erhitzt bis zum Sieden, und nach Zusatz von schwefliger Säure mit Rhodanlösung nach Vollhard's Angabe titrirt. Auch bei Zuckerbestimmungen lässt sich, wenn der Endpunkt unsicher zu erkennen war, die Vollhard'sche Methode verwenden. Man verwendet dann entweder das Filtrat oder das ausgewaschene Kupferoxydul. Im letzteren Falle löst man in wenig Salpetersäure, neutralisirt bis eine Trübung entsteht, welche auf Zusatz von schwefliger Säure verschwindet, u. s. w. nach Vollhard's Angabe. wth.

Ueber die Bestimmung von basischer Schlacke und Oxyden im verarbeiteten Eisen von W. Bettel (*Chem. News* 43, 100). Der Verfasser empfiehlt gegenüber der Methode von Fresenius und Eggertz das folgende Verfahren: 5 g der Eisenspähne werden mit einer Lösung von 10 ccm Brom und 35 g Bromkalium in 150 ccm Wasser erwärmt, bis alles Eisen gelöst ist, filtrirt, und mit einer Lösung von schwefliger Säure, welche 5 pCt. Salzsäure enthält, aus-

gewaschen. Wenn das Filtrat frei von Eisen ist, wird mit siedendem Wasser, das ½pCt. Salzsäure enthält, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, in eine Platinschale gespült, zu einem kleinen Volum eingedampft, und die Kieselsäure mit einer heissen Lösung von Natriumcarbonat ausgezogen. Man filtrirt, wäscht gut aus, glüht und wägt.

Will man die Bromdämpfe vermeiden, so empfiehlt sich auch folgendes Verfahren: 5 g des fein zertheilten Eisens werden in 60 ccm Kupferchloridlösung (1 : 2), welche mit 100 ccm einer gesättigten Chlorkaliumlösung vermischt ist, gelöst. Wenn mit dem Glasstab keine Eisentheilchen mehr fühlbar sind, werden 50 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 20) zugegeben, gekocht und durch ein mit Salzsäure und Chlorkalium angefeuchtetes Filter filtrirt. Der Rückstand wird mit Chlorkalium, Salzsäure und zuletzt mit siedendem Wasser ausgewaschen, die Kieselsäure wie oben daraus abgeschieden, geglüht und gewogen.

Will.

Ueber Bestimmung des specifischen Gewichtes der Kartoffeln behufs Ermittelung ihres Gehaltes an Trockensubstanz und Stärkemehl von H. Fresenius (*Zeitschrift anal. Chemie* 20, 243). Zwischen dem specifischen Gewicht der Kartoffeln und ihrem Gehalt an Trockensubstanz und Stärkemehl bestehen bestimmte von Märker, Behrend und Morgen festgestellte Beziehungen. Die specifische Gewichtsbestimmung ist demnach ein, wenn auch nicht sehr genaues Mittel (bei Abweichungen um 0.5 pCt. manchmal bis zu 1—2 pCt. vom wirklichen Stärkegehalt), um den Stärkemehlgehalt der Kartoffeln zu finden. Für diese specifische Gewichtsbestimmung hat man 2 einfache Methoden: 1) die Methode von Balling-Fesca: Wägen der Kartoffeln in Wasser und in Luft, 2) die von Fresenius und Schulze: Einbringen der Kartoffeln in eine Kochsalzlösung, deren specifisches Gewicht dem der Kartoffel gleich gemacht und mit dem Araeometer bestimmt wird. Der Verfasser hat beide Methoden nebeneinander geprüft und gefunden, dass sie übereinstimmende Zahlen liefern.

Will.

Ueber die Nessler'sche Ammoniakreaktion von Th. Salzer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 225). Die Thatsache, dass saure kohlensaure Alkalien den Nachweis des Ammoniaks durch Nessler's Reagens verhindern, macht es nöthig bei der Prüfung von Brunnenwasser stets so zu verfahren, wie dies von Frankland u. a. zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks vorgeschrieben worden ist. Darnach werden 300 ccm Wasser mit 2 ccm Sodalösung (1 : 2) und 1 ccm Natronlauge gemischt, nach der Klärung 100 ccm abgegossen und 2 ccm Reagens zugesetzt. Bei Säuerlingen müssen 3—5 ccm Natronlauge verwandt werden. Bei Anwendung sehr geringer Mengen von Ammoniaksalz und Nessler'schem Reagens lässt sich durch Ausbleiben der gelben Färbung die Anwesenheit von freier oder halbgebundener

Kohlensäure neben neutralen kohlensauren Salzen nachweisen. Ausserdem hat der Verfasser dies Verhalten zum Nachweis und zur Bestimmung von Alkalihydrat neben kohlensaurem Alkali (Werthbestimmung von Aetzkali) verwerthet.

Will.

Bestimmung der Alkaloïde durch Kaliumquecksilberjodid von A. B. Prescott (*Americ. chem. Journ.* 1880, II, 294). Mayer hat zur volumetrischen Bestimmung der Alkaloïde ein Verfahren angegeben (*J. B.* 1863, 703), wonach dieselben mit einer $\frac{1}{10}$ Normallösung von Quecksilberkaliumjodid titrirt wurden, und hat die Menge des Alkaloïds, welche durch einen Cubikcentimeter seiner Lösung gefällt wurde, übereinstimmend gefunden mit dem ganzen oder dem halben oder $\frac{2}{3}$ des Aequivalents des betreffenden Alkaloïds. Es wurde jedoch nachher nachgewiesen, dass das Verhältniss zwischen Alkaloïd und Jodquecksilber im Niederschlag mit der Dauer der Einwirkung der Temperatur der Concentration der Lösung u. s. w. wechselt. In einigen Fällen stimmen die gewichtsanalytisch ermittelten Zahlen mit den volumetrisch ermittelten Aequivalenten nicht überein. Ferner entbehrt die Methode einer charakteristischen Endreaktion. Die vorgeschlagenen Reaktionen, sowie die Arbeiten, welche über diesen Gegenstand bekannt geworden sind, werden mitgetheilt und kritisirt. Wegen der Details muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Will.

Löthrohrreaktionen nach E. J. Chapman (*Berg- u. Hüttenm. Zeitschr.* 1881, 188—190). Ueber das Vorkommen von Phosphor im Eisendrath (an dessen Ausstrahlung von grünem Licht beim Verbrennen erkennbar), Erkennung von Spuren von Kupfer in Schwefelkiesen, von Antimon, über Verhalten der Silikate zu Phosphorsalz, Unterscheidung von Chrom und Mangan, Erkennung von Cadmium und Zink, Verhalten von Wismuthoxyd zu Soda, Erkennung von Carbonaten, Erkennung von Brom, Verhalten von Thallium werden Angaben gemacht von deren detaillirter Wiedergabe abgesehen werden kann, da sie nur für die Anhänger und Förderer der längst specialisirten hüttenmännischen Löthrohrkunst Interesse gewähren.

Mylius.

Molybdänsäure als Reagens auf Weingeist von K. Tumsky (*Chem. Centralbl.* 1881, 26 aus *Russ. chem. Gesellsch.* 12, 357—58). Die empfohlene Anwendung von Molybdänsäure in Schwefelsäure gelöst zur Nachweisung von Alkohol ist zu wiederrathen, da die Blaufärbung mit Alkohol nur eintritt, wenn derselbe concentrirt ist, dagegen auch durch viele andre Reduktionsmittel hervorgerufen wird.

Mylius.

265. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Dem in der vorigen Nummer der Berichte beschriebenen Apparat von Pechiney zur Bereitung von Ammoniaksoda reihen sich noch folgende beiden Patente an:

Alfred Rangod Pechiney in Salindres. Calcination von Natriumbicarbonat im Ammoniaksodaverfahren. (Engl. P. 2099 vom 24. Mai 1880.) Die Erfindung besteht wesentlich darin, das Bicarbonat mittelst Kohlensäuregas zu erhitzen, welches von einer vorhergehenden Operation herrührt und in einem besonderen Apparate erhitzt worden ist. Der Apparat besteht aus vier gemauerten Kammern, die von einer eisernen Hülle umgeben sind. Diese ruht so auf einem centralen Zapfen, dass der Apparat gedreht werden kann. Der Zapfen ist auf dem Kolben einer hydraulischen Presse befestigt, so dass das Ganze um einige Zoll gehoben werden kann. Im Boden jeder Kammer ist eine Oeffnung. In einer der vier normalen Stellungen des Apparats sind drei dieser Oeffnungen in Verbindung mit entsprechenden Canälen in dem Mauerwerk, die ihrerseits wieder mit den Gaszuleitungsröhren in Verbindung gesetzt werden können. Das erhitzte Kohlensäuregas kann nur unten in die erste Kammer *A* eintreten, geht von dem oberen Ende derselben in den entsprechenden Canal, der dasselbe unten in Kammer *B* einleitet u. s. w. Aus der dritten Kammer *C* und deren zugehörigem Canal passirt das Gas in eine Austrittsröhre und einen damit verbundenen Kühlapparat. Unterdessen wird die Kammer *D* entleert und wieder chargirt. Wenn der Inhalt von *A* genügend calcinirt ist, so wird der Apparat gehoben und ihm eine Viertelumdrehung ertheilt. Die Kammer *A* wird dadurch isolirt und der Gasstrom gelangt zuerst nach *B*. — Das Bicarbonat wird durch eine verschliessbare Oeffnung am oberen Ende der Kammern eingefüllt und fällt auf einen Rost. Durch seitliche Thüren wird der Inhalt hinausgeschafft. Da die Temperatur zu hoch ist, um Wasser als hydraulische Dichtung der Kammern anzuwenden, so wird dazu Paraffin oder eine leicht schmelzbare Legirung angewendet. — Nachdem das Wasser aus den austretenden Gasen in dem Kühlapparat abgeschieden ist, kommen diese in einen Sammelbehälter, von wo ein Theil derselben in den Ammoniaksodaapparat gepumpt wird, ein anderer Theil in einen Lufterhitzungsapparat und weiter zu der Calcination.

Alfred Rangod Pechiney in Salindres. Trennung von Flüssigkeiten und Niederschlägen. (Engl. P. 2100 vom 24. Mai 1880.) Der Apparat dient hauptsächlich zur Filtrirung des Natriumbicarbonats in dem Ammoniaksodaverfahren. Das Auspressen der

Flüssigkeit aus dem Niederschlage wird mittelst hydraulischen Druckes in Filtrircylindern bewirkt. Diese werden durch einen ringförmigen Kolben gehalten, beziehungsweise gehoben, während der nöthige Druck auf ihren Inhalt durch einen centralen cylindrischen Kolben ausgeübt wird. Beide Kolben werden durch besondere hydraulische Pressen bewegt. Die einzelnen Filtrircylinder sind so angeordnet, dass sie um einen Pfeiler gedreht werden können, damit sie ausgeschaltet, entleert und wieder gefüllt werden.

William Chadwick, Thomas Chadwick, James Chadwick in Manchester und Josiah Wickliffe Kynaston in St. Helens. (D. P. 14185 vom 31. August 1880. Zusatz-Patent zu No. 11137 vom 10. October 1879, vgl. diese Berichte XIII, Seite 2246 und 1894). Um das Eisen vollständig aus den Lösungen von schwefelsaurer Thonerde zu entfernen, kann dasselbe durch Zusatz von Ferrocyancalcium in Berliner Blau übergeführt werden. Dies setzt sich aber ausserordentlich langsam ab. Wenn man das vorhandene Arsen erst nach dem Zusatz des Ferrocyanids durch Schwefelwasserstoff fällt, so wird zwar das Berliner Blau mit dem Schwefelarsen vollständig niedergeschlagen, kann dann aber nicht weiter verwerthet werden. Die Erf. erreichen die vollständige Abscheidung nun auch durch Zusatz einer geringen Menge eines Metallsalzes, namentlich Zink- oder Kupfervitriol, zu der blauen Flüssigkeit. Diese Körper sollen nur physikalisch wirken, namentlich keine Zersetzung des Ferrocyanids herbeiführen. Aus dem Niederschlag kann durch Behandlung mit Kalk wiederum Ferrocyancalcium gewonnen werden. Kupfersulfat eignet sich am besten, weil die in der Lösung davon zurückgebliebenen Spuren bei der nachherigen Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Ausfällung des Arsens entfernt werden.

Friedrich Georg Sponnagel, in Firma van Baerle und Sponnagel in Berlin. Neuerungen im Verfahren zur Darstellung von Wasserglas. (D. P. 14182 vom 10. August 1880). Aus einer concentrirten wässrigen Lösung von Wasserglas wird dieses in einem hermetisch verschliessbaren, mit Rührwerk versehenen Gefässe mittelst Aether gefällt. Das Silicat wird nach dem Pressen und Trocknen pulverförmig oder in festen Blöcken versendet.

Wil. Conrad in Würzburg. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Sulfonsäuren, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären aromatischen Monamine gebildet werden. (D. P. 14014 vom 20. Januar 1880). Bei der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosodimethylanilin entsteht die Sulfosäure der reducirten Basis, welche bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid nach Lauth

(Ber. chem. Ges. 1876, 1035) einen blauen Farbstoff liefert. — Nach dem Verfahren des Erfinders werden 10kg Nitrosodimethylanilin in 50kg Spiritus gelöst. Die siedende Lösung wird allmälig mit 50kg einer wässerigen Lösung von Ammoniumsulfit (1,24 Vol.-Gew.) versetzt. Nach Beendigung der Reaktion und Abdestillation des Alkohols enthält die Lösung neben schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammoniak das Ammoniumsalz einer Sulfosäure, welche beim Erhitzen mit Mineralsäuren in schwefelwasserstofffreier Lösung in Schwefelsäure und Paramidodimethylanilin, in schwefelwasserstoffhaltiger in den blauen Farbstoff übergeht. Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes wird mit 80kg Salzsäure versetzt. Nachdem die schweflige Säure, von noch vorhandenem schwefligsaurem Ammoniak herrührend, entwichen ist, wird die stark saure Lösung mit Wasser verdünnt, etwa auf das siebenfache Volumen, und darauf wird unter Erwärmen in dieselbe Schwefelnatrium eingetragen (ca. 6kg), bis ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff am Geruch bemerklich wird. — In die erkaltete farblose, saure, schwefelwasserstoffhaltige Lösung lässt man zur Erzeugung des blauen Farbstoffs eine Auflösung von 26kg Eisenchlorid in 200 l Wasser einfliessen. Der Farbstoff bildet sich sofort. Aus der wässrigen Lösung wird derselbe als Chlorzinkverbindung abgeschieden.

Christ. Timmermann in Braunschweig und Rich. Graetzel in Hannover. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Eupittonsäure aus Holztheer. (D. P. 13787 vom 12. Novbr. 1880; Zusatz zum D. P. 9328 vom 31. Decbr. 1878; vgl. diese Berichte XIII, Seite 1150.) Der Theil des Holztheeröles, welcher schwerer ist als Wasser, wird mit 25 pCt. Alkali in Form einer 6- bis 10procentigen Lösung erwärmt. Nach Abheben der indifferenten Oele und Filtriren der alkalischen Lösung wird diese noch warm mit 25 pCt. (in Bezug auf die angewendete Lauge) Kochsalz versetzt. Es scheidet sich dann der Pyrogallussäure-Dimethyläther und Methylpyrogallussäure-Dimethyläther krystallinisch aus. Nach dem Auspressen wird der Niederschlag wieder in Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Die Masse wird dann auf Trockenhorden ausgebreitet, bei 30 bis 40° längere Zeit hindurch getrocknet und pulverisirt. Das Pulver wird in einer offenen Schale auf 160 bis 220° erhitzt, wobei durch ein Rührwerk reichlicher Luftzutritt bewirkt wird, bis die Masse blau geworden ist. Oder das Pulver kommt in eine Trommel, die in einem Feuerungsabzuge, wo eine Temperatur von 160 bis 220° herrscht, sich dreht. Die Rauchgase müssen durch die Drahtgitterböden der Trommel streichen. — Aus der blauen Masse wird dann das eupittonsaure Alkali durch Wasser gelöst. Aus der filtrirten Lösung wird die Eupittonsäure mittelst Salzsäure gefällt.

Durch wiederholtes Lösen, Aussalzen des Natronsalzes und Fällen wird dieselbe gereinigt.

A. Domeyer und J. Marzell in London. Darstellung von reinem künstlichen Alizarin. (Engl. P. 2784 vom 7. Juli 1880.) Die Schmelze der Anthrachinonsulfosäure wird mit Wasser behandelt und das Alkali mit schwefliger Säure neutralisirt. Nach der Trennung von dem gefällten Alizarin wird die Bisulfitlösung durch Kalk (oder Baryt oder Strontian) wieder kaustificirt. Die alkalische Lauge wird von dem schwefligsauren Kalk abgezogen und eingedampft. Bei einer Concentration von 36° B. setzt sich noch etwas Sulfit und Unreinigkeiten ab. Dann setzt man die Concentration fort. Durch Zersetzung des schwefligsauren Kalks mit Säuren wird wieder schweflige Säure dargestellt.

Emil Jacobsen in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd neben organischen Säurechloriden, Säure-Anhydriden etc. aus Benzotrichlorid bezw. Dichlorid vermittelst gewisser Metalle, Metalloxyde und Metallsalze. (D. P. 13128 vom 25. Mai 1880; Zusatz-Patent zu No. 11494 vom 7. December 1879, vgl. diese Berichte XIII, S. 2013.) In dem beschriebenen Verfahren können die dort angeführten Metallverbindungen durch Oxyde, Sulfide, Hydroxyde und beliebige andere Salze der dort genannten Metalle ersetzt werden. Wie die Alkohole der Fettreihe, so bilden sich auch die Alkohole der aromatischen Reihe zu dieser Reaction her.

Thomas Henry Gray in London. Neuerungen in der Behandlung von Oelen für die Zwecke der Lack und Firnissbereitung. (D. P. 12825 vom 10. Januar 1880). In mehrere mit Leinöl oder anderen trocknenden Oelen gefüllte Behälter wird Luft geleitet, welche, von einer Druckpumpe kommend, in einem Schlangenrohr erhitzt worden ist. Das Oel wird zunächst einige Stunden hindurch auf 120° erhitzt, dann einige Stunden hindurch auf 205°. Wenn die scharfen Dämpfe vollständig abgetrieben sind, so verdickt sich das Oel plötzlich und bildet eine helle gelatinöse Masse. Durch Dreiweghähne tritt die Luft entweder in den Behälter oder ins Freie.

E. Porion und L. Mehay in Wardrecques, Frankreich. Fabrikation von Alkohol. (Engl. P. 2736 vom 3. Juli 1880.) Die Verzuckerung der stärkemehlhaltigen Stoffe wird durch Salzsäure bewirkt. Bei diesem Verfahren war bisher der Futterwerth der Rückstände sehr herabgedrückt infolge des Gehalts der Salzsäure an Schwefelsäure und der Neutralisirung mittelst unreiner Soda. Die Salzsäure wird deshalb vor ihrer Anwendung mit Chlorbarium behandelt und nach ihrer Anwendung mit sulfatfreier Soda gesättigt. Die Würze soll eine beträchtliche Dichtigkeit besitzen und wird vor der Gährung mit etwas

Schwefelsäure versetzt, die im Destillationsrückstande bleiben oder durch Kalk entfernt werden kann. Die festen organischen Stoffe werden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt; aus dieser wird vorher oder nachher phosphorsaurer Kalk gefällt. Die aus der Filterpresse erhaltenen, von Chlorcalcium ausgewaschenen Kuchen bilden einen concentrirten Futterstoff. Wenn das Rohmaterial sehr ölreich war, so werden die getrockneten Kuchen gepulvert und in der Oelpresse ausgepresst.

Gustav Wassmus in Berlin. Verfahren der Spiritusfabrikation aus Kartoffeln unter Anwendung von Salzsäure und Eezeugung einer für das Vieh geniessbaren Schlempe. (D. P. 13637 vom 17. October 1880.) Die Maische wird in Hochdruck-Dämpfapparaten bereitet, welche einem Druck von drei Atmosphären widerstehen können. Die Kartoffeln werden erst gedämpft, bis kein Condensationswasser mehr abfliesst. Dann wird verdünnte Salzsäure zugelassen. Bei einem Stärkegehalt von 20 bis 24 pCt. kommt auf 100 kg Kartoffeln 1.1 bis 1.3 kg 20 procentige Salzsäure. Dann lässt man Dampf einströmen bis der Druck drei Atmosphären erreicht. Durch Probenehmen und Jodreaction überzeugt man sich von dem Ende der Verzuckerung. Die Salzsäure in der Maische wird dann mit Soda neutralisirt. Gährung derselben und Destillation bieten nichts besonderes. Die Maische findet auch zur Bereitung von Kunsthefe Verwendung.

Adolf Wünsche in Egeln. Darstellung von Essigsäure. (D. P. 13165 vom 11. Mai 1880.) Das Verfahren besteht darin, dass man Wasserdampf von beliebigem Gehalt an Essigsäure einen Colonnenapparat passiren lässt, an dessen Ende durch Condensation ein Rücklauf erzeugt wird. Der Dampf giebt dann seine Essigsäure fast vollständig an das Condensationsprodukt ab. Der mit dem Wasserdampf aus dem Apparate entweichende Theil der Essigsäure kann durch einen basischen Körper dem Dampfe vollends entzogen werden.

Carl Gustav Björkman in London. Explosivstoff. (Engl. P. 2483 vom 19. Juni 1880.) Glycerin wird mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an einem Kohlehydrat z. B. Glucose, gemischt und dann nitrirt. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit sauerstoffhaltigen und brennbaren Körpern gemischt, so dass ein Pulver entsteht. Als Beispiel wird angeführt: 60 Th. Nitrokörper, 18 Th. Braunstein, 10 Th. Ferrocyankalium, 2 Th. Schwefelantimon, 10 Th. Sägemehl oder Cokspulver. Der Explosivstoff soll nicht gefrieren und gefahrlos zu transportiren sein.

S. J. Mackie in London. Explosivstoff. (Engl. P. 4230 vom 18. Oktober 1880.) Trocknes Natriumnitrat wird mit vertheilter Schiessbaumwolle in einer Mühle zusammengemahlen. Die Masse wird in Formen gepresst. Bei Anfertigung der Patrone wird eine

geschlitzte Metallröhre darin angebracht, welche dazu dient, die Zündmasse später aufzunehmen.

John Pearson, James Whitestone und Rich. Russel Gubbins in London. Herstellung von Schmirgelscheiben. (D. P. 12924 vom 11. Mai 1880.) Es wird ein Bindemittel aus 77 Leim und 23 Tannin mit Methylalkohol bereitet. Mit dieser Masse werden 600 Th. Schmirgelpulver bei 105° C. gemengt und in Formen comprimirt.

Sam. Jaroslawski in Berlin. Apparat zur Wegschaffung übelriechender Dämpfe, welche beim Kochen thierischer Abfälle entstehen. (D. P. 13426 vom 29. Juli 1880.) Vom Kochgefäss aus geht ein Rohr, welches die Dämpfe ableitet. Dasselbe mündet wie ein Injector an einem Ende in eine Düse aus, welche von einer Hülse umgeben ist. Diese, welche an der Mündung eine Verengerung hat, steht mit einer Wasserleitung in Verbindung. Treten nun die Dämpfe mit hoher Spannung aus, so wird viel Wasser mitgerissen und die sofortige Condensation und Absorption der übelriechenden Dämpfe bewirkt. Bei geringerer Spannung derselben genügt für diese Wirkung der gewöhnliche hydrostatische Druck.

R. C. Anderson in London. Galvanische Batterie. (Engl. P. 4267 vom 20. Oktober 1880.) Dieselbe enthält Kohle- und Zinkelemente. Letztere tauchen in Chlormagnesiumlösung, erstere in Kalium-Chromchlorid.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juni 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 27. Juni 1881.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Friedrich Röder, Strassburg i./E.;
F. Petersen jr., Schweizerhalle bei Basel;
Bernhard Kempe, St. Petersburg;
Alexander Pöhl, Wilhelm Tobien, } St. Petersburg;
C. H. Mosebach, Leipzig;
Dr. E. R. Moritz, F. C. S., London;
Franz Hammerschmidt, Leipzig;
H. Masing, St. Petersburg;
G. Thoms, Riga;
A. S. Atkinson, London;
Dr. C. Baltzer, P. Senff, } Marburg;
Charles Wellington, Washington;
Bernhard Fr. Halford, B. Sc., London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Jakob Heckmann, Karl Klemm, Siegmund Metzger, } Univers.-Labor. Würzburg (durch J. Wislicenus und R. Friedrich);
Martin Herzberg, Berlin (durch S. Gabriel und W. Will);
Eduard Rennard, St. Petersburg (durch F. Beilstein und L. Jawein);

Karl Riemerschmied, München (durch Clemens Zimmermann und F. Emil Fischer;
Dr. A. Bornträger, Friedrichsfeld in Baden (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);
Fr. Schauff, Marburg, } (durch R. Zincke und
Apotheker Jung, Kirchhain, } H. Wichelhaus).

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

Mittheilungen.

266. E. Ramann: Die Passivität des Eisens.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ursache der Passivität des Eisens wird von den meisten Chemikern auf Abscheidung von unlöslichen Salzen oder auf Bildung von Eisenoxyden zurückgeführt; nur wenige nehmen eine specifische Veränderung des Eisens an. In neuester Zeit ist von L. Varenne eine Hypothese zur Erklärung der Passivität aufgestellt, nach welcher eine Schicht adhärirender salpetriger Säure den schützenden Ueberzug bildet.[1]) Dieselbe Hypothese wurde bereits vor funfzig Jahren von Mousson aufgestellt und in deutscher und französischer Sprache veröffentlicht[2]); die vollständige Haltlosigkeit der Hypothese wurde durch Schönbein und Beetz[3]) nachgewiesen, so dass eine neue Widerlegung mindestens überflüssig wäre.

Im Folgenden theile ich die Endresultate einer grösseren Reihe von Versuchen mit, welche ich über diesen Gegenstand anstellte.

Die Ursache der Passivität des Eisens ist stets ein Ueberzug von Eisenoxyduloxyd.

Derselbe kann auf verschiedene Weise entstehen:

1. Durch Erhitzen des Eisens bei Luftzutritt.
2. Durch Oxydation in Folge galvanischer Ströme.

Wird Eisen als positive Elektrode eines galvanischen Elementes in sauerstoffhaltigen, nicht reducirenden Flüssigkeiten benutzt, so wird es passiv.

---

[1]) Compt. rend. 79, p. 788.
[2]) Pogg. Ann. 39, p. 330; Bibl. univers. de Genève 1836.
[3]) Pogg. Ann. 89, 342; 67, 286 und 365.

Mässig verdünnte Salpetersäure macht Eisen, welches in Berührung mit stark elektronegativen Körpern (Gold, Platin, Kohle, passives Eisen) ist, passiv. Die Ursache ist stets die Bildung einer galvanischen Kette, es scheidet sich Sauerstoff am Eisen ab, welcher die Oxydation desselben veranlasst.

Die „Pulsationen“ werden bedingt durch galvanische Ströme im Eisen und sind durch Aufhebung der Passivität an einem Theile des Eisens entstanden. Das aktive und passive Eisen bildet eine galvanische Kette (Eisenoxyduloxyd ist stark elektronegativ) und wird dadurch die abwechselnde Oxydation und Reduktion erzeugt, deren Spiel als „Pulsationen“ bezeichnet wird. Die Nadeln eines eingeschalteten Galvanometers springt dem entsprechend bei jeder Pulsation um.

3. Durch chemische Umsetzungen.

Die von mir genauer untersuchten Flüssigkeiten, welche Eisen passiv machen, sind: Salpetersäure, ammoniakalische salpetersaure Silberlösung, Lösungen des salpetersauren Silbers, salpetersauren Ammons und der salpetersauren Oxyde, (Oxydul und Oxyd) des Eisens. Andere Flüssigkeiten, welche noch die Passivität des Eisens erzeugen können, sind die Lösungen der Nitrate von Aluminium, Nickel, Kobalt u. s. w.

Gepulvertes Eisen unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln mit concentrirter Salpetersäure, salpetersaurer Silberlösung und ammoniakalischer Silberlösung behandelt, im Kohlensäurestrome getrocknet, zeigt beim Glühen im Wasserstoffstrome einen nicht unerheblichen Sauerstoffgehalt. Kommt Eisen mit concentrirter Salpetersäure in Berührung, so findet vor Eintritt der Passivität stets eine chemische Einwirkung und Lösung von Eisen statt.

Die Einwirkung der verschiedenen Salze lassen sich auf folgende Umsetzungen zurückführen:

I. Ferrinitratlösung in Berührung mit metallischem Eisen giebt Ferronitrat

$$Fe_2(NO_3)_6 + Fe = 3Fe(NO_3)_2.$$

II. Die Lösung von Ferronitrat in Berührung mit metallischem Eisen giebt Eisenoxydoxydulhydrat und salpetersaures Ammon. Nahezu die Hälfte des verwendeten Stickstoffes ist in der rückständigen Flüssigkeit als Ammon vorhanden. Wendet man einen genügenden Ueberschuss von metallischem Eisen an, so kann man alles in der Lösung befindliche Eisen ausfällen. Das Eisenoxyduloxydhydrat zeigt Neigung sich an den Wänden der verwendeten Glasgefässe als spiegelnder Ueberzug abzusetzen. Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher, rascher bei höherer Temperatur.

Es lässt sich folgende Zersetzungsformel aufstellen (um die Formel zu vereinfachen ist das Hydratwasser ausgelassen):

$$4Fe(NO_3)_2 + 8H_2O + 11Fe = 4NH_4(NO_3) + 5Fe_3O_4.$$

III. Ammoniumnitritlösung mit metallischem Eisen giebt salpetersaures Eisenoxydul, während Ammoniak frei entweicht.

$$2NH_4(NO_2) + Fe = Fe(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H.$$

Der Wasserstoff tritt nicht frei auf, sondern wird zur Reduktion eines Theiles des salpetersauren Ammons verwendet. Die Reduktion ist zum Theil vollständig und der Stickstoff wird elementar abgeschieden. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, bei welcher dieselbe erfolgt, findet man die verschiedenen Reduktionsprodukte in der rückständigen Flüssigkeit. Von Interesse ist die dabei stattfindende Bildung von Nitrosylammonium. Unterbricht man die Einwirkung rechtzeitig und versetzt die rückständige Flüssigkeit mit Silberlösung, so scheidet sich ein gelbweisser Niederschlag ab, der den Silbergehalt des Nitrosylsilbers (AgNO) hat.

Die Reduktion des Ammoniumnitrats kann man durch folgende Formeln darstellen:

$$2H + NH_4(NO_3) = H_2O + NH_4(NO_2)$$
$$4H + NH_4(NO_3) = 2H_2O + NH_4(NO)$$
$$5H + NH_4(NO_3) = NH_3 + N + 3H_2O.$$

Alle diese Umsetzungen verlaufen meist gleichzeitig, es scheinen aber je nach der Menge der einzelnen Bestandtheile bestimmte Reaktionen vorwiegend einzutreten, so die Bildung von Ammoniak und Ferronitrat, wenn man Eisen auf Ammoniumnitrat, und von salpetersaurem Ammon, wenn man Eisen auf Ferronitrat einwirken lässt.

Als Ursache der Passivität hat sich immer eine Abscheidung von Eisenoxyduloxyd ergeben, es ist dies ein Körper, der schwer in concentrirter, leichter in verdünnter Salpetersäure löslich ist.

Aus diesen Beobachtungen erklären sich viele der Thatsachen, welche die Passivitätserscheinungen des Eisens so fremdartig machten. So z. B. die Thatsache, dass sich Eisen in Berührung mit Platin in mässig verdünnter Salpetersäure allmählig und namentlich ohne merkbare Gasentwicklung löst. Es ist dies eine Folge von zwei Processen, die neben einander verlaufen, indem Eisenoxydoxydul gebildet und gleichzeitig gelöst wird.

Die Passivitätserscheinungen des Nickels, Kobalts, vielleicht auch die des Aluminiums lassen sich voraussichtlich auf verwandte Umsetzungen zurückführen.

Lässt man pulverförmiges Kobalt auf Lösung von Kobaltnitrat einwirken, so scheidet sich ein dunkel gefärbter Niederschlag ab, beim Erwärmen entweichen grosse Mengen von Ammoniak, während der abgeschiedene Körper eine hellrothe Farbe annimmt.

Nickelnitratlösung mit metallischem Nickel zeigt weniger starke Einwirkung, es scheidet sich dabei ein gelbliches Pulver ab. Eisen wirkt jedoch energisch auf die Lösungen von Kobalt- und Nickelnitrat, die Umsetzungen scheinen sehr mannigfache zu sein.

Es ist die Absicht des Verfassers, die Einwirkung der Metalle auf salpetersaure Salze einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Die zu den vorstehenden Mittheilungen gehörenden Zahlenangaben und Analysen werden später ausführlich zur Veröffentlichung gelangen.

Eberswalde, Mai 1881.

267. E. Ramann: Zersetzbarkeit des Wassers durch metallisches Eisen.

(Eingegangen am 13. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Hall und Guibourt (Gmelin-Kraut III, 300) zeigten, dass Wasser bei wenig erhöhter Temperatur durch Eisen zersetzt wird. Benutzt man fein gepulvertes, durch Wasserstoff reducirtes Eisen, so findet die Zersetzung bei Siedetemperatur ziemlich rasch statt. Zehn Gramm Eisen gaben so in weniger als einer Stunde annähernd 12ccm Wasserstoffgas. Kocht man Eisen tagelang mit Wasser, so sind die Wände des benutzten Glasgefässes stark angegriffen. Zur Zeit war es noch nicht möglich die dabei auftretende Reaktion zu verfolgen und namentlich festzustellen, ob dem Angriff der Glaswandungen eine chemische oder nur eine, durch Bewegung der Eisentheilchen vermittelte mechanische Wirkung zu Grunde liegt.

Eisenamalgam.

Cailletet (Jahresb. 1857, 249) und Casamajor (Jahrb. 1876, 281) zeigten, das Eisen sich amalgamirt, wenn gleichzeitig Gelegenheit zur Bildung von nascirendem Wasserstoff gegeben ist. Um diese Reaktion zu zeigen, bringt man am besten pulverförmiges Eisen mit Natriumamalgam, welches von Wasser bedeckt ist, zusammen. Es findet eine sehr starke Wasserstoffentwicklung statt und das Eisen wird in erheblichen Mengen von dem Quecksilber aufgenommen. Erhitzt man dagegen trocknes Natriumamalgam mit Eisenpulver, so findet eine Einwirkung nicht statt. Das Natriumamalgam vermag dabei alle Oxyde des Eisens zu reduciren, selbst krystallisirtes Eisenoxyd wird merklich angegriffen.

Das gebildete Eisenamalgam zeigt alle von Joule angegebenen Eigenschaften (vergl. Gmelin-Kraut III, 888); es zersetzt sich beim

Stehen unter Abscheidung von pulverförmigem Eisen. Durch Erschütterungen, Umrühren wird die Abscheidung sehr beschleunigt. Presst man das überschüssige Quecksilber von dem Amalgam mit der Hand durch vorsichtiges Drücken ab, so bleibt eine krystallinische, metallglänzende Masse, deren Analyse einen Gehalt von 15.54 und 15.66 pCt Eisen ergab. Wendet man zu starken Druck an, so scheidet sich Eisen pulverförmig ab, und man findet daher einen höheren Eisengehalt; so ergaben zwei Proben 16.61 und 19.39 pCt. Eisen. Die ersteren Zahlen führen auf eine Zusammensetzung des krystallisirten Amalgams, welche der Formel Hg_3Fe_2 entsprechen würde (berechnet 15.75 pCt. Eisen). Joule hatte 14.74 pCt. Eisen gefunden, woraus sich die Formel Hg_2Fe(= 14 pCt. Fe) ableiten lässt.

Die Zersetzung des Eisenamalgams und die Abscheidung des Eisens erfolgt bei reichlichem Gehalt an Eisen zuerst rasch, verlangsamt sich aber allmählig so, dass eine völlige Zersetzung sehr geraume Zeit in Anspruch nimmt. Selbst nach einer Reihe von Tagen bestehen einige Theile des Amalgams noch aus krystallinischen Massen, so dass man bei der Analyse einen verschiedenen Eisengehalt findet, je nachdem man Mengen verwendet, die entweder durch Abgiessen oder durch Abheben mit einer Pipette erhalten sind.

268. R. Allert: Ueber Abkömmlinge des Metachlornitrobenzols und der Orthochlorbenzolsulfonsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLVI.]

(Eingegangen am 23. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann versuchte ich, von dem Metachlornitrobenzol ausgehend, zu einer Sulfonsäure zu gelangen, in welcher die Nitrogruppe zur Sulfongruppe in der Orthostellung steht, um aus derselben das Chloramidomercaptan darzustellen, von welchem ich, durch Einwirkung organischer Säuren oder von Säurechloriden auf dasselbe, analoge Basen zu finden hoffte, wie sie Hr. Prof. A. W. Hofmann[1]) aus dem salzsauren Orthoamidophenylmercaptan erhalten hat.

Wird Metachlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 44.4°, wie ich es käuflich erhalten habe, mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure ungefähr 4—5 Tage lang in einem Kolben auf dem Wasserbade oder bei 100° im geschlossenen Rohr erhitzt, so bildet sich die Metachlornitrobenzolmonosulfonsäure.

[1]) A. W. Hofmann, Diese Berichte XIII, 18.

Nach beendigter Reaktion erhält man beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung. Dieselbe wird mit Bleicarbonat (das Bariumsalz ist schwerlöslich) neutralisirt.

Das Bleisalz bildet weisse, in Wasser lösliche, nadelförmige Krystalle.

Das Bariumsalz bildet weisse, in Wasser schwerlösliche, nadelförmige Krystalle.

Aus dem Bleisalz erhielt ich durch Fällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats die freie Säure, eine gelbe harzige Masse, die nach wochenlangem Stehen an der Luft fest wurde, jedoch nicht in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen war.

Das Kaliumsalz $C_6H_3Cl(NO_2)SO_3K$ besteht aus weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das Salz wurde analysirt; die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
K	14.00	14.10 pCt.
Cl	12.36	12.88 -

Das bei 180° getrocknete und staubfein zerriebene Kaliumsalz wurde zur Ueberführung in das Chlorid mit Phosphorpentachlorid behandelt. Um die Einwirkung hervorzurufen, muss man die Mischung des Salzes mit dem Phosphorpentachlorid stark erhitzen; es erfolgt dann eine ziemlich heftige Reaction, wobei sich eine gelbe, breiige Masse bildet, die, in Wasser gegossen und gewaschen, das

Metachlornitrosulfobenzolchlorid

liefert, ein gelbes, streng riechendes Oel.

Dieses Chlorid wurde nun mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Lösung eingedampft. Das salzsaure Metachloramidophenylmercaptan bildet fleischfarbene Nadeln, welche im Dampfbade die Salzsäure abgaben. Das freie Mercaptan schmilzt bei 130° und kann auch aus der entzinnten Flüssigkeit nach dem Neutralisiren durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

Von dem unter der Luftpumpe getrockneten, salzsauren Salz wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	16.00	16.32 pCt.

Eine andere Portion wurde bei 100° bis zum constanten Gewicht erhitzt und von dem freien Mercaptan $C_6H_3Cl(NH_2)SH$ folgende Analysen erhalten.

	Gefunden	Berechnet
C	25.10	45.14 pCt.
H	3.95	3.76 -
Cl	22.03	22.25 -

Auf das salzsaure Salz liess ich nun die verschiedenen organischen Säuren und Säurechloride einwirken, erhielt jedoch nicht die ge-

wünschten Basen; das Mercaptan konnte also nicht das gewünschte sein, in welchem Amido- und Sulfhydratgruppe in der Orthostellung zu einander stehen.

Beim Digeriren des bei 44,4° schmelzenden Metachlornitrobenzols mit rauchender Schwefelsäure am aufrecht stehenden Kolben sublimirte in ganz geringen Mengen ein Körper in den Hals des Kolbens. Es waren lange weisse Nadeln die bei 139° schmolzen. Die qualitative Analyse, zwei übereinstimmende Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen und der Schmelzpunkt liessen den Körper als Tetrachlorbenzol erkennen, das als Verunreinigung im käuflichen Metachlornitrobenzol enthalten war.

Beim Eintragen von Metachlornitrobenzol in schwach siedende rauchende Schwefelsäure bildet sich die

Metachlornitrobenzoldisulfonsäure.

Sobald ich eine kleine Portion der Substanz in die siedende Schwefelsäure eingetragen hatte, war ich genöthigt den Kolben stark zu schütteln, weil sonst eine heftige Reaction eintrat und die Masse verkohlte. Nachdem sich nun das Metachlornitrobenzol vollständig umgesetzt hatte, wurde die dunkelrothe Lösung mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat abgesättigt. Das Bariumsalz der Disulfonsäure ist in Wasser absolut unlöslich. Das Bleisalz bildet in Wasser lösliche Blättchen; die daraus dargestellte freie Säure ist eine schwarze, harzige Masse, die nicht zu analysiren war.

Das Kaliumsalz $C_6 H_2 Cl (NO_2) (SO_3 K)_2$ bildet perlmutterglänzende Schuppen. Um dieses Salz von einem bei der Einwirkung siedender Schwefelsäure auf das Metachlornitrobenzol sich bildenden blutrothen Farbstoffe zu trennen, musste es fünf bis sechs Mal umkrystallisirt und mit Thierkohle digerirt werden.

Von dem Kaliumsalz wurden zwei Analysen gemacht; dieselben ergaben:

	Gefunden	Berechnet
K	19.68	19.82 pCt.
Cl	9.11	9.021 -

Das Kaliumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt; ich erhielt so das

Metachlornitrodisulfobenzolchlorid,

eine braune, harzige Masse.

Die Reduction wurde mit Zinn und Salzsäure ausgeführt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Das salzsaure Metachloramidophenyldimercaptan ist vielfach umkrystallisirt fleischfarben und bildet warzenförmige Krystalle.

Die Ausbeute ist eine sehr geringe und es ist anzunehmen, dass sich der grösste Theil des Chlorids beim Reduciren zersetzt.

Im Wasserbade verliert es Salzsäure und zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne einen bestimmten Schmelzpunkt erkennen zu lassen.

Das vom Zinnniederschlage abfiltrirte und neutralisirte Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und das daraus erhaltene freie Mercaptan, welchem die Formel

$$C_6 H_2 Cl (NH_2) (SH)_2$$

zukommt, analysirt. Es wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet
S	33.14	33.41 pCt.
Cl	18.44	18.53 -

Die geringe mir zu Gebote stehende Menge des reinen Salzes liess nur einen Versuch anstellen, ob der Körper sich in eine Methenylbase verwandeln liess, allein die Einwirkung von Ameisensäure auf das salzsaure Mercaptan lieferte nicht den erwünschten Erfolg.

Die Constitution des Mercaptans und der entsprechenden Sulfonsäure ist demnach voraussichtlich die folgende: es stehen darin die beiden Sulfhydrat- resp. Sulfongruppen zur Amidogruppe in Meta- und Parastellung, zum Chloratom in Ortho- und Metastellung.

Da es mir auf diesem Wege nicht gelang die Hofmann'schen Basen zu erhalten, so versuchte ich von der Chlorbenzolsulfonsäure ausgehend zu denselben zu kommen. Die Chlorbenzolsulfonsäure wurde von mir durch Eintragen von Chlorbenzol in rauchende Schwefelsäure dargestellt, und zwar erhielt ich, wie später aus dem gebildeten Chlorid zu ersehen ist, die Orthochlorbenzolsulfonsäure, welche Limpricht [1]) aus dem Orthochlorbenzolsulfonamid dargestellt hat. Das Kaliumsalz der erhaltenen Chlorbenzolsulfonsäure wurde nun mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt, welches aus weissen, stark riechenden, bei 28—29° schmelzenden Krystallen besteht, die Limpricht [1]) aus der Orthochlorbenzolsulfonsäure erhalten hat. Das Chlorid der Metachlorbenzolsulfonsäure ist nach Limpricht [2]) ölförmig und das Chlorid [3]) der Parachlorbenzolsulfonsäure ein bei 53° schmelzender Körper.

Das erhaltene Chlorid der Orthochlorbenzolsulfonsäure wurde nun, um es zu nitriren, mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Schwefel- und Salpetersäure digerirt und das Chlornitrosulfobenzolchlorid ein gelbes Oel, welches nicht mehr fest wurde, durch Ausfällen mit Wasser erhalten. Die Anwesenheit von Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

---

[1]) Limpricht, diese Berichte X, 320.
[2]) Limpricht, diese Berichte VIII, 1071.
[3]) Gosllch, Ann. Chem. 180, 106.

Das Chlorid wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, und das freie wie auch das

salzsaure Chloramidophenylmercaptan

auf dem gewöhnlichen Wege erhalten. Das freie Mercaptan

$$C_6 H_3 Cl(NH_2)SH$$

wurde analysirt, es wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	45.00	45.14 pCt.
H	3.77	3.76 -
S	19.62	20.062 -

Die Ausbeute an Mercaptan war eine sehr geringe; das salzsaure Salz krystallisirt in fleischfarbenen Nadeln, welche den Krystallen des salzsauren Metachloramidophenylmercaptans vollkommen gleich sind. Die Schmelzpunkte der freien Mercaptane sind fast gleich, denn das Chloramidophenylmercaptan schmilzt bei 129°, das Metachloramidophenylmercaptan bei 130°. Ihren Eigenschaften nach glaube ich die beiden Mercaptane für identisch halten zu können und wäre somit die Constitution derselben, wie auch die der entsprechenden Sulfonsäuren festgestellt. Die Sulfhydrat- resp. Sulfongruppe steht zur Amidogruppe in der Parastellung, zur Chlorgruppe in der Orthostellung.

Auch aus dem Chloramidophenylmercaptan konnte ich die gewünschten Basen nicht erhalten.

---

269. V. Merz und W. Weith: Ueber Amalgame.

(Eingegangen am 20. Juni.)

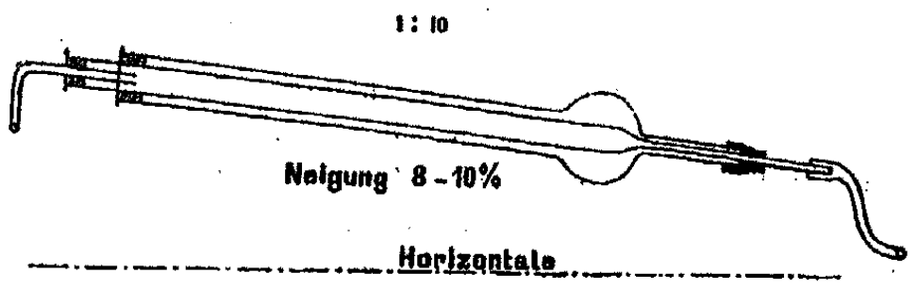
Es werden die Amalgame (Legirungen überhaupt) mitunter als isomorphe mechanische Mischungen angesehen, indessen wohl häufiger den wirklichen chemischen Verbindungen zugezählt.

Wie nicht zu übersehen ist, hat bald die eine bald die andere Anschauungsweise mehr für sich, je nach der speciell ins Auge gefassten Gruppe von Amalgamen. Besonders fällt auf, dass manche Amalgame (namentlich die Alkalimetallamalgame) unter starker Wärmeentwicklung entstehen, während die Verquickung in zahlreichen andern Fällen eine Wärmebindung, d. h. die charakteristische Erscheinung der Lösung oder blossen Verdünnung nach sich zieht.

Es war nun mit Bezug auf die Natur der Amalgame von Interesse festzustellen, ob sie beim regulirten Erhitzen ihr Quecksilber continuirlich oder aber fassbar abgestuft verlieren. Durch frühere

Mittheilung [1]) wird angedeutet, dass einige Amalgame auch bei höherer Temperatur sich halten, indessen weitere bezügliche Controllversuche machten eine durchgreifend wiederholte Untersuchung sehr wünschbar; sie ist von den HH. E. de Souza, F. Moß, namentlich jedoch von Hrn. J. Wójcik ausgeführt worden.

Das angewandte Verfahren harmonirte im Princip mit demjenigen bei der Untersuchung von krystallwasserhaltigen Körpern auf das bei verschiedenen Hitzgraden zurückgehaltene Wasser bezüglich wurde das betreffende Amalgam der Temperatur des siedenden Quecksilbers, Schwefels und mitunter auch Diphenylamins unterzogen. Wir liessen hierbei, nach etlichen Vorversuchen, durchweg einen Apparat anwenden, dessen Details inclusive Benutzung wohl leicht aus der nachfolgenden Zeichnung zu ersehen sind.



Der Apparat wird natürlich unter Senkung der Kugel, welche zur Aufnahme der Dampfbadsubstanz dient, schwach geneigt aufgestellt. Wo die innere Röhre das untere Ende des Kugelrohrs verlässt, war durch einen übergezogenen Kautschukschlauch oder auch durch Kitt, etwa Gyps, für flüssigkeitsdichten Verschluss gesorgt. Wird Schwefel genommen, so ist ein aparter Verschluss überflüssig, weil der Schwefel dicht an der erhitzten Kugel erstarrt. Das untersuchte Amalgam wurde in einem Porcellannachen in die innere Röhre gleiten gelassen, bis an ihren verjüngten Theil — lag also unmittelbar über der Dampfbadsubstanz im Kugelbehälter. Um die Amalgame vor der Luft zu schützen, wurde durch die innere Röhre, während der ganzen Operationszeit, im lebhaften Strome ein indifferentes Gas geleitet. Wie sich bald ergab, ist es zweckmässig, die erwähnte Röhre mit einer kleinen Woulf'schen Flasche zu verbinden, um so einen Vorhof an indifferentem Gas zu schaffen. Das entweichende Gas passirte schliesslich in einer Sicherheitsröhre als Sperrflüssigkeit gegen die Luft benutzte concentrirte Schwefelsäure. Dem allenfalls möglichen Zurückdiffundiren von Quecksilberdampf aus dem Amalgam wird durch einen an dessen Nachen gränzenden cylin-

[1]) Diese Berichte IX, 1050.

drischen kurzen aber dicken Glaskörper resp. durch örtliche Beschleunigung des Gasstromes vorgebeugt.

Dient als Dampfbadflüssigkeit Diphenylamin, so hat man es mitunter (ungefähr alle 5—6 Tage) zu erneuern und überdies vor der Luft zu schützen, was zweckmässig durch einen absperrenden langsamen Strom von Kohlendioxyd erreicht wird.

Die angewandten Amalgame enthielten im Durchschnitt 60 bis 80 pCt. Quecksilber. Ihr Erhitzen wurde, wenn immer möglich, so lange fortgesetzt, bis auch nach mehreren Stunden keine oder so gut wie keine Gewichtsabnahme zu erkennen war. Wie sich voraussehen lässt, wechselt der procentische Betrag an verjagtem Quecksilber für gleiche Zeiten ganz erheblich mit der Amalgammenge, dem Siedemodus (bezüglich dampfdurchspülten Röhrenlänge) sowie der Stromschnelle des benutzten Gases.

Wir schicken hier voraus, dass bestimmte chemische Verbindungen nicht mit Sicherheit zu eruiren waren und soll daher das Ergebniss der Untersuchung nur kurz mitgetheilt werden.

Die Amalgame selbst wurden nach bekannten Methoden, übrigens fast immer direkt eventuell unter Erhitzen dargestellt und in wechselnden Mengen, gewöhnlich zu mehreren Gramm, in den Versuch genommen.

Goldamalgam.

Dampfbad:

a) Schwefel. — Quecksilbergehalt des Goldamalgams nach 20 Stunden 1.07, 44 Stunden 0.40, 60 Stunden 0.33 pCt.

b) Quecksilber. — Gehalt an Quecksilber nach 24 Stunden 2.63, 75 Stunden 1.75, 114 Stunden 1.48, 134 Stunden 1.43 pCt.

c) Diphenylamin. — Quecksilber nach 24 Stunden 7.86, 48 Stunden 5.3, 75 Stunden 4.5 pCt.

Silberamalgam.

Dampfbad:

a) Schwefel. — 21 Std. 2.3 pCt. Quecksilber, 72 Std. 1.26, 100 Std. 1.24 pCt.

b) Quecksilber. — 24 Std. 6.45 pCt. Quecksilber, 50 Std. 3.89, 70 Std. 2.79, 95 Std. 2.37 pCt.

c) Diphenylamin. — 50 Std. 5.4, 78 Std. 4.4 pCt. Quecksilber.

Kupferamalgam.

Dampfbad:

a) Schwefel. — Nach 8 Std. reines Kupfer.

b) Quecksilber. — 24 Std. Idem.

c) Diphenylamin. — 22 Std. 0.66 pCt. Quecksilber.

Bleiamalgam.

Dampfbad:

a) Schwefel. — 7 Std. Kaum noch Spuren von Quecksilber, 12 Std. völlig reines Blei.

b) Quecksilber. — 15 Std. Reines Blei. (Quecksilber weder auf trocknem noch auf nassem Wege nachzuweisen.

c) Diphenylamin. — 70 Std. Kaum Spuren von Quecksilber.

Zinnamalgam.

Dampfbad:

a) Schwefel. — 6 Std. Reines Zinn.

b) Quecksilber. — 15 Std. Ebenso.

c) Diphenylamin. — 92 Std. Quecksilber kaum nachweisbar.

Wismuthamalgam.

Dampfbad:

a) Schwefel. — 6 Std. Reines Wismuth.

b) Quecksilber. — 19 Std. Idem.

c) Diphenylamin. — 45 Std. Idem.

Zinkamalgam.

Dampfbad:

a) Schwefel. — 10 bis 15 Std. Reines Zink.

b) Quecksilber. — 60 Std. Blos Spuren von Quecksilber.

c) Diphenylamin. — 45 Std. Gegen 2 pCt. Quecksilber.

Cadmiumamalgam.

Wie im Schwefel- so hinterblieb schliesslich auch im Quecksilberdampfbade durchaus reines Cadmium. Das im Diphenylaminbade rückständige Metall enthielt nach 75 Std. nur 0.35 pCt. Quecksilber, nach 100 Std. war es ganz rein. Im Luftbade bei 250—270° wurden nach 75 Std. noch 3,5 pCt. Quecksilber gefunden.

Es sei hier erwähnt, dass das Cadmium bei der Temperatur des siedenden Schwefels und im Wasserstoffstrom nicht unerheblich verdampft. Derart erfuhren 5.546 g Metall in sechs Stunden eine Gewichtsabnahme gleich 0.6911 g; andere Male war der Verlust noch grösser. Im Quecksilberdampfbade ist das Cadmium nahezu unflüchtig. 4.0978 g verloren in je 6 Std. an Gewicht nur 0.0007, dann 0.0006 g. Auch im Siedekölbchen mit überschüssigem Quecksilber verdampfen kaum mehr als Spuren von Cadmium (Nitratwandlung; Ausglühen; zurück sehr geringe Mengen von Cadmiumoxyd).

Das Zink verändert sein Gewicht selbst im Schwefeldampfbade (Wasserstoffstrom) so gut wie nicht. Ursprüngliche 4.0899 g wogen nach zehnstündigem Erhitzen noch 4.0895 g.

Amalgame des Natriums und Kaliums.

Diese Amalgame wurden, um aller Oxydation vorzubeugen, unter warmem Toluol oder geschmolzenem Paraffin dargestellt durch Einführen der genannten Alkalimetalle in Quecksilber. Das Kalium reagirte erst bei einer etwas höheren Temperatur, aber auch ruhiger und langsamer wie das Natrium.

Wegen der leichten Veränderlichkeit der Alkalimetallamalgame darf man die gleiche Probe nur einmal erhitzen und ist sie dann sofort zu analysiren. Die Versuche werden dadurch natürlich mühsam und schleppend.

Wir haben das Erhitzen der Amalgame für gewöhnlich in einem Strom von sorgfältig gereinigtem Wasserstoff, indessen andere Male auch in einem Strom von solchem Stickstoff vornehmen lassen, um nämlich zu erfahren, ob nicht eine Legirung von Wasserstoff und Alkalimetall, wenn schon nur vorübergehend, entstehe, und so das Resultat alterire. Ueberdies wurde in mehreren Fällen, um allenfalls im Amalgam vorhandenen Wasserstoff zu finden, nicht blos das Alkalimetall bestimmt, sondern auch der durch das Amalgam entwickelte Wasserstoff [1]) gemessen. Es war aber, wenigstens angenähert, nur die dem Alkalimetall äquivalente Menge.

Wir lassen gedrängt die Resultate folgen, wie sie beim Erhitzen des Natrium- und Kaliumamalgams im Schwefel- und Quecksilberdampfbad sich ergaben.

Natriumamalgam.

Schwefeldampfbad. a) Wasserstoffstrom. Einige Versuche schienen darzuthun, dass das Quecksilber im Amalgam nicht unter 76—75 pCt. heruntergehe resp. die Verbindung Na_2Hg entstehe. Doch war diese Annahme, als man das Erhitzen genügend lang fortsetzte, nicht mehr zu halten, wie namentlich die folgende von Hrn. J. Wójcik ausgeführte Versuchsreihe zeigt.

Ausgangsmaterial 4.01 pCt. Natrium.

Erhitzen Stunden	Natrium	Quecksilber
2	12.1	87.7
5.5	19,0	80.2
7	20.5	79.2
9	20.8	79.2
10	22.1	77.3
12.5	23.1	76.9
15	29.4	68.9
18	32.3	67.2
25	34.2	64.6.

[1]) Das Amalgam kam in einer am einen Ende geschlossenen, dabei nahezu gefüllten kleinen Röhre unter ein über Wasser stehendes Eudiometer, was leicht

Der Natriumgehalt einiger Amalgame wurde a) austitrirt, zu dem b) aus dem Volumen des entwickelten Wasserstoffs abgeleitet und zwar mit a) approximativ conform befunden, nämlich:

a) 5.2 19.0 20.8 31.7
b) 5.0 19.1 21.7 30.2,

b) Stickstoffstrom [1]). Auch hier waren Amalgame von constanter Zusammensetzung nicht zu erlangen. Uebrigens mussten die Versuche, wegen nicht ausreichender Gasbehälter, früher unterbrochen werden als diejenigen mit dem nach Bedarf entwickelten Wasserstoff.

Ausgangsmaterial 4.28 pCt. Natrium.

Erhitzen Stunden	Natrium	Quecksilber
1	7.4	92
4.5	11.1	—
10.5	17.4	82.4
14	19.3	80.5

Quecksilberdampfbad.

Aehnlich wie im Dampf des Schwefels verhält sich das Natriumamalgam auch im Quecksilberdampf.

a) Wasserstoffstrom.

Ausgangsmaterial 5.44 pCt. Natrium.

Erhitzen Stunden	Natrium	Quecksilber
5	10.5	89.0
10	13.9	85.7
34	21.5	—

Der Natriumgehalt des hochprocentigen Amalgams wurde aus dem von ihm entwickelten Wasserstoff zu 20.65 pCt. befunden.

b) Stickstoffstrom.

Ursprüngliches Amalgam 3.07 pCt. Natrium.

Erhitzen Stunden	Natrium	Quecksilber
1	4.8	94.5
2	5.0	94.6
7	6.8	92.5.

ohne Verlust auszuführen war. Die Reaktion wurde zunächst dem Wasser überlassen, später durch zugefügte verdünnte Schwefelsäure, sowie Erwärmen complet gemacht; alles Weitere entsprach den Modalitäten bei der Stickstoffbestimmung aus dem Volumen.

[1]) Der Stickstoff war aus der Luft abgeschieden worden und wurde vor dem Eintritt in das Amalgamrohr noch einmal über glühendes Kupfer geleitet, welches indessen durchaus blank blieb.

Kaliumamalgam.

Auch hier waren constante Verhältnisse nicht zu finden; übrigens wird dieses Amalgam zweifellos rascher zersetzt wie dasjenige des Natriums.

An Kalium reiches Amalgam entzündet sich häufig beim blossen Abplatten oder Schneiden und mitunter schon beim Zusammenkommen mit Wasser. Daher ist die Zersetzung bezüglich Analyse solcher Amalgame zweckmässig, unter Anwendung zunächst von Weingeist und erst später von Wasser sowie Säure, auszuführen.

Schwefeldampfbad: a) Wasserstoffstrom. Wegen raschen Schwindens der Amalgame konnte das Erhitzen nur wenige Stunden lang unterhalten werden.

Ausgangsmaterial 2.83 pCt. Kalium.

Erhitzen Stunden	Kalium	Quecksilber
0.5	17.1	82.7
1.0	19.1	80.6
1.5	22.7	—
2.5	29.8	69.1,

b) Stickstoffstrom. Amalgam wie oben.

Erhitzen Stunden	Kalium	Quecksilber
1	11.8	87.5
2	18.4	80.9
3	26.8	73.3.

Quecksilberbad: a) Wasserstoffstrom. Ausgangsmaterial 2.05 pCt. Kalium.

Erhitzen Stunden	Kalium	Quecksilber
5	6.7	92.9
10	8.9	90.4
15	11.7	88.1

Kaliumgehalt des ersten sowie des letzten Amalgams, gemäss der von ihnen entwickelten Wasserstoffmenge, gleich 6.4 und 11.5 pCt.

b) Stickstoffstrom. Ausgangsmaterial wie bei a.

Erhitzen Stunden	Kalium	Quecksilber
2	3.8	95.4
5	5.6	—
10	8.2	90.9

Es ist nicht zu übersehen, dass die Amalgame des Natriums und des Kaliums im Wasserstoffstrom, zumal bei der Temperatur des siedenden Schwefels, rascher Quecksilber verlieren wie im Stickstoff-

strom. Wahrscheinlich entstehen, zwar nur vorübergehend, Legirungen der Alkalimetalle mit dem Wasserstoff.

Die an Alkalimetall relativ armen Amalgame sind bekanntlich harte, spröde Körper, im Gegensatz dazu haben die hochprocentigen Amalgame eine wachsähnliche Beschaffenheit; sie lassen sich leicht schneiden und abplatten. Auch entspricht der Schmelzpunkt der Amalgame keineswegs ihrem Gehalt am Alkalimetall.

Um einen Schmelzpunkt zu finden, wurde das resp. Amalgam (halberbsen- bis erbsengrosse Stücke) in einem vertikalen beiderseitig offenen Röhrchen auf einer Strictur ruhend und von Paraffin umspült, bis zum Abtropfen erhitzt. Daneben war die Thermometerkugel.

Das probirte Amalgam muss, weil selbst feine Oxydhäutchen sein Abtropfen verzögern evtl. verhindern, möglichst blank sein; auch ist zeitweises Stochern mit einem dünnen Glasstäbchen rathsam.

Uebrigens schmelzen fast alle Amalgame nur sehr verzögert und trat förmliche Saigerung ein. Die Amalgambreccien verlieren ihren scharfen Rand, stossen flüssige Theile aus; sie tropfen ab, (vorsichtig zu stochern) und hinterlassen feste oft harte Substanz, welche in der Regel erst bei erklecklich höherer Temperatur flüssig wird. Auch die Art des Erhitzens, ob gemach oder aber brüsk, kann auf die Saigerungs- inclusive Schmelzungsverhältnisse influiren, weshalb die nachfolgende Zusammenstellung keineswegs unvariable Werthe, sondern nur im Ganzen und Grossen geltende Befunde mittheilen soll.

Natriumamalgame.

Natrium	Schmelzpunkt	Natrium	Schmelzpunkt
3.0 pCt.	152—160°	15.5 pCt.	175—180°
4.7 -	305—315°	24.8 -	160—180°
9.3 -	276—299°	29.2 -	175—180°
12.7 -	190—209°	34.0 -	168—175°
14.0 -	170—190°	37.9 -	152—159°

Kaliumamalgame.

Kalium	Schmelzpunkt	Kalium	Schmelzpunkt
2.7 pCt.	gegen 75°	9.8 pCt.	240—245°
3.0 -	85—95°	18.2 -	175—185°
3.7 -	160—170°	24.6 -	155—170°
4.7 -	175—184°	26.0 -	153—160°
6.5 -	198—206°	29.8 -	147—152°

Es muss hier überraschen wie der Schmelzgrad der Amalgame mit ihrem Gehalt an Alkalimetall zuerst sehr rasch wächst, später jedoch umspringt und dann mehr und mehr fällt.

Auch ist dieser Wechsel leicht zu zeigen.

Wird Quecksilber unter Paraffin auf 250° erhitzt, dann Natrium[1]) zugefügt, so erstarrt bei 4—5 pCt. die ganze Masse, aber durch einige Procent Natrium mehr schmilzt sie vollständig.

Aehnliche Verhältnisse bieten auch das Kalium und das Quecksilber. Ihr Reactionsprodukt war bei 200—210° nach Einführung von circa 9 pCt. Kalium vollständig compact und hart, kam jedoch auf weitere 6 pCt. hin wieder ganz in Fluss.

Wird übrigens das wieder geschmolzene, nun hochprocentige, ob Kalium-, ob Natriumamalgam, mit Quecksilber (Menge leicht zu ersehen) von derselben Temperatur versetzt, so erstarrt unter bedeutender Temperaturerhöhung bald die ganze Masse event. um einen Glasstab (zweckmässig am unteren Ende etwas abgeplattet) herum, welcher nun festhält, so dass sie an demselben als förmlicher Regulus aus dem Paraffin sich emporheben und so vorweisen lässt.

Eine Uebersicht der geschilderten Resultate zeigt für eine Reihe von Amalgamen, dass sie auch beim mässigen Erhitzen bestimmte Verbindungen nicht liefern.

Die Amalgame des Goldes, Silbers, Kupfers, Wismuths, Bleis, Zinns, Zinks und Cadmiums verlieren ihr Quecksilber ganz oder doch bis an geringe Mengen schon bei oder noch unter der Siedetemperatur des Quecksilbers. Wo kleine Quecksilberresidua geblieben waren, ist die Ursache wohl mehr einer mechanischen Absperrung denn chemischer Wirkung zuzuschreiben. Anderseits bildet die leichte Zersetzbarkeit der Amalgame noch offenbar keinen Beweis, dass chemische Verbindungen in ihnen nicht vorliegen.

Beachtet man übrigens die grosse Veränderlichkeit der Amalgame zusammen mit der Angabe, dass beim Abpressen der sog. Quecksilberlösungen von Metallen nicht diese selbst, sondern bestimmte Quecksilberverbindungen zurückbleiben, so hat wohl am meisten für sich zu supponiren, dass wenigstens sehr viele Amalgame zwar nur moleculare Verbindungen, aber nach festen Verhältnissen sein mögen.

Am stärksten prononcirt ist der Chemismus für die Amalgame des Kaliums und Natriums. Sie verlieren ihr Quecksilber sogar bei der Siedetemperatur des Schwefels sowie in einem Gasstrome, das sind Umstände, wo blosse Gemenge sehr rasch entmengt sein sollten, doch nur äusserst langsam. Auch sprechen für das Vorhandensein wirklicher chemischer Verbindungen die überraschenden Schmelzpunktsverhältnisse.

Wahrscheinlich bestehen diese Amalgame wie bei relativ niedriger (Saigerungsvorgänge) so auch bei höherer Temperatur aus ver-

---

[1]) Anfangs stürmische später nur mässige Reaction, wonach der Zusatz an Alkalimetall zu reguliren ist.

schiedenen Verbindungen, indessen keine von ihnen hat dauerhaften Bestand und waren daher wiederkehrende feste Zusammensetzungsverhältnisse nicht zu finden.

Alkalimetallamalgame von fester Zusammensetzung werden wahrscheinlich durch Aussaigern grösserer Amalgamquanta zu erlangen sein, auch vielleicht durch Erhitzen, wenn erheblich unterhalb der Siedetemperatur des Quecksilbers operirt wird.

Wir beabsichtigen darüber gelegentlich einige Versuche ausführen zu lassen, ohne sie aber in Vorbehalt nehmen zu wollen.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1881.

---

270. Rud. Andreasch: Synthese der methylirten Parabansäure, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans.

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

[Auszug aus einer der k. Akademie d. Wissenschaften in Wien am 31. März 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1868 wies Prof. R. Maly [1]) nach, dass sich der Allylsulfoharnstoff oder das Thiosinamin mit Cyangas zu verbinden im Stande sei, und stellte auf diesem synthetischen Wege eine Reihe von meist prachtvoll krystallisirenden Verbindungen dar, die man in Folge ihres Verhaltens als substituirte Thioparabansäuren oder Oxalylsulfoharnstoffe betrachten muss.

Nachdem es wahrscheinlich war, dass nicht allein die Allyl enthaltenden Sulfoharnstoffe, sondern überhaupt alle einfach oder symmetrisch-zweifach substituirten Thioharnstoffe das gleiche Verhalten gegenüber dem Cyan zeigen würden, so wurde der Versuch auch in der Methylreihe gemacht, da gerade die methylirten Parabansäuren insofern erhöhtes Interesse beanspruchen, als sie durch Oxydation von Caffeïn und Theobromin [2]) erhalten werden.

Einwirkung von Cyan auf Methylthioharnstoff; Bildung von Methylthioparabansäure.

In die alkoholische Lösung von aus Methylsenföl und Ammoniak dargestelltem Methylthioharnstoff (Schmelzpunkt 118° C.) wurde anhaltend Cyangas geleitet, welches sehr rasch unter Dunkelfärbung absorbirt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 66, 129 und 73, 180.

[2]) Maly und Hinteregger, Monatshefte für Chemie II, 87. Diese Berichte XIV, 728.

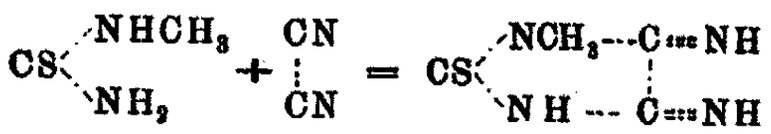
Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte hatten sich grünliche Krystallschuppen abgesetzt, die jedenfalls das gewünschte Cyanid darstellten. Da das Ausgangsmaterial schwierig zu beschaffen war und die Reindarstellung des Cyanides überhaupt nicht im Zwecke der Arbeit lag, so wurde darauf verzichtet und die ganze Flüssigkeit sofort mit concentrirter Salzsäure versetzt und am Wasserbade verdampft. Der braune, krystallinische Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die goldgelb gefärbten Aetherauszüge hinterliessen einen gelben Krystallkuchen, den man aus Wasser mehrmals umkrystallisirte. Beim langsamen Verdunsten unter der Pumpe wurden centimeterlange und etwa millimeterbreite, ungemein dünne Blättchen von hochgelber Farbe erhalten, die meist zu concentrischen Büscheln angeordnet waren.

Der vorliegende Körper musste, falls die Reaktion im erwünschten Sinne verlaufen, die **Methylthioparabansäure** oder den **Methyloxalylthioharnstoff** darstellen.

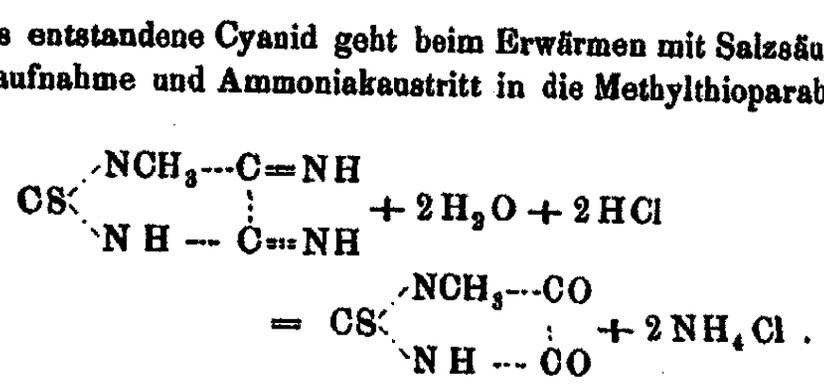
Die Stickstoff- und Schwefelbestimmungen lieferten in der That für die Formel $C_4H_4N_2SO_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
S	22.22	22.53 pCt.
N	19.44	19.23 „

Es vollzieht sich also die Einwirkung des Cyans auf Methylsulfoharnstoff nach folgendem Schema:



Das entstandene Cyanid geht beim Erwärmen mit Salzsäure unter Wasseraufnahme und Ammoniakaustritt in die Methylthioparabansäure über:



Das Ammoniak liess sich in der ausgeschüttelten Flüssigkeit in reichlicher Menge nachweisen.

Die **Methylthioparabansäure** ist in Wasser mit saurer Reaktion löslich, auch von Weingeist und Aether wird sie leicht aufgenommen; im Glasröhrchen erhitzt, sublimirt sie zum grössten Theile unzersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 105° C.

Einwirkung von Silbernitrat auf die Methylthioparabansäure. Bildung von Methylparabansäure.

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Körpers mit Silbernitrat, so fällt ein schwach gelblicher, flockiger Niederschlag — vermuthlich eine Silberverbindung —, der aber schon nach einigem Stehen, schneller noch beim Erwärmen am Wasserbade missfarbig wird und endlich in schwarzes Schwefelsilber übergeht. Schüttelt man das eingeengte Filtrat wiederholt mit Aether aus, so erhält man einen krystallinischen Aetherrückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kurze, farblose Säulchen darstellt, die meist sternförmig angeordnet sind und ganz den Habitus der aus Theobromin erhaltenen Methylparabansäure [1]) zeigen, mit der sie identisch sind.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_4H_4N_2O_3$		Gefunden I.	II.	III.	
C_4	48	37.50	37.28	—	—	pCt.
H_4	4	3.12	3.21	3.41 [2])	—	-
N_2	28	21.87	—	—	21.45	-
O_3	48	37.50	—	—	—	-
	128	100.00				

Der Schmelzpunkt stimmte mit dem eines aus Theobromin dargestellten Präparates überein; er lag bei 149° C.

Die Entschwefelung der Methylthioparabansäure verläuft also nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases}NCH_3\cdots CO\\ \vdots\\ NH\cdots CO\end{cases} + 2\,AgNO_3 + H_2O$$

$$= CO\begin{cases}NCH_3\cdots CO\\ \vdots\\ NH\cdots CO\end{cases} + 2\,HNO_3 + Ag_2S$$

und ist dabei die Ausbeute an Methylparabansäure eine nahezu quantitative.

Einwirkung von Cyan auf Dimethylthioharnstoff. Bildung von Dimethylthioparabansäure.

Den Dimethylsulfoharnstoff erhielt ich durch Zusammenbringen von Methylsenföl mit alkoholischer Methylaminlösung; die Vereinigung findet unter Erwärmung statt und der gebildete Harnstoff bleibt nach dem Verdampfen am Wasserbade als dicker, farbloser Syrup zurück, der auch nach mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe nicht erstarrt.

---

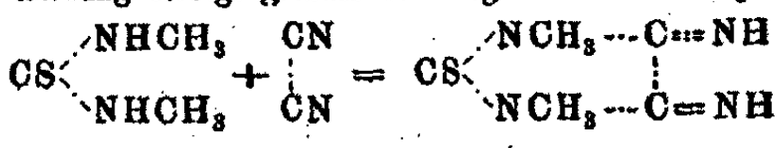
[1]) Maly und Hinteregger, l. c.
[2]) Die Kohlenstoffbestimmung verunglückte.

Die alkoholische Lösung wurde wie oben mit Cyan behandelt und das Reaktionsprodukt nach längerem Stehen mit concentrirter Salzsäure durch einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die eingeengte Flüssigkeit zu einem dicken Brei hübscher, bronzefarbener Schuppen, der mit etwas Wasser vermischt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Kolbeninhalt fast ganz zu einem gelben Krystallkuchen, der durch Abpressen von der Mutterlauge befreit und nochmals aus siedendem Aether umkrystallisirt wird. Beim langsamen Erkalten der gelb gefärbten Lösung scheidet sich der Körper in sechsseitigen Täfelchen von der Farbe des neutralen Kaliumchromates aus.

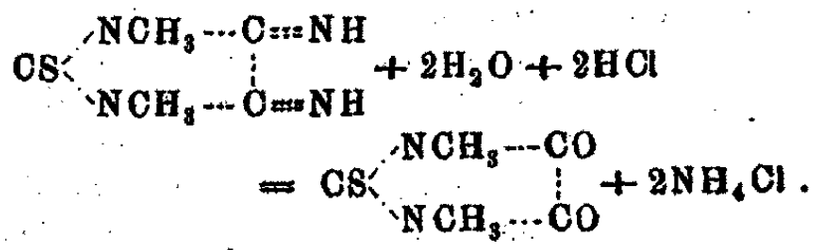
Die Analyse zeigte, dass der gesuchte Körper, die Dimethylthioparabansäure oder das Thiocholestrophan, vorlag.

	Berechnet für $C_5H_6N_2SO_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_5	60	37.98	—	—	38.31	— pCt.
H_6	6	3.80	—	—	4.20	— "
N_2	28	17.72	17.49	—	—	17.76 "
S	32	20.25	—	20.12	—	— "
O_2	32	20.25	—	—	—	— "
	158	100.00				

Die Bildung erfolgt gemäss den folgenden Gleichungen:



und



Das Thiocholestrophan ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem mit neutraler Reaktion löslich; Weingeist und Aether nehmen es sehr leicht mit goldgelber Farbe auf. Aus der wässrigen Lösung wurde es einige Male in grossen, äusserst dünnen, dem Cholestrophan bis auf die Farbe vollständig ähnlichen Tafeln erhalten; aus Aether krystallisirt es in dünnen, monoklinen Täfelchen von meist sechseitigem Umriss[1]). Es schmilzt bei 112.5° C. und sublimirt fast unzersetzt, wobei es sich zunächst in Form öliger Tropfen ansetzt, die aber alsbald zu feinen Nadeln erstarren. Durch Alkalien wird

[1]) Die nähere krystallographische Beschreibung von Herrn Prof. J. Rumpf ist im Originale nachzusehen.

der Körper quantitativ in Oxalsäure und Dimethylharnstoff gespalten, wie durch Titrirung nachgewiesen wurde.

Erhitzt man die Dimethylthioparabansäure mit in Wasser aufgeschlemmtem, kohlensauren Baryt, so liesse sich, falls der Prozess analog der von Maly und Hinteregger[1]) für das Cholestrophan aufgefundenen Gleichung abliefe, eine Spaltung in Dimethyloxamid und Kohlenoxysulfid erwarten:

$$\begin{matrix}CONCH_3\\ \vdots\\ CONCH_3\end{matrix}\!\!>\!\boxed{CS+O}\!H_2 = \begin{matrix}CONHCH_3\\ \vdots\\ CONHCH_3\end{matrix} + CSO.$$

Unter den entwichenen Gasen konnten wohl Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, nicht aber Kohlenoxysulfid mit Sicherheit nachgewiesen werden, dagegen hinterliess das Filtrat nach dem Eindampfen Krystalle von Dimethyloxamid, die durch ihr Verhalten leicht als solches zu erkennen waren.

Einwirkung von Silbernitrat auf Dimethylparabansäure; Bildung von Cholestrophan.

Gegen Silbernitrat verhält sich das Thiocholestrophan in gleicher Weise, wie die einfach methylirte Säure; nur scheint hier keine Silberverbindung zu existiren, was mit der neutralen Reaktion und mit dem Fehlen von ersetzbarem Wasserstoff übereinstimmt.

Die gemischten Lösungen bleiben anfangs klar, schwärzen sich aber bald, besonders rasch beim Erwärmen unter Abscheidung von Schwefelsilber. Dem Filtrate lässt sich durch Aether der nun schwefelfreie Körper entziehen, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren bereits vollkommen rein ist. Er stimmte in seinem Verhalten, nach Löslichkeit und Schmelzpunkt (105°) mit dem aus Caffeïn gewonnenen Cholestrophan, das mir vorlag, überein, und bildete wie dieses grosse, farblose Tafeln von rhombischer Umgränzung, deren Winkel 62.5° und 117.5° messen.

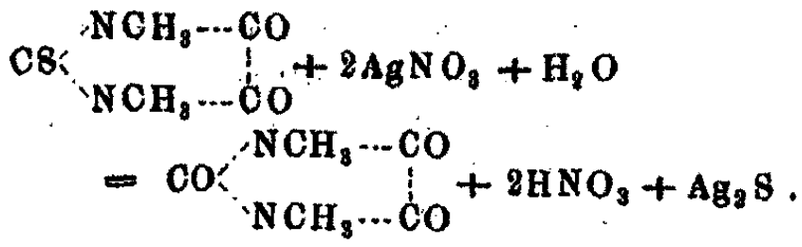
Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_5H_6N_2O_3$	Gefunden
N	19.72	19.45 pCt.

Es ist also auch hier die Einwirkung des Silbernitrats auf die geschwefelte Parabansäure ein glatt verlaufender Prozess, indem sich einfach der Schwefel der letzteren gegen Sauerstoff umtauscht:

---

[1]) Monatshefte für Chemie II, 182. Diese Berichte XIV, 895.



Die Ausbeute ist eine fast theoretische.

Ueber Reaktionen der Parabansäuren.

Hr. Prof. Maly hat mich auf einige Reaktionen der Parabansäuren aufmerksam gemacht und mir erlaubt, das Folgende hier anschliessen zu können.

Die gewöhnliche, sowohl wie die einfach methylirte Parabansäure und das Cholestrophan werden nicht von Bleizucker, auch nicht von Bleiessig gefällt, wohl aber schon in verdünnter Lösung, wenn man Bleizucker und ein paar Tropfen Ammoniak zufügt. Der bei Anwendung von Cholestrophan durch diese Reaktion entstehende Niederschlag ist grossflockig und voluminös; er wurde gesammelt und analysirt, weil man anfänglich glaubte, es sei eine Cholestrophanverbindung. So gaben z. B. 0.1423 g Cholestrophan 1.06 g der trockenen Bleiverbindung, die 86.8 pCt. Bleioxyd enthielt, aber nichts anderes als ein basisches Bleioxalat war.

Die Empfindlichkeit der Fällung mit Ammoniak und Bleizucker ist so gross, dass sie immerhin als brauchbare Reaktion auf die Parabansäure verwendet werden kann, zumal man früher Oxalsäure und andere Substanzen durch Fällung mit Bleiessig entfernen kann.

So gaben z. B. 0.098 g Cholestrophan, in 250 ccm Wasser gelöst, nach wenigen Sekunden einen reichlichen Niederschlag, wenn man 1 ccm davon mit Bleizucker und einen Tropfen Ammoniak versetzte. Diese Lösung auf das doppelte, vierfache und sechsfache verdünnt, giebt noch immer in 1 ccm nach einigen Sekunden eine grossflockige Fällung. Also $\frac{1}{100}$ mg, in 1 ccm gelöst, sind noch gut nachweisbar und damit ist die Grenze der Reaktion noch nicht erreicht. Eine Verwechslung mit der Trübung, die Bleizuckerlösung für sich mit Ammoniak nach einiger Zeit giebt, ist nicht möglich, da diese ganz gleichförmig fein ist, während der Niederschlag des basischen Bleioxalats immer grobflockig ist.

Eine andere Reaktion, die sich noch eleganter gestaltet und für alle Parabansäuren gilt, die darauf untersucht worden sind, ist folgende: Man löst die Probe in Wasser, setzt Chlorcalciumlösung und einige Tropfen Ammoniak zu. Die Flüssigkeit bleibt klar; so wie man aber erwärmt, scheidet sich ein reichlicher, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag — oxalsaures Calcium — ab. Durch diese Reaktion kann man sich natürlich ebenfalls sehr leicht vor einer Täuschung

bewahren, da man schon vorhandene Oxalsäure früher abtrennen kann. Die Reaktion gilt auch für die Thioparabansäure. An folgenden Parabansäuren ist die Reaktion geprüft und erhalten worden:

1) Einfache Parabansäure,
2) Monomethylparabansäure,
3) Cholestrophan,
4) Methylthioparabansäure,
5) Dimethylthioparabansäure,
6) Oxalylthiosinamin (Allylthioparabansäure) [1]),
7) Oxalylphenylthiosinamin (Allylphenylthioparabansäure) [1]),
8) Oxalylphenylallylcarbamid (Phenylallylparabansäure) [1]).

---

271. Victor Meyer: Ueber die Dampfdichten der Halogene.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kurz nachdem ich gefunden hatte, dass die Moleküle der Halogene in der Hitze dissociirt werden, unternahm Hr. Crafts Untersuchungen auf dem gleichen Gebiete, welche zeigten, dass mit der von mir zuvor beobachteten Dichteverringerung von $\frac{1}{3}$ des normalen Werthes die obere Grenze der Dissociation noch nicht erreicht sei, und welche er seither, wie bekannt, mit so schönem Erfolge fortgesetzt hat. Bei dem Stande der Untersuchungen war es zur Erreichung weiterer Fortschritte erforderlich, einen genügend geräumigen Feuerraum von noch höherer Temperatur, als sie bisher angewandt worden, zu beschaffen. Dies Ziel, welches ich im vorigen Jahre als das zunächst zu erstrebende hinstellte[2]), ist seither von Hrn. Crafts[3]) in glücklicher Weise erreicht worden, und es wird diesem Forscher daher möglich sein, die Untersuchungen über Chlor und Brom in ähnlicher Weise zum Abschlusse zu bringen, wie solcher für das Jod bereits in gewissem Sinne erreicht ist. Unter diesen Umständen habe ich meinerseits von der Fortsetzung dieser Arbeiten vorläufig Umgang genommen, welche in den Händen des Hrn Crafts gewiss bald zur Vollendung gelangen werden. Die folgenden Bemerkungen über den Gegenstand mögen mir gestattet sein:

Die Untersuchungen, welche Dr. H. Züblin[4]) im hiesigen Laboratorium angestellt hat, haben gelehrt, dass es weder durch chemische

---

[1]) R. Maly, Derivate des Thiosinamins. Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Band 57, 2. Abtheilung, S. 578.
[2]) V. Meyer, diese Berichte XIII, 1010.
[3]) Crafts, Compt. rend. 1881, 2. Januar.
[4]) Züblin, Inauguraldissertation, Zürich 1881; dieselbe soll demnächst in Liebig's Annalen veröffentlicht werden.

Mittel (Reduction), noch auf physikalischem Wege (Diffusion) gelingt, aus den Dämpfen der auf Gelbgluth erhitzten Halogene differente Stoffe abzuscheiden. Ferner habe ich vor einem Jahr gezeigt[1]), dass die Dampfdichte des Jods, bei genügend hoher Temperatur genommen, den Werth J_1 erreicht, und Hr. Crafts[2]) fand neuerdings diesen Werth innerhalb grösserer Temperaturintervalle constant. Aus all' dem folgt mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die Dissociation der Halogene in der Glühhitze in einem Zerfallen ihrer Moleküle in je 2 einzelne Atome besteht. Es ist nun bemerkenswerth, dass diese Dissociation, deren Grösse innerhalb weiter Grenzen von der Temperatur abhängig ist, am leichtesten beim Jod und am schwierigsten beim Chlor eintritt; denn bei einer Temperatur, die für das Jod eine Dichteverringerung von 50 pCt. herbeiführt, beträgt die Abnahme der Chlordichte nur circa 16 pCt. (V. Meyer, diese Berichte XIII, p. 1722). Hiernach zeigen die Halogene bei Glühitze scheinbar das umgekehrte Verhalten, wie in niederer Temperatur, bei welcher ja gerade das Chlormolekül durch die Leichtigkeit ausgezeichnet ist, mit welcher sich Atom von Atom trennt — wie bei den Substitutionserscheinungen etc. —, während das Jod umgekehrt die grösste Neigung verräth, als Molekül J_2 zu bestehen; wie dies die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Jodverbindungen und die zahlreichen Reactionen namentlich organischer Verbindungen, bei denen freies Jod abgeschieden wird, beweisen. Hierin liegt indessen nur scheinbar eine Abnormität. Denn, wenn z. B. Chlorwasserstoff und Chloräthyl höchst beständige Körper sind, Jodwasserstoff, Jodäthyl etc. aber sich mit der grössten Leichtigkeit unter Abscheidung von Jodmolekülen J_2 zersetzen, so kommt dies wohl nicht daher, dass J zu J eine grössere Verwandtschaft hat, als Cl zu Cl, sondern hat vielmehr seinen Grund in der viel stärkeren Verwandtschaft des Chlors zum Kohlenstoff und Wasserstoff. Aus dem über das Verhalten der Halogene in der Hitze Ermittelten kann sonach, wie mir scheint, der Schluss gezogen werden, dass die graduelle Verwandtschaft der Halogere zu ihres gleichen Atomen derselben Reihe folgt, wie die Affinität der Halogene zu anderen Stoffen: das Chlor, das im Allgemeinen von den 3 Halogenen die stärkste Neigung zu anderen Körpern verräth, hat auch gegenüber dem gleichartigen Atom Chlor das grösste Verbindungsbestreben; das Jodatom aber hat zum Jodatom das geringste, gerade wie Jod auch gegenüber Wasserstoff oder Kohlenstoff geringeres Vereinigungsstreben zeigt. Das Brom stellt sich, wie in seinem Gesammtverhalten, so auch in seiner Verwandtschaft zum gleichartigen Atom, in die Mitte.

---

[1]) V. Meyer, l. c.
[2]) Crafts, l. c.

Bei diesem Anlasse möchte ich noch bemerken, dass ich für Arsen und Phosphor bei Gelbgluth erheblich kleinere Dampfdichten fand, als den Formeln As_4 und P_4 entspricht. Die gefundenen Zahlen liegen zwischen diesen und den Werthen As_2 und P_2. Versuche bei noch höherer Temperatur würden wahrscheinlich zu letzteren Zahlen führen. — Die Dampfdichte des Chlorberylliums vermochte ich nicht zu bestimmen, da es, obwohl sehr schön sublimirend, beim Verdampfen selbst im Stickgase stets etwas Chlor abgiebt. — Weisses, wasserfreies Eisenchlorür zerfällt beim Sublimiren im Stickgase stets zum geringen Theil in cantharidengrünes Eisenchlorid und einen schwarzen Rückstand (Eisen?). Im trocknen Salzsäuregas sublimirt es aber ganz unzersetzt und ohne Rückstand in weissen Blättchen. Dampfdichtebestimmungen desselben, die ich in diesem Gase ausführte, ergaben Werthe, die in der Mitte zwischen den für Fe_2Cl_4 und $FeCl_2$ berechneten liegen. Das Eisenchlorür scheint also, ähnlich wie nach meinen Versuchen das Zinnchlorür, bei niederer Temperatur die Formel Fe_2Cl_4 zu haben, sich in der Hitze aber allmählich in $FeCl_2$ zu verwandeln.

Zürich, Juni 1881.

---

272. Victor Meyer und E. J. Constam: Ueber Aethylazaurolsäure (Nitroso-Azoäthan).

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe der Untersuchungen über die Nitrolsäuren fand der Eine von uns [1]) im Jahre 1874, dass die Aethylnitrolsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam zu salpetriger Säure, Ammoniak und Essigsäure reducirt wird, dass aber der Bildung dieser Endprodukte ein Zwischenstadium vorhergeht, in welchem eine schön krystallisirende Säure entsteht, die in Wasser schwer löslich ist und aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren in goldgelben Nadeln gefällt wird. Dieselbe wurde aus Mangel an Material nicht untersucht. Bald darauf begegnete ter Meer [2]) im hiesigen Laboratorium der gleichen Substanz, als er Dinitroäthan mit Natriumamalgam reducirte, allein auch er konnte dieselbe, da die Ausbeute zu gering war, nicht studiren.

Die auffallende Aehnlichkeit, welche dieser einfach constituirte Fettkörper mit den aromatischen Azofarbstoffen zeigt, hat uns veranlasst, die Untersuchung desselben von Neuem aufzunehmen; denn da es bisher trotz aller Mühe nicht gelungen ist, Azoverbindungen

[1]) V. Meyer, Liebig's Annalen 175, 111.
[2]) ter Meer, Liebig's Annalen 181, 14.

der Fettreihe [1]) zu erhalten — die von dem Einen von uns dargestellten s. g. gemischten Azoverbindungen enthalten zwar ein Fettradical, stets aber daneben einen aromatischen Rest im Moleküle —, so schien uns eine Verbindung, in welcher allem Anscheine nach der erste Repräsentant der rein-fetten Azokörper vorlag, ein ganz besonderes Interesse zu verdienen.

Zur Darstellung der Substanz wird Aethylnitrolsäure zweckmässig in Portionen von nicht mehr als 2 g verarbeitet. Je eine solche Portion wird in 10 ccm Wasser gelöst oder suspendirt, in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gebracht und allmählig unter fortdauerndem heftigen Umrühren mit 40 g 5procentigem Natriumamalgam versetzt. Das rasch zergehende Amalgam verursacht eine bedeutende Wärmeentwickelung, man lässt indessen die Temperatur der Flüssigkeit wenig über 0° steigen, aber auch nicht erheblich tiefer sinken, damit sich nicht gefrorene Massen abscheiden, welche eine gleichförmige Wirkung des Amalgams verhindern und dadurch die Operation missglücken lassen. Diese ist überhaupt etwas subtiler Natur, so dass zuweilen zwei anscheinend ganz gleich geleitete Versuche sehr verschiedene Ausbeute liefern. — Die vom Quecksilber getrennte, intensiv orangerothe Lösung wird gut abgekühlt und unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich feine, verfilzte gelbe Nadeln aus, die mit kaltem Wasser auf dem Saugfilter ausgewaschen werden. Je geringer bei der Operation die Menge Wasser gehalten wird und je rascher man die ganze Arbeit zu Ende bringt, um so besser ist die Ausbeute; denn obwohl kaltes Wasser die getrocknete Säure sehr wenig löst, wird dieselbe doch aus stark verdünnter, wässriger Lösung sehr unvollständig oder selbst gar nicht gefällt; aus der wässrigen Lösung aber lässt sich die Säure durch Schütteln mit Aether oder dergleichen nur sehr schwierig gewinnen. In den günstigsten Fällen erhielten wir aus 1 g Nitrolsäure 0.18 g an roher Azosäure.

Die ausgefällte Säure bildet gelbe, fein verfilzte Nadeln. Rein wird sie durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhalten. Sie bildet dann feurig orangerothe, glänzende Prismen, deren Farbe ungefähr die des Kaliumbichromats ist. In heissem Alkohol ist sie ziemlich leicht, in Aether sehr schwierig, in Wasser ebenfalls sehr wenig löslich. Petroleumäther, Chloroform und Benzol nehmen sie fast gar nicht auf. In Alkalien löst sie sich mit intensiv orangerother Farbe. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2H_4N_2O$.

---

[1]) Das von Zorn im hiesigen Laboratorium dargestellte Diazoäthoxan:

$$C_2H_5 \cdots O \cdots N_2 \cdots O \cdots C_2H_5$$

ist eher den Diazo- als den Azokörpern zu vergleichen.

Der Körper besitzt den Charakter einer Säure. Die ammoniakalische Lösung desselben giebt mit den Salzen der schweren Metalle gefärbte Fällungen. Das Silbersalz ist ein brauner, das Zink- und Bleisalz sind intensiv gelbe Niederschläge. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Ammoniak: löst man eine kleine Probe der Säure auf einem Uhrglase in Ammoniak, so entsteht zunächst eine klare, gelbrothe Lösung, welche sich aber nach kurzer Zeit, sobald das überschüssige Ammoniak verdunstet, in einen Brei von Nädelchen der freien Säure verwandelt.

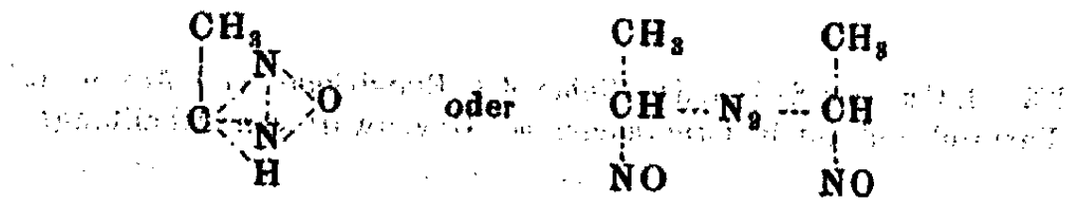
Lässt man die Lösung einer etwas grösseren Menge der Säure in überschüssigem Ammoniak über Nacht stehen, so wird die Substanz total zersetzt; die rothe Lösung ist dann farblos, enthält keine Krystalle und giebt auch mit Kali keine Rothfärbung mehr.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird die Säure unter lebhafter Gasentwickelung total zerlegt und farblos gelöst. Dass sie mit überschüssigem Natriumamalgam Essigsäure und Ammoniak liefert, ergiebt sich schon aus dem Umstande, dass ihre Muttersubstanz, die Aethylnitrolsäure, bei erschöpfender Einwirkung des genannten Agens diese Produkte liefert, soll indessen noch unter Anwendung der reinen Azosäure geprüft werden.

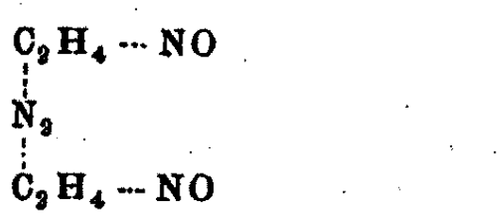
Die Säure schmilzt bei 142° C. unter Verpuffung. Grössere Mengen werden dabei weit umher geschleudert, dagegen kann man das Verhalten bei Anwendung kleiner Proben im capillaren Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen näher studiren. Man findet dann, dass die gelbrothe Substanz sich bei 142° C. unter Gasentwickelung in eine völlig farblose, intensiv acetamidähnlich riechende Flüssigkeit verwandelt, die beim Erkalten zu weissen Krystallen erstarrt. Letztere zeigen, im gleichen Capillarrohr (also als Rohprodukt) abermals erhitzt, den Schmelzpunkt 133° C.

Alle diese Reaktionen hoffen wir durch eingehendes Studium aufzuklären.

Was die Constitution des Körpers anbelangt, so kann wohl, da er aus Aethylnitrolsäure durch Reduktion entsteht und da er sich weiter in Essigsäure überführen lässt, nicht bezweifelt werden, dass er die Gruppe $CH_3 \cdots C$ enthält. Da er weiter, wie oben erwähnt, auch aus Dinitroäthan, $CH_3 \cdots CH(NO_2)_2$, bei der Reduktion erhalten wird, so ist die Annahme, dass er, wie die Aethylnitrolsäure, einen Rest $CH_3 \cdots C{<}^{N}_{=N} \cdots$ enthalte, sehr unwahrscheinlich, und muss in ihm wohl die Atomgruppirung $CH_3 \cdots CH{<}^{N}_{N}$ angenommen werden. Alsdann kann die Substanz entweder als:



aufgefasst werden. Die letztere Formel halten wir für die bei weitem wahrscheinlichste; denn wenn durch Reduktion aus Nitro- oder ähnlichen Körpern Azokörper entstehen, so findet fast immer Zusammentreten zweier Moleküle, nicht aber Bindung der Stickstoffatome eines Moleküls statt, auch wenn deren genügend in dem Complexe vorhanden sind, um die Bildung einer Azogruppe zu ermöglichen. Ferner macht die grosse Leichtigkeit, mit welcher der Körper durch Säuren zersetzt wird, und welche lebhaft an das Verhalten der aromatischen Nitrosokörper erinnert, es ebenfalls wahrscheinlich, dass er eine Nitrosoverbindung ist. Endlich spricht auch die ausgesprochene Farbstoffnatur des Körpers für die verdoppelte gegenüber der einfacheren Formel. Denn Aethylnitrolsäure und Dinitroäthan sind farblos, erst ihre Salze sind gefärbt, während der neue Körper auch im freien Zustande intensiv orangeroth ist; es ist aber nicht wahrscheinlich, dass ein Körper, der durch Reduktion aus jenen beiden farblosen Substanzen entsteht, selbst gefärbt wäre, wenn er eine einfachere Zusammensetzung hätte, als sie. Aus diesem Grunde geben wir der Säure vorläufig die Structurformel:



und betrachten dieselbe als Nitrososubstitutionsprodukt des Azoäthans. Als Namen bringen wir die Bezeichnung „Aethylazaurolsäure“ in Vorschlag. Die nähere Untersuchung dieses Körpers beschäftigt uns zur Zeit; wir wollen versuchen, aus anderen Nitrolsäuren zu homologen Azaurolsäuren zu gelangen. Propylazaurolsäure haben wir bereits aus Propylnitrolsäure erhalten.

Zürich, Juni 1881.

273. J. Gustav Schmidt: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Furfurol und auf Bittermandelöl bei Gegenwart von Alkalilauge.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aceton und Furfurol.

In diesem Band der Berichte S. 575 erwähnte ich einen Körper, den ich durch Einwirkung von Aceton auf Furfurol bei Gegenwart von Natronlauge erhielt. Ich habe diesen Körper jetzt näher untersucht. Seine beste Darstellung ist folgende:

Man löst 10 Theile Furfurol in ca. 500 Theilen Wasser und fügt dann 15 Theile Aceton hinzu. Nach vollständiger Lösung beider Körper setzt man ca. 10 — 15 ccm 10procentiger Natronlauge hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Sobald die emulsionähnliche, hellgelbe Trübung eingetreten ist, neutralisirt man die Flüssigkeit vorsichtig mit irgend einer nicht flüchtigen Säure. Bei der darauf folgenden Destillation geht ein farbloses Oel über, in dem sich lange weisse Nadeln ausscheiden. Diese werden von der Flüssigkeit durch Abfiltriren getrennt. Die Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher den Rest der Krystalle der wässrigen Lösung entzieht. Nach Abdestilliren des Aethers erhält man ein braunes Oel, das entweder allmählig von selbst erstarrt oder rascher durch einen Krystall der Substanz zur Krystallisation gebracht wird. Man erhält ungefähr 70 pCt. des angewandten Furfurols. Zur weiteren Reinigung des Körpers werden die Krystalle in wenig kochendem Wasser am Rückflusskühler aufgelöst, durch Thierkohle filtrirt und langsam erkalten gelassen. Es scheidet sich hierbei der Körper in mehrere Centimeter langen, breiten, farblosen Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 37°.5. Einmal geschmolzen bleibt er auch bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig. Durch Hineinwerfen eines Krystalles oder durch Umschütteln erstarrt er dann plötzlich. Bei weiterem Erhitzen zersetzt er sich schwach, während der grösste Theil in langen Nadeln sublimirt. Bei 229° destillirt der Körper über unter bedeutender Zersetzung und unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Das Destillat bildet schwach braun gefärbte Krystalle, die etwas empyreumatisch riechen. Im Kohlensäurestrom vorsichtig sublimirte Krystalle ergaben folgende Zahlen:

C	68.29	68.33 pCt.
H	5.70	5.59 -

Die Elementaranalysen der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Krystalle ergaben folgende Zahlen:

C	67.90	67.82 pCt.
H	5.80	5.50 -

Ich erwarte, dass diese Krystalle dem von Claisen und Claparède[1]) dargestellten Dibenzylidenacaton

$$C_6H_5CH{=}{=}CH.$$
$$C_6H_5CH{=}{=}CH\cdot\!>CO$$

entsprechen und das Difurfurylidenaceton darstellen würden, gebildet aus 2 Molekülen Furfurol und 1 Molekül Aceton unter Austritt von 2 Molekülen H_2O.

Die Formel $C_4H_3O{-}{-}{-}CH{=}{=}CH{-}{-}{-}CO{-}{-}{-}CH{=}{=}CH{-}{-}{-}C_4H_3O$ verlangt aber 72.89 pCt. C. und 4.67 pCt. H; für ein Monoprodukt $C_4H_3OCH{=}{=}CH{-}{-}{-}CO{-}{-}{-}CH_3$, also $C_8H_8O_2$ würden sich 70.59 pCt. C und 5.89 pCt. H berechnen. Die Analysen stimmen indessen auf einen Körper, den wir uns aus 3 Molekülen Furfurol und 2 Molekülen Aceton unter Austritt zweier Moleküle Wasser gebildet denken können, der also der Formel $C_{21}H_{20}O_6$ entsprechen würde.

Mit „Fuchsinschwefligsäure“ giebt der Körper keine Färbung, es ist daher wahrscheinlich keine Aldehydgruppe in demselben enthalten. Chloracetyl löst ihn ohne Salzsäureentwickelung mit intensiv grüner Färbung auf.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren findet tiefgreifende Zersetzung statt. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht eine tiefbraune, stark fluorescirende Flüssigkeit, aus der kein krystallisirter Körper gewonnen werden konnte. Entstehung und Zusammensetzung des neuen Körpers entsprechen dem Schema:

$$3\,C_5H_4O_2 + 2\,C_3H_6O = C_{21}H_{20}O_6 + 2\,H_2O.$$

	Gefunden im Mittel	Berechnet
C	68.14	68.47 pCt.
H	5.65	5.43 -

Aceton und Benzaldehyd.

Die eben beschriebene eigenthümliche Condensationserscheinung bewog mich, andere Aldehyde mit Aceton unter Anwendung von Natronlauge zu condensiren. Bei Anwendung von Bittermandelöl hoffte ich das von Claisen (l. c.) beschriebene Dibenzylidenaceton zu erhalten; auch in diesem Falle entsteht aber ein Körper, der weder Mono- noch Dibenzylidenaceton ist, sondern wie die Elementaranalysen darlegten, die Zusammensetzung eines Condensationsproduktes von 5 Molekülen Bittermandelöl und 2 Molekülen Aceton hat, das unter Austritt von 4 Molekülen Wasser entsteht. Die Darstellung geschieht folgendermaassen:

10 Theile Bittermandelöl werden in ca. 900 Theilen Wasser möglichst vollständig gelöst und dann 20 Theile Aceton hinzugesetzt

[1]) Diese Berichte XIV, 849.

Man giesst in das Gemisch unter häufigem Umschütteln ca. 10 Theile 10procentiger Natronlauge. Schon nach einigem Stehen trübt sich die Flüssigkeit stark und durch gelindes Erwärmen bildet sich bald die charakteristische hellgelbe Emulsion. Man lässt die Flüssigkeit erkalten und mehrere Stunden stehen, worauf sich in derselben eine grosse Menge hellgelber, blättriger Krystalle ausgeschieden haben. Diese werden vermittelst eines Sternfilters von der Flüssigkeit getrennt, zur Entfernung der anhaftenden Natronlauge öfters mit Wasser gewaschen und dann aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Man erhält so schwach gelb gefärbte Nadeln oder Blättchen, die bei 110° schmelzen. Bei weiterem Erhitzen zersetzen sie sich. In Wasser sind sie unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht dagegen in kochendem Alkohol, Chloroform und Aether. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung in Weingeist zeigt leicht Uebersättigung.

	Gefunden		Berechnet für $C_{41}H_{34}O_3$
C	85.65	86.17	85.71 pCt.
H	5.96	5.89	5.92 -

Aus dem in dieser, sowie in meinen beiden früheren Abhandlungen [1]) Mitgetheilten ergiebt sich, dass die Natronlauge allgemein Ketone und Aldehyde mit einander zu condensiren im Stande ist. Dass sie dies so rasch und in äusserst verdünnter wässriger Lösung thut, macht den Vorgang besonders merkwürdig. Der glatte Verlauf der betreffenden Reaktionen stellt noch ein weites Gebiet der Synthese in Aussicht.

Bezüglich der Formeln der heute beschriebenen Verbindungen muss darauf hingewiesen werden, dass dieselben nur der direkte Ausdruck der Elementaranalysen sind, dass sie indessen bei so complicirten Körpern, bei welchen die Zusammensetzung nicht durch weiteres Studium der Dampfdichten oder Reactionen controlirt werden kann, immerhin mit einigem Vorbehalt gegeben werden müssen.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

---

274. F. P. Treadwell: Ueber eine neue Reihe flüchtiger organischer Basen.[2])

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther und seine Homologen erhielten V. Meyer und Jul. Züblin eine Reihe von Nitrosokörpern, von denen einige, namentlich das Nitrosoäthyl-

[1]) Diese Berichte XIII, 2342 und XIV, 574.

[2]) Vgl. die vorläufige Mittheilung von V. Meyer und F. P. Treadwell, in diesen Berichten XIV, 218.

methylketon: $CH_3---CO---CH(NO)---CH_3$ und die α-Nitrosopropionsäure $CH_3---CH(NO)---COOH$ durch H. Gutknecht im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht wurden. Die Nitrosopropionsäure lieferte bei der Reduction glatt Alanin, wie dies zu erwarten war. Dagegen entstand aus dem Nitrosomethylaceton bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff eine Base, deren Platinsalz für die erwartete Formel



stimmende Zahlen gab, während die freie, prachtvoll krystallisirende Base stets weniger Wasserstoff, als diese Formel verlangt, ergab, übrigens wegen ihrer Neigung, wechselnde Mengen von Krystallwasser aufzunehmen und ebenso leicht wieder theilweise zu verlieren, nicht mit gutem Erfolge analysirt werden konnte. Hr. Gutknecht[1]) sprach daher schon die Vermuthung aus, die Base möchte um ein Atom Wasserstoff ärmer sein, also die Formel C_4H_5N resp. ein Multiplum desselben, besitzen.

Da bei Untersuchung dieser Base keine entscheidenden Resultate gewonnen werden konnten, so unternahm ich auf Rath des Hrn. Professor V. Meyer das Studium einer Homologen derselben, welche aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem nächst höheren homologen Nitrosoketon, dem ebenfalls bereits von V. Meyer und J. Züblin dargestellten Nitrosoäthylaceton:

$$CH_3---CO---CH(NO)---CH_2---CH_3$$

entstehen musste. Die Untersuchung dieser Base hat denn auch in der That entscheidende Resultate gegeben.

Darstellung des Nitrosoaethylacetons.

Die Darstellung des für die Versuche erforderlichen Aethylacetigester's geschah im Wesentlichen nach dem Verfahren von Conrad und Limpach, welches ich nur dadurch wesentlich billiger gestaltete, dass ich, anstatt Jodäthyl, Bromäthyl in Anwendung brachte. Die Ausbeute ist auch so eine vorzügliche. Die Umwandlung des Esters in das Nitrosoketon nash der Vorschrift von V. Meyer und Züblin geht gut von statten; ich erzielte eine Ausbeute von 110g reinem Nitrosoketon aus 300g Aethylacetessigäther; bei einer anderen Darstellung erhielt ich aus 500g Aethylacetessigäther, der in Portionen von 50g verarbeitet wurde, ca. 300g Nitrosoketon.

Reduction.

Zinn- und Salzsäure wirken mit grosser Lebhaftigkeit auf das Nitrosoketon ein, das sie rasch in Lösung bringen. Ich arbeitete

[1]) S. dessen Inauguraldissertation, Zürich 1880, p. 27.

in der Regel mit Portionen von ca. 30 g. Wird die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt, so geht die neue Base als blendend weisse Krystallmasse über; ein erheblicher Theil bleibt indessen im Destillationswasser gelöst, aus welchem er sich bei längerem Stehen nur allmählich abscheidet. Die abfiltrirte und abgepresste Base bildet weisse Krystalle und wird beim Sublimiren, namentlich in kleinen Proben, in Prismen von ausgezeineter Schönheit erhalten. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in allen Säuern, und zeigt ausgesprochen den Charakter einer Base. Die salzsäure Lösung giebt mit Platinchlorid ein in grossen, morgenrothen, glänzenPrismen krystallisirendes Platinsalz, welches in Wasser ziemlich löslich ist. Im Gegensatz zu dem von Gutknecht untersuchten Platinsalz wird es sofort krystallwasserfrei erhalten.

Beim mehrwöchentlichen Stehen im Vacuum über Schwefelsäure verlor es nicht an Gewicht.

Die Analyle ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $(C_5H_8N, HCl)_2PtCl_4$
Pt[1])	33.81	33.78	33.9

Die freie, krystallisirte Base gab genau eben so ungünstige Resultate, wie die nicht minder schön krystallisirte niedrigere Homologe, welche Gutknecht untersucht hat. Sie enthält nämlich Krystallwasser und zwar giebt sie dies an der Luft mit so ungleicher Leichtigkeit mehr oder weniger vollständig ab, dass es mir nicht möglich war, bei den in grosser Zahl ausgeführten Verbrennungen übereinstimmende Resultate zu erzielen. Es schien mir daher rathsam, die Base wasserfrei zu machen und hierzu eignet sich sehr gut das in hohem Maasse eigenthümliche

Verhalten der krystallisirten Base gegen Chlorcalcium.

Legt man die staubig trockenen, abgepressten Krystalle der Base in einer Uhrschale in einen Exsiccator über Chlorcalcium, so werden sie nach wenigen Minuten weich und in einigen Stunden verwandeln sie sich in ein farbloses, dünnflüssiges Oel von stark basischem Charakter, welches die Base in vollkommen reinem Zustande darstellt. Da dieselbe ein Glied aus einer neuen Reihe von Basen ist, welche in analoger Weise aus Nitroso- Methyl-, Propyl- etc. Aceton zu erhalten sind, wie sie selbst aus dem Nitrosoäthylaceton, so scheint es angezeigt, für diese Basen einen gemeinsamen Namen vorzuschlagen. Als solcher dürfte die Bezeichnung derselben als

[1]) Pt = 194.5 (Seubert).

„Ketine“ zweckmässig sein, welche ihre Entstehung aus den Nitrosoderivaten der Ketone andeutet, und ich will demgemäss die von mir erhaltene Base:

Diäthylketin

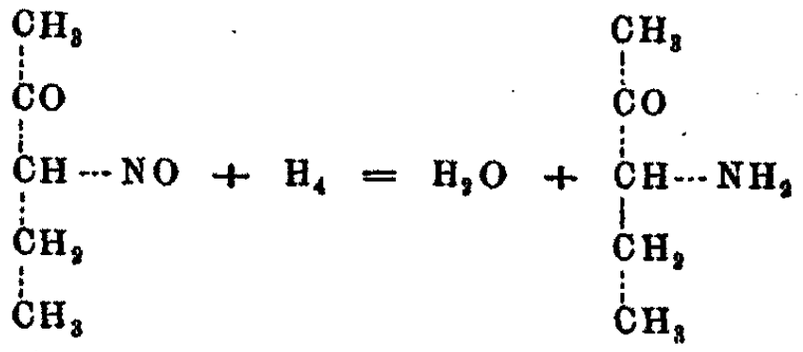
nennen, während die von Gutknecht dargestellte, freilich nur als Platinsalz rein erhaltene Base aus Nitrosomethylaceton als Dimethylketin zu bezeichnen wäre.

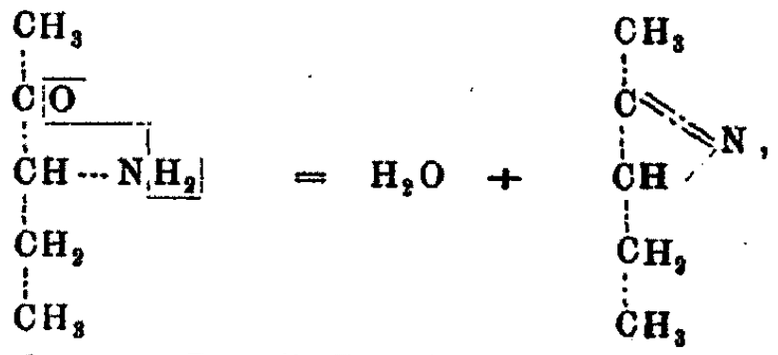
Die aus dem von V. Meyer und Züblin erhaltenen Nitrosoaceton:

$$CH_3 \cdots CO \cdots CH_2(NO)$$

entstehende Base würde den Namen „Ketin“ erhalten.

Ueber die Zusammensetzung des Diäthylketins schien anfangs nach seiner Entstehungsweise kaum ein Zweifel obzuwalten; es war anzunehmen, dass das Nitrosoketon in Amidoketon übergehe und dies analog der Entstehung von Städel's Isoïndol und Baeyer's Methylketol, Wasser verlieren werde:





dass also der neuen Base die Formel:

$$C_5 H_9 N$$

zukommen werde. Dies ist indessen nicht der Fall. Die Base enthält unerwarteterweise 1 Atom Wasserstoff weniger, sie hat also die empirische Zusammensetzung $C_5 H_8 N$, welche allerdings auf ein höheres Molekulargewicht deutet und in der That nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmung in

$$(C_5 H_8 N)_2 \quad \text{also} \quad C_{10} H_{16} N_2$$

verwandelt werden muss.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C_5H_8N	C_5H_9N
C	72.85	73.23	73.17	72.29
H	9.79	9.69	9.76	10.84
N	17.12	17.03	17.07	16.87.

Obwohl der Unterschied in der procentischen Wasserstoffmenge der beiden, nur um 1 Wasserstoffatom differirenden Formeln so bedeutend ist (1,08 pCt.), dass an einen analytischen Fehler — also ein Zuniedrigfinden des Wasserstoffs um mehr als 1 pCt. — kaum gedacht werden konnte, so erschien mir das räthselhafte Verschwinden jenes einen Wasserstoffatoms doch so auffallend, dass ich die Zusammensetzung noch auf einem besonderen Wege controlirt habe. Zu diesem Zwecke wurde in einem mit äusserster Sorgfalt unter Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit angestellten Versuche eine sehr grosse Menge, nämlich 0.8140 g der Substanz in einem sehr langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupferspiralen in einem langsamen Strome aufs peinlichste getrockneter Kohlensäure verbrannt und das gebildete Wasser gewogen. Vor und nach der Verbrennung liess man den Apparat eine Stunde bei gleichem Tempo des Kohlensäurestroms (2 Blasen per Secunde) im Gange und überzeugte sich durch das fast absolute Constantbleiben des Gewichtes eines vorgelegten Chlorcalciumrohrs, dass die Kohlensäure und der Apparat überhaupt wasserfrei waren. Die Zunahme des Controlchlorcalciumrohrs betrug nämlich während einer Stunde vor dem Versuch nur 1 Decimilligramm und während einer Stunde nach dem Versuch ebensoviel. Bei der Verbrennung wurde folgendes Resultat erhalten:

(0.8140 g).

Die angewandte Substanz lieferte:	0.7070 g	Wasser
Nach der Formel C_5H_8N berechnet sich:	0.7147 g	-
Nach der Formel C_5H_9N - -	0.7956 g	- .

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für	
		C_5H_8N	C_5H_9N
H	9.647	9.76	10.84.

Für die Formel C_5H_9N wäre bei diesem Versuch fast ein Decigramm (0.0809 g) Wasser zu wenig gefunden worden, was offenbar ganz unmöglich ist. Die empirische Zusammensetzung der Base:

$$C_5H_8N$$

ist somit festgestellt und dadurch Gutknecht's Vermuthung, dass auch das „Dimethylketin" nicht C_4H_7N sondern C_4H_6N sei, auf's Vollkommenste bestätigt. Da eine solche Formel nach dem Gesetz der paaren Valenzen nicht wohl denkbar ist, so war anzunehmen, dass die Base ein höheres Molekulargewicht habe. Dies bestätigten

3 Dampfdichtebestimmungen derselben, welche nach V. Meyer's[1]) Quecksilberverdrängungsmethode ausgeführt wurden, und von denen die 2 ersten im Amylbenzoat —, die dritte im Diphenylamindampfe, — also bei den respectiven Temperaturen 253° C. und 290° C. ausgeführt wurden:

	Gefunden bei 258° C. I	bei 290° C. II	III	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2$
Dichte	5.67	5.71	5.51	5.68.

Dass die Base die Versuchstemperaturen ohne Zersetzung erträgt wurde durch besondere Versuche festgestellt.[2])

Die Zusammensetzung der Base entspricht also der Formel:

$$C_{10}H_{16}N_2.$$

Molekulargrösse des Methylketols.

Da die Ketine in völlig analoger Weise aus Nitrosoketonen entstehen, wie die Ketole Baeyer's und Jackson's aus Nitroketonen, so ist die abweichende Zusammensetzung und Molekulargrösse einigermassen befremdend, und es erschien daher interessant, auch mit einem Ketol die Dampfdichtebestimmung vorzunehmen. Dies wurde mir durch die Güte des Hrn. Professor Baeyer ermöglicht, welcher mir eine Probe seines Methylketols überliess. Diese Substanz siedet, wie ich fand, noch nicht im Dampfe des Amylbenzoats, sehr lebhaft aber in dem des Diphenylamins, in welchem sie dabei keinerlei Zersetzung erleidet. Eine im Diphenylamindampf ausgeführte Bestimmung ergab für das Methylketol die einfache, auch von Baeyer und Jackson vorausgesetzte Molekularformel C_9H_9N:

	Gefunden	Berechnet für Methylketol C_9H_9N
Dampfdichte	4.75	4.54.

Ketole und Ketine sind also, trotz ihrer ganz analogen Bildungsart, Körper von durchaus verschiedener Natur.

---

[1]) Diese Berichte X, 2068.

[2]) Ob solches der Fall sei erprobt man zweckmässig stets vor Ausführung einer Dampfdichtebestimmung folgendermassen: einige Tropfen der Substanz werden in ein mit einer langen Capillarspitze versehenes Glaskügelchen (wie sie zur Aufnahme flüchtiger Flüssigkeiten bei der Elementalanalyse dienen) gebracht, das Kügelchen in ein grosses Becherglas mit kaltem Wasser von constanter Temperatur getaucht und die Spitze, welche allein aus dem Wasser hervorragt, zugeschmolzen. Nun wird das Kügelchen ½ Stunde lang in einem Reagensglas in der betreffenden Heizflüssigkeit (Amylbenzoat, Diphenylamin u. s. w.) gekocht. Das erkaltete Glüschen wird dann mit abwärts gerichteter Spitze wieder in das Becherglas gebracht, darin ganz untergetaucht und dann an der Spitze aufgebrochen. Haben sich, wie meist bei eintretender Zersetzung, Gase gebildet, so treten diese aus der Spitze aus, während bei unzersetzt gebliebener Substanz weder Gas aus- noch Wasser eindringt. Beim Oeffnen des Kügelchens lässt sich dann noch leicht constatiren, ob Farbe, Aussehen, Geruch und sonstige Eigenschaften der Substanz unverändert geblieben sind. V. Meyer.

Das Diäthylketin bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel von schwach narcotischem, charakteristischem Geruch und alkalischer Reaktion, welches bei 215—217° C. (corrig.) unzersetzt siedet. Destillirt man nur kleine Mengen, so bemerkt man keinen Rückstand. Als ich aber circa 50 g der Base destillirte, hinterblieb im Kolben ein wenig brauner Rückstand, der erst bei stärkerer Hitze verdampfte. Mit Säuren verbindet die Base sich leicht zu Salzen, von denen das Chlorhydrat leicht lösliche, grosse, farblose Krystalle bildet. Zusammensetzung und Eigenschaften des Platinsalzes wurden bereits oben mitgetheilt.

Hydrat des Diäthylketins.

Höchst charakteristisch ist das Verhalten der Base gegen Wasser. Bringt man sie damit in Berührung, so sondert sie sich anfangs als Oel von dem Wasser, aber nach wenigen Minuten erstarrt sie plötzlich zu einem Magma glänzender, weisser Nadeln, welche das oben erwähnte Hydrat derselben darstellen. Werden die Krystalle abgepresst, so bilden sie ein weisses Pulver vom Schmelzpunkte 42.5° C., das sich bei vorsichtigem Sublimiren in grosse, glasglänzende Prismen verwandelt. Legt man die Krystalle in den Exsiccator über Chlorcalcium, so werden sie rasch flüssig und verwandeln sich in reines, wasserfreies Diäthylketin.

In seinem chemischen Charakter gleicht das Diäthylketin sehr seinem von Gutknecht im hiesigen Laboratorium untersuchten niederen Homologen. Wie Gutknecht zeigte, wirkt dies auf Jodmethyl, Essigsäureanhydrid, Jodwasserstoff und Phosphor nicht ein. Auch das Diäthylketin verbindet sich, wie ich gefunden habe, selbst bei 130° nicht mit Jodäthyl; der grösste Theil desselben bleibt unverändert, während ein kleiner Antheil sich in eine braune Schmiere verwandelt. Auch Essigsäureanhydrid wirkt weder allein, noch bei Gegenwart von essigsaurem Natron auf Diäthylketin ein.

Nach dem, was über die Zusammensetzung des Diäthylketins mitgetheilt worden, verläuft die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs bei den Nitrosoketonen durchaus anders, wie bei den aromatischen Nitrosokörpern und wie bei den sonst bekannten, spärlichen Nitrosofettkörpern (Baeyer's Nitrosomalonsäure, V. Meyer's α-Nitrosopropionsäure u. s. w.). Die Entstehungsweise des Ketins entspricht der Gleichung:

$$2C_5H_9O_2N + H_6 = C_{10}H_{16}N_2 + 4H_2O$$

d. h. es kommen für je eine Nitrosogruppe 3 Wasserstoffatome in Reaktion, während sonst stets eine Nitrosogruppe 4 Wasserstoffatome zur Reduktion erfordert. Wie dies zu erklären sei, bleibt vor der Hand noch unentschieden. Die nächst liegende Vermuthung, dass die Salzsäure des Reduktionsgemisches eine Rolle spiele — man denke an die Umwandlung des Nitrosophenols in Bichloramidophenol

durch Salzsäure — hat sich als unbegründet erwiesen. Reducirt man nämlich das Nitrosoketon, anstatt mit Zinn und Salzsäure, mit Natriumamalgam und Wasser, so wird es ebenfalls glatt in Diäthylketin angewendet.

Die zweckmässigste Methode zur Gewinnung grösserer Mengen des Ketins ist folgende: Das Nitrosoketon wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, eingedampft und unter Kühlung mit festem Natron versetzt. Das abgeschiedene dunkel gefärbte Oel wird abgehoben, der Rest desselben mit Aether ausgeschüttelt. Das Oel, mit dem Verdampfungsrückstande des Aetherauszuges vereinigt, wird in den Exsiccator über Chlorcalcium gelegt und rectificirt. Nach ein- bis zweimaligem Destilliren erhält man reines Diäthylketin.

Einwirkung von Brom auf Diäthylketin.

Diäthylketin wurde in Essigsäure gelöst und mit Bromwasser versetzt. Es fiel ein intensiv gelber Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier gepresst wurde. Es ist dies ein Additionsprodukt von der Formel $C_{10}H_{16}N_2Br_2$, welches sehr unbeständig ist. Es giebt beim Umkrystallisiren aus Alkohol Brom ab und geht in Diäthylketin über. Auch beim längeren Aufbewahren verliert es Brom, während die Verbindung zugleich langsam sublimirt. Die grosse Zersetzbarkeit der Substanz verhinderte eine absolute Reindarstellung derselben, stets fand ich den Bromgehalt etwas zu klein. Die Analyse ergab 48.77 und 48.08 pCt. Brom, während sich für die Formel $C_{10}H_{16}N_2Br_2$ 49.38 pCt. Brom berechnen.

Homologe Ketine.

Von sonstigen Ketinen hat, wie erwähnt, bereits Gutknecht im hiesigen Laboratorium das Dimethylketin aus Nitrosomethylaceton erhalten. Dipropylketin erhielt ich als ein narcotisch riechendes, destillirbares basisches Oel aus Nitrosopropylaceton [1]). Das von V. Meyer und Jul. Züblin dargestellte Nitrosoaceton:

$$CH_3 \cdots CO \cdots CH_2 \cdots (NO)$$

giebt, mit Zinn und Salzsäure reducirt, (übrigens neben ziemlich viel Ammoniak) ebenfalls eine ölige Base, vermuthlich „Ketin“, $C_6H_8N_2$, die Muttersubstanz der übrigen genannten Basen. Das eingehende Studium dieser Basen möchte ich mir vorbehalten.

---

[1]) Das Nitrosopropylaceton, welches von H. Gutknecht im hiesigen Laboratorium erhalten wurde, beschreibt dieser als nicht krystallisirbares Oel. Ich habe gefunden, dass dasselbe beim Aufbewahren oder Reiben mit einem scharfen Gegenstande zu schönen weissen Blättern erstarrt. V. Meyer.

Für heut füge ich noch einige Worte über das Dimethylketin an. Diese schön krystallisirte Base, deren Platinsalz Gutknecht rein darstellte, habe ich im freien Zustande nicht völlig, aber doch sehr annähernd rein erhalten. Gutknecht versuchte die Reinigung durch fractionirte Destillation auszuführen. Dieses Verfahren, das auch ich anfangs anwandte, ist indessen zur Reindarstellung der Base ungeeignet, da das Rohprodukt beim Ueberdestilliren stets eine partielle Zersetzung erleidet. Die destillirte Krystallmasse färbt sich sehr rasch roth und verharzt theilweise.

Sehr leicht gelingt indessen die Isolirung der reinen Base, wenn man Nitrosomethylaceton mit Zinn und Salzsäure reducirt, die verdünnte Lösung entzinnt, alkalisch macht und mit Wasserdampf destillirt. Alsdann geht die krystallwasserhaltige Base in schönen weissen Nadeln über, welche abfiltrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen und ausgepresst werden. So gewinnt man zunächst das Hydrat der Base, welches nun, genau wie es in der Aethylreihe geschah, durch Liegenlassen im Exsiccator über Chlorcalcium wasserfrei gemacht wird. Während das krystallisirte Hydrat der Aethylbase sich hierbei in ein wasserhelles Oel, die wasserfreie Base, verwandelt, erleidet die hydratische Methylbase dabei eine kaum minder auffällige Veränderung. Die weichen, seideglänzenden Nadeln des Hydrats zerfallen zu kleinen, harten glasglänzenden Prismen von wasserfreiem Dimethylketin. Die Analyse der so erhaltenen Krystalle ergab:

		Gefunden			Berechnet für $C_8H_{12}N_2$
C	70.60	—	—	—	70.60 pCt.
H	9.15	—	—	—	8.82 -
N	19.87	19.78	19.33	19.54	20.58 -

Wie man sieht enthält die Base noch ca. 0.7 pCt. Sauerstoff. Es war also auch so nicht gelungen, ihr die letzte Spur Wasser zu entziehen.

Das Platinsalz, welches Gutknecht aus der wasserhaltigen Base erhielt, und das, wie er fand, mit 4 Molekülen Krystallwasser anschiesst, hat im wasserfreien Zustande die normale Zusammensetzung:

$$C_8H_{12}N_2,\ 2HCl + PtCl_4,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gutknecht fand	Berechnet für $C_8H_{12}N_2, 2HCl + PtCl_4$	Berechnet für die von Gutknecht angenommene Formel $(C_4H_7N, HCl)_2 + PtCl_4$
C	17.42	17.60	17.53 pCt
H	2.88	2.57	2.95 -
Pt[1])	35.60	35.66	35.52 -

[1]) Pt = 194.5 (Seubert).

Das Dimethylketin bildet farblose, glasglänzende Krystalle, welche bei 87°C. schmelzen.

Es verbindet sich leicht mit Wasser zu dem nadelförmig krystallisirenden Hydrate, löst sich in Säuren und wird aus der Lösung durch Alkalien als Hydrat in weissen Nadeln gefällt.

Seine Entstehung entspricht ganz der des Diäthylketins:

$$2\,CH_3 - CO - CH(NO) - CH_3 + H_6 = 4\,H_2O + C_8H_{12}N_2.$$

(Nitroso-Methylaceton) (Dimethylketin)

Bemerkenswerth ist, dass das Dimethylketin fest ist, während sein höheres Homologes, das Diäthylketin, eine ölige Base bildet, die nur in Verbindung mit Krystallwasser erstarrt; es bestätigt dies die oft gemachte Beobachtung, dass der Eintritt mehrerer Methylgruppen in ein Molekül Tendenz zur Krystallisation zu Folge hat, wie z. B. beim Methyloxalat u. a. m.

Das Diäthylketin differirt vom Nicotin[1]) in seiner Zusammensetzung nur um 2 Atome Wasserstoff:

$C_{10}H_{16}N_2$ (Diäthylketin) $\qquad$ $C_{10}H_{14}N_2$. (Nicotin)

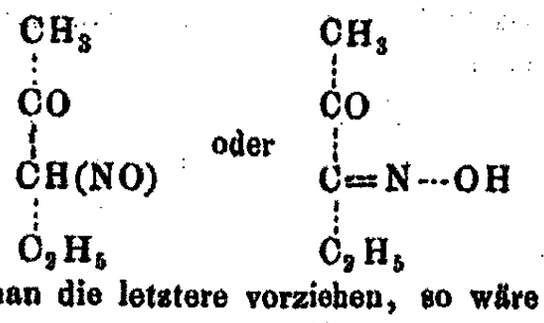
Ich beabsichtige, zu versuchen, ob es möglich ist, vom Diäthylketin aus zu einer Base von der Zusammensetzung des Nicotins zu gelangen. — Weiter ist zu bemerken, dass die Oxalalkyline Wallach's, $CnH_{2n-2}N_2$, 2 Atome Wasserstoff mehr im Moleküle enthalten, als die Ketine von gleichem Kohlenstoffgehalt, und dass die von E. v. Meyer aus Kyanäthin erhaltene Base $C_9H_{14}N_2$ die gleiche Zusammensetzung wie das (unbekannte) nächst niedrige Homologe des Diäthylketins hat. Das Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$, endlich hat die Zusammensetzung eines Ketins mit 15 Kohlenstoffatomen. — Was die Frage nach der

Constitution der Ketine

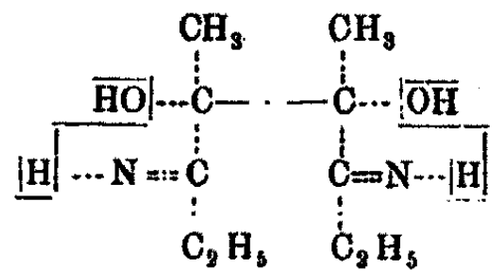
anbetrifft, so erscheint dieselbe zur Zeit noch nicht spruchreif, und ich beschränke mich daher vorläufig, so lange noch kein weiteres Versuchsmaterial vorliegt, auf die folgenden Bemerkungen: Nach der Ansicht V. Meyer's ist es bisher noch nicht sicher entschieden, ob die von ihm und J. Züblin entdeckten Nitrosoketone, $CnH_{2n-1}O_2N$, normale Nitrosoverbindungen mit der Gruppe CH — NO, oder aber Oximidoverbindungen mit der (gleich zusammengesetzten) Gruppe C = N — OH seien, also ob z. B. das Nitrosoäthylaceton die Constitutionsformel

---

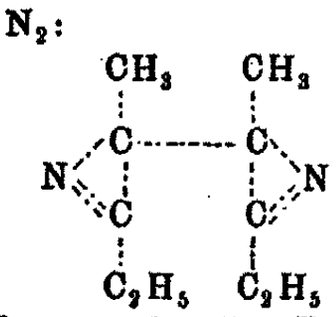
[1]) Herr Professor Hermann hatte die Güte, das Diäthylketin in seinem Laboratorium physiologisch untersuchen zu lassen. Dasselbe ist ein ziemlich schwaches Gift, dessen Wirkungen in einigen Punkten an die des Nicotins erinnern.



besitzt. Würde man die letztere vorziehen, so wäre die Entstehung der Ketine leichter verständlich. Wenn nämlich der nascirende Wasserstoff einerseits die Oximidogruppe =N---OH zu =N---H reducirt, andrerseits auf die CO-Gruppen in bekannter Weise Pinakon bildend wirkt, so entsteht als direktes Produkt der Reduktion ein Imido-Pinakon von der Formel:



welches bei Abgabe von Wasser (im Sinne der in der Formel angebrachten Klammern) sogleich in eine Base der Zusammensetzung des Diäthylketins, $C_{10}H_{16}N_2$:



übergehen würde. — Zu ganz derselben Formel gelangt man auch, wenn man die Nitrosoketone als normale Nitrosoverbindungen mit der Gruppe CH---NO ansieht, und annimmt, dass der nascirende Wasserstoff auf die CO-Gruppen pinakonbildend wirkt, die Nitrosogruppen aber zu NH(OH)-Gruppen reducirt. Die so entstehenden Produkte müssten bei Abgabe von 4 Molekülen Wasser, Basen von der gleichen Constitution liefern.

Ob diese Constitutionsformel, welche wenigstens die Entstehung der Ketine in einigermassen befriedigender Weise erklärt, auch dem weiteren Verhalten dieser Basen entspricht, wird sich hoffentlich durch das Studium der Oxydations- und Reduktionsprodukte derselben ergeben. Zur Zeit untersuche ich eine organische Säure, welche ich aus Diäthylketin mit Kaliumpermanganat gewonnen habe.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

275. Arthur Studer: Butylirung des Anilins.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird salzsaures Anilin mit Methylalkohol auf 230—250° erhitzt, so entsteht bekanntlich als Hauptprodukt Mono- und Dimethylanilin, daneben in kleiner Menge die Dimethylamidoderivate der Homologen des Benzols. Ganz anders verhält sich das Anilin bei der Butylirung, wie Versuche zeigten, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. V. Meyer unternommen habe.

Behandelt man nämlich salzsaures Anilin mit Isobutylalkohol, so entsteht, je nach den Versuchsbedingungen, als Hauptprodukt primäres Amidobutylbenzol, $C_6H_4\langle^{NH_2}_{C_4H_9}$, oder höher butylirtes Anilin. Es ist leicht, den Versuch so zu leiten, dass entweder das eine oder andere Produkt in bei Weitem überwiegendem Maasse gebildet wird.

Amidobutylbenzol, $C_6H_4\langle^{NH_2}_{C_4H_9}$.

10 g trocknes, salzsaures Anilin und 8 g Isobutylalkohol vom Siedepunkt 108° C. wurden im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 230° C. erhitzt. Der Röhreninhalt besteht aus krystallisirtem salzsaurem Amidobutylbenzol nebst wenig unangegriffenem salzsauren Anilin. Das erstere Salz wird durch Krystallisation aus salzsaurem Wasser leicht rein erhalten. Die durch Abspaltung mit Aetznatron aus dem salzsauren Amidobutylbenzol erhaltene freie Base bildet ein farbloses Oel und siedet ganz constant bei 230° C. (uncorrig.)

Das specifische Gewicht wurde mit Hülfe der Westphal'schen Waage bestimmt und beträgt 0.937 bei 25° C.

Ueber die Constitution des Amidobutylbenzols giebt das weiter unten beschriebene Verhalten desselben gegen salpetrige Säure unzweifelhaften Aufschluss.

Salzsaures Amidobutylbenzol, $C_6H_4\langle^{C_4H_9}_{NH_2}$. HCl.

Das salzsaure Amidobutylbenzol ist sehr beständig und krystallisirt aus Wasser in schön weissen, prismatischen Tafeln.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{C_4H_9}_{NH_2}$. HCl	Gefunden
Cl	19.13	19.12 pCt.

Die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Salzes, mit Platinchlorid versetzt, scheidet ein rothes, öliges Platindoppelsalz aus, das nach einiger Zeit zu einer schellakähnlichen Masse erstarrt.

Acetylamidobutylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\N\begin{cases}H\\C_2H_3O\end{cases}\end{cases}$.

Lässt man Chloracetyl in das Amidobutylbenzol eintropfen, so findet sehr heftige Reaktion statt; beim Erkalten erstarrt die gebildete Acetylverbindung. Sie krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 170°. Aus viel Wasser lässt sich dieser Körper ebenfalls umkrystallisiren. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Acetylverbindung sehr leicht zersetzt, Essigsäure entweicht und salzsaures Salz der Base scheidet sich ab.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\N\begin{cases}C_2H_3O\\H\end{cases}\end{cases}$	Gefunden
C	75.39	75.17 pCt.
H	8.90	9.10 -

Höher butylirtes Amidobenzol.

Bei sechsstündigem Erhitzen von 10 g salzsaurem Anilin und 12—14 g Isobutylalkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 240—250° entsteht nur wenig salzsaures Amidobutylbenzol, dagegen ein salzsaures Salz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Die Elementaranalyse der daraus abgeschiedenen Base stimmt auf 2fach butylirtes Amidobenzol.

	Berechnet für $C_{14}H_{23}N$	Gefunden
C	81.95	81.75 pCt.
H	11.22	11.33 -

Die Constitution des Körpers könnte einer der folgenden Formeln entsprechen:

$C_6H_5{-}{-}N\begin{cases}C_4H_9\\C_4H_9\end{cases}$, $C_6H_4\begin{cases}C_4H_9\\N\begin{cases}C_4H_9\\H\end{cases}\end{cases}$, $C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\C_4H_9\\NH_2\end{cases}$

vielleicht liegen auch gleichzeitig mehrere dieser Basen vor. Das Hauptprodukt entspricht jedenfalls der zweiten dieser Formeln; denn das Oel giebt mit Chloracetyl ein Acetylderivat und mit salpetriger Säure eine ölige Nitrosoverbindung, aus welcher durch Zinn und Salzsäure die Base regenerirt wird. Die so gewonnene Base giebt keine Carbylaminreaktion. Ihre secundäre Natur ist also ausser Zweifel.

Das Acetylderivat ist eine bei 73—74° C. schmelzende und über 300° C. siedende Verbindung, die aus Petroleumäther leicht umzukrystallisiren ist. Die Analyse dieser Acetverbindung ergab:

	Berechnet für Acetyl-Dibutyl-Amidobenzol	Gefunden
C	77.73	77.5 pCt.
H	10.12	10.7 -

Die Untersuchung über diese Base, ihre Acetylverbindung und ihre Salze ist noch nicht vollendet und es wird später darüber berichtet werden.

Butylphenol, $C_6H_4 \begin{cases} C_4H_9 \\ OH \end{cases}$.

Butylphenol wurde erhalten beim Behandeln des salzsauren oder schwefelsauren Amidobutylbenzols mit Natriumnitrit und darauf folgendem Kochen mit Wasser. Sowie Stickstoff zu entweichen anfängt, scheidet sich auf der Flüssigkeitsoberfläche das Butylphenol als Oel ab. Beim Erkalten krystallisirt der in Wasser gelöste Antheil desselben in zolllangen Nadeln. Das Butylphenol lässt sich leicht reinigen, sei es durch Destilliren für sich oder mit Wasserdämpfen, sei es durch Umkrystallisiren aus viel Wasser oder endlich durch Sublimiren. Es schmilzt bei 99° und siedet bei 231° (uncorrig.). In Kalilauge löst es sich leicht und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Es besitzt einen sehr schwachen, angenehmen Geruch. Rein bildet es weisse, atlasglänzende Nadeln.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	79.5 pCt.
H	9.33	9.7 -

Die Abwesenheit von Stickstoff wurde durch Glühen der Substanz mit Kalium nachgewiesen.

Dinitrobutylphenol, $C_6H_2 \begin{cases} C_4H_9 \\ OH \\ (NO_2)_2 \end{cases}$.

Butylphenol wurde in Eisessig gelöst und unter Abkühlen rauchende Salpetersäure zugefügt. Nach erfolgter Einwirkung wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich schön gelb gefärbte Kryställchen ausschieden. Dieselben aus heissem Alkohol umkrystallisirt gaben prachtvolle, lange, gelbe Nadeln eines Nitrokörpers vom Schmelzpunkt 93°. Seine Formel ist:

$$C_6H_2(NO_2)_2C_4H_9(OH).$$

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	50.23 pCt.
H	5.00	5.14 -

Der Körper ist eine kräftige Säure, liefert ein gut krystallisirtes Ammoniaksalz und hat die Eigenschaften eines gelben Farbstoffs.

Das Butylphenol ist eines der am leichtesten zu erhaltenden höhern Phenole. Die Ausbeute bei seiner Darstellung ist eine sehr gute, das Produkt alsbald rein und schön krystallisirt. Ich möchte mir das Studium desselben vorbehalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, Juni 1881.

276. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber das Furfurylamin.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir [1]) fast gleichzeitig mit Hrn. O. Wallach aus dem Pyromucamid das Furfuronitril dargestellt und daraus durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff eine neue Base, das Furfurylamin erhalten, das wir damals nur dürftig beschreiben konnten.

Wir haben uns inzwischen grössere Mengen dieser Substanz bereitet und sind jetzt im Stande, sie ausführlich zu beschreiben.

Die Darstellung des Furfurylamins ist eine sehr langwierige Operation, wenn die Ausbeute nicht allzu unbedeutend ausfallen soll. Wir haben nach mehrfachen Versuchen folgendes Verfahren angewendet, welches uns das beste erscheint.

Man vertheilt das Furfuronitril in eine Reihe von Kölbchen oder Fläschchen, welche mit einem nicht luftdicht schliessenden Korke versehen sind, so dass jedes davon ungefähr 2 g des Nitrils enthält, und fügt einen Ueberschuss von sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und die nothwendige Menge reines Zink hinzu. Nach zwei bis drei Wochen ist die Reduktion beendigt und man kann an die Gewinnung der Base schreiten.

Man giesst zu dem Ende den Inhalt von je 2 oder 3 Kölbchen in einen grossen Ballon, versetzt mit einem sehr starken Ueberschuss von festem, gepulverten Aetzkali und destillirt im Dampfstrom.

Es geht nebst vielem Ammoniak ein in Wasser sehr leicht lösliches Oel über, welches auf folgende Art vom Wasser und Ammoniak getrennt wird.

Die wässrige Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockene abgedampft. Der gelbgrüne Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit so viel gepulvertem Kali versetzt, bis sich die Base ölförmig abzuscheiden beginnt. Man schüttelt hierauf 4 oder 5 Mal mit Aether aus und lässt den ätherischen Auszug sehr langsam am Wasserbade verdunsten. Die grösste Menge des Ammoniaks bleibt dabei im Wasser gelöst.

[1]) Diese Berichte XIV, 1058.

Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt das Furfurylamin als ein lichtgelb gefärbtes Oel, welches, nach dem Trocknen mit geschmolzenem Aetzkali, durch fraktionirte Destillation gereinigt wird.

Schon beim ersten Ueberjagen geht fast die ganze Flüssigkeit zwischen 140° und 150° über, nach vier- bis fünfmaligem Destilliren siedet die grössere Fraktion constant bei 145—146° bei einem Barometerstand von 761 mm.

Die Analysen stimmen mit den für die Formel „C_5H_7NO“ berechneten Zahlen auf das Genaueste überein:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_7NO
C	61.84	61.86 pCt.
H	7.23	7.21 -
N	14.46	14.44 -
O	—	16.49 -
		100.00 pCt.

Dampfdichte[1]).

Gefunden	Berechnet
49.1	48.5

Das Furfurylamin ist eine farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischen lässt. Sie ist leichter als dieses. Nach längerem Stehen am Licht und an der Luft, färbt sich das Furfurylamin gelb. Es besitzt einen ziemlich starken, charakteristischen, an Coniin lebhaft erinnernden Geruch. Es ist eine starke Base und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze.

Wenn man das Furfurylamin in stark concentrirter Salzsäure löst, so erhält man eine gelbgefärbte Flüssigkeit, die beim Kochen dunkelgrün wird. Beim Verdünnen derselben fallen rothbraune Flocken eines harzartigen Körpers aus. Desgleichen erhält man gelbgrün gefärbte Lösungen, wenn man das Furfurylamin mit einem Ueberschuss von Salzsäure im Vacuum eindampfen lässt. Wenn man das

Salzsaure Salz ($C_5H_7NO.HCl$) rein erhalten will, muss man das Furfurylamin mit verdünnter Salzsäure sehr genau neutralisiren und im Vacuum abdunsten lassen. Es bildet, so bereitet, farblose Prismen oder Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind.

Versetzt man eine farblose[2]) Lösung der Base in überschüssiger, verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so fällt augenblicklich ein prachtvoller, aus dünnen, glänzenden, kleinen, rhombischen Blättchen

[1]) Nach der Goldschmiedt-Ciamician'schen Methode.

[2]) Ist die Lösung gelb oder gelbgrün gefärbt, so hat das Platindoppelsalz eine citronengelbgrüne Farbe und giebt bei der Analyse keine gut stimmenden Resultate. Dieses erklärt unsere früher (diese Berichte XIV, 1059) mitgetheilten schlecht übereinstimmenden Zahlen.

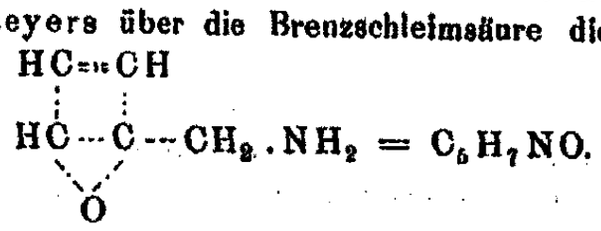
von orangegelber Farbe bestehender Niederschlag heraus, welcher das Platindoppelsalz des Furfurylamins ($[C_5H_7NO.HCl]_2PtCl_4$) darstellt. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich, in concentrirter Salzsäure fast unlöslich.

Die Analysen des im Vacuum getrockneten Salzes bestätigten die oben angegebene Formel:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_7NO.HCl)PtCl_4$
C	19.60	19.80 pCt.
H	2.83	2.64 -
Pt	32.22	32.54 -

Die Ausbeute an Furfurylamin aus dem Nitril der Brenzschleimsäure ist nicht gut und übersteigt nie 20 pCt. des angewendeten Furfuronitrils. Trotzdem ergaben alle anderen von uns versuchten Reduktionsmittel, wie z. B. Natriumamalgam in saurer Lösung, Eisenfeile und Essigsäure u. s. w. nur viel schlechtere Resulsate.

Die Constitutionsformel unserer Base muss nach den Untersuchungen Baeyers über die Brenzschleimsäure die folgende sein:



$$HC{=}CH \quad HC{-}C{-}CH_2.NH_2 = C_5H_7NO.$$

Als unsere nächste Aufgabe betrachten wir die Elimination des im Furfurylamin enthaltenen Sauerstoffs.

Zuletzt wird es vielleicht hier am Platze sein, die Siedepunkte des Furfuronitrils und des Furfurylamins jenen der entsprechenden Benzolverbindungen gegenüber zu stellen:

Furfuronitril $[C_4H_3O.CN]$ siedet bei 147°
Furfurylamin $[C_4H_3O.CH_2NH_2]$ siedet bei 145—146°
Benzonitril $[C_6H_5.CN]$ siedet bei 191°
Benzylamin $[C_6H_5CH_2.NH_2]$ siedet bei 183°.

Wie man sieht, ist die Siedepunktsdifferenz zwischen Nitril und Amin in der Benzolreihe bei weitem grösser als in der Furfurgruppe.

Rom, Istituto Chimico.

---

277. Ad. Claus und O. Zimmermann: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Naphtolsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Gegenüber der grossen Leichtigkeit, mit welcher bekanntlich β-Naphtol ätherificirt wird, mit welcher es z. B. durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor in den Phosphorsäureäther übergeführt wird, musste es von Interesse erscheinen, auch die β-Naphtolsulfon-

säure, resp. ein Salz derselben, der Umsetzung mit Phosphorsuperchlorid zu unterziehen. — In der That entstehen bei dieser Reaktion eine ganze Reihe von interessanten Verbindungen, deren Bildung einerseits von der Menge des zur Anwendung kommenden Reagens und andererseits von der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, abhängt und deren Verschiedenheit wesentlich dadurch bedingt ist, in welcher Weise die β-Naphtolhydroxylgruppe bei der Reaktion in Mitleidenschaft gezogen wird.

Auf vollkommen entwässertes β-Naphtolsulfonsaures Kali wirkt Phosphorpentachlorid erst bei einer Temperatur von 50—60° C. ein, und bei Einhaltung dieser Temperatur scheint nur 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül des Salzes zu reagiren. Nach 1—2stündigem Erhitzen auf 60° C. ist ein Gemisch gleicher Moleküle unter ziemlich reichlicher Entwicklung von Salzsäure in eine teigige, weiche Masse verwandelt, die beim Ausschütteln mit Aether alle organische Masse von diesem in Lösung aufnehmen lässt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man einen noch etwas Phosphoroxychlorid einschliessenden Rückstand, dem man dieses durch Zersetzen mit kaltem Wasser vollkommen entziehen kann, ohne dass nennenswerthe Mengen der organischen Substanz dabei verändert und in die wässrige Lösung übergeführt werden. — Offenbar ist bei der Einwirkung als primäres Produkt β-Naphtolsulfonchlorid entstanden, dennoch aber repräsentirt die Reaktionsmasse durchaus nicht einen einheitlichen Körper, sondern ist vielmehr ein Gemenge einer ganzen Reihe von Verbindungen. Diese sind unzweifelhaft durch secundäre Umsetzung der Naphtolhydroxylgruppe mit den entstandenen Chloriden gebildet, und dieser secundären Umsetzung verdankt ebenso unzweifelhaft die bei der Reaktion auftretende Salzsäure ihre Entstehung. — Die einfachste Verbindung, die sich auf diese Weise aus dem β-Naphtolsulfonchlorid ableiten lässt, ist das innere Anhydrit der Naphtolsulfonsäure: $C_{10}H_6\begin{cases}O\\|\\SO_2\end{cases}$, entstanden nach dem Schema: $C_{10}H_6\begin{cases}O\,|H|\\|Cl|\\S\;O_2\end{cases}$; leider liess sich nicht feststellen, ob dieser einfachste Ester wirklich entsteht, dass aber die Esterificirung der Naphtolhydroxylgruppen mit $S<^{O_2}_{Cl}$-gruppen anderer Moleküle stattfindet und dass auch Phosphoroxychlorid an der Aetherificirung theilnimmt, das haben wir, wenn auch nicht in dem direkt erhaltenen Produkt, so doch mit aller Sicherheit nachgewiesen. Es ist nämlich, wie unsere eingehenden Untersuchungen uns gelehrt haben, nicht möglich, aus der direkt erhaltenen Reduktionsmasse die

einzelnen Produkte zu isoliren, da dieselben in ihrem Verhalten gegen Trennungsmittel, die keine Zersetzungen herbeiführen, sich zu nahe stehen; aber durch Behandeln mit kochendem Wasser kann man sie leicht in Säuren überführen, die, wenigstens der Hauptsache nach, die Esterbindungen noch unverändert enthalten und sich durch ihre Salze von einander trennen lassen. Wie man leicht einsieht, müsste durch Wasser aus dem erwähnten inneren Anhydrit, ebenso wie aus dem primär entstandenen Naphtolsulfonchlorid, die ursprüngliche Säure regenerirt werden. Und in der That erhält man durch Kochen mit Wasser je nach Umständen von dieser Säure mehr oder minder beträchtliche Mengen wieder. Diese Rückbildung der Säure erfolgt jedoch im Ganzen so leicht, dass es bei der Beständigkeit, welche die anhydrische β-Naphtolsulfonbindung zwischen 2 verschiedenen Molekülen gegen Wasser zeigt, gering gesagt unwahrscheinlich sein dürfte, das einfache Anhydrit: $C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ | \\ SO_2 \end{matrix}$ in dem Reaktionsprodukt als vorhanden anzunehmen. Ausser der β-Naphtolsulfonsäure ist in der durch Kochen mit Wasser erhaltenen Lösung des in Aether gelöst gewesenen Reaktionsproduktes neben Salzsäure noch β-Naphtolsulfonsäureäthernaphtolsulfonsäure von der Formel:

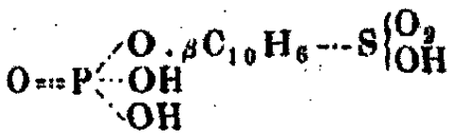
$$\beta\text{---}C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_2\text{---}O\text{---}\beta\text{-}C_{10}H_6 \end{matrix} \text{---} SO_2.OH,$$

welche ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Kalisalz bildet, und im einfachsten Fall noch eine Disulfonaphtolätherpyrophosphorsäure der folgenden Zusammensetzung enthalten:

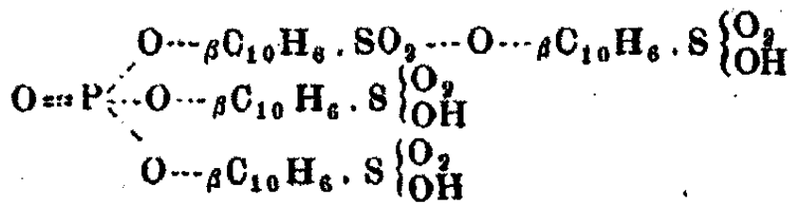
$$O{=}P \begin{matrix} O\text{---}\beta C_{10}H_6\text{---}S \begin{matrix} O_2 \\ OH \end{matrix} \\ OH \end{matrix}$$
$$O$$
$$O{=}P \begin{matrix} OH \\ O\text{---}\beta C_{10}H_6\text{---}S \begin{matrix} O_2 \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$$

deren Kalisalz sich durch seine sehr bedeutende Löslichkeit in Alkohol und Wasser leicht vom β-Naphtolsulfonsauren Kali trennen lässt.

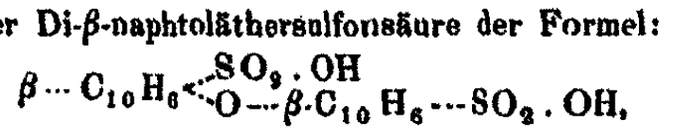
Wendet man auf 1 Molekül β-Naphtolsulfonsaures Kali zur Umsetzung mehr als 1 Molekül Phosphorpentachlorid, zunächst 2 Moleküle, an und lässt die Reaktion bei höherer Temperatur, etwa bei 100 bis 150° C. verlaufen, so gestalten sich die Verhältnisse noch complicirter. Man erhält dann, beim Zersetzen der in Aether aufgelösten Reaktionsprodukte durch kochendes Wasser, neben den genannten Säuren, noch 2 Säuren, die als Sulfonaphtoläther des normalen Phosphorsäuretrihydrates aufzufassen sind, nämlich:



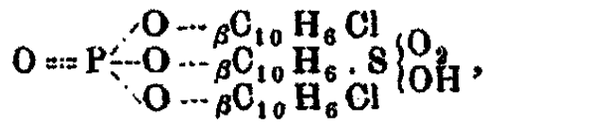
und



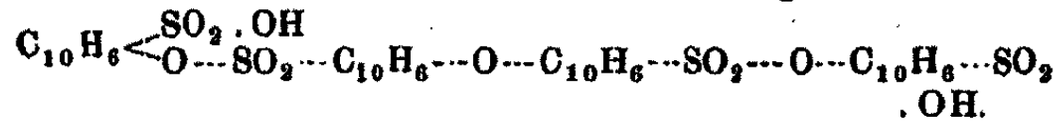
daneben ferner Di-β-naphtoläthersulfonsäure der Formel:



in welcher Aetherification zweier Naphtolhydroxylgruppen stattgefunden hat: weiter, namentlich wenn die Temperatur bis auf 150° C. gesteigert worden ist, ein Dichlornaphtalin, bei dessen Entstehung die Sulfongruppe in Form von Sulfinchlorid ($SOCl_2$) ausgetreten und die Naphtolhydroxylgruppe zugleich durch Chlor ersetzt ist; dann einen Phosphorsäurenaphtoläther, der theils von Naphtolsulfonsäure theils von einem, unter Austritt der Sulfongruppe entstandenen Chlornaphtol derivirt, von der Formel:



und endlich eine durch Aetherificirung von 4 Molekülen β-Naphtolsulfonsäure entstandene Säure der Zusammensetzung:



Werden endlich auf 1 Molekül des sulfonsauren Salzes 3 Moleküle Phosphorpentachlorid angewandt und wird dabei die Temperatur auf etwa 165° C. gesteigert, so erfolgt in vorwiegender Menge die Bildung von Dichlornaphtalin und von Phosphorsäureäther des Chlornaphtols, aus welchem letzteren man schon beim anhaltenden Kochen mit Wasser, besser nach dem Verseifen mit Kali durch Destillation der sauergemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, das neue Chlornaphtol gewinnen kann. Von einem bestimmten Punkt der Steigerung der Reaktionsenergie an wird also die Eliminirung der Sulfongruppe unter Substituirung derselben durch Chlor bewirkt, und dann kann auch die Chlorirung der Naphtolhydroxylgruppe erreicht werden. Aber jedenfalls erfolgt das letztere entschieden schwieriger und später, als das erstere, denn unter keinen Bedingungen ist es uns gelungen, eine Chlornaphtylsulfonverbindung zu erhalten, so sehr wir uns auch bemüht haben, eine solche aufzufinden. —

1) β-Naphtolsulfonsäureäther, β-naphtolsulfonsaures Kali: $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_2\cdots O\cdots C_{10}H_6\cdots SO_2.OK\end{cases}$

Wird am einfachsten, in der Menge von etwa 9—10 pCt. des angewendeten naphtolsulfonsauren Kalis, erhalten, wenn 1 Molekül des letzteren Salzes mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid etwa 2 Stunden lang auf 100° C. erhitzt, sodann mit Aether und Wasser die Reaktionsmasse ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser bis zum Verjagen des Aethers und bis zur vollkommen klaren Lösung gekocht wird. Nach dem Neutralisiren der heissen Lösung mit kohlensaurem Kali krystallisirt das in Wasser schwer lösliche Salz beim Erkalten aus: durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es in der Hitze ziemlich löslich ist, wird es in Form farbloser Blättchen erhalten. — Beim Abglühen des Salzes wurden erhalten:

18.65 pCt. K_2SO_4, berechnet: 18.59 pCt.

Die Schwefelbestimmung ergab: S = 14.88 pCt.; berechnet 13.67 pCt.

Mit salpetersaurem Silber giebt das Salz einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, aus dem durch Zersetzen mit Salzsäure die freie Säure erhalten wird, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, und aus heisser, wässriger Lösung sich als gelatinöse, durchscheinende, weisse Masse ausscheidet — durch Kochen mit überschüssigem Alkali wird das Salz, wie die freie Säure in β-naphtolsulfonsaures Kali übergeführt, dessen Entstehung sich sofort durch die intensiv blaue Fluorescenz der alkalischen Lösung zu erkennen giebt — durch Salzsäure wird das Kalisalz nicht zersetzt, sondern krystallisirt aus der heissen, salzsauren Lösung unverändert wieder aus.

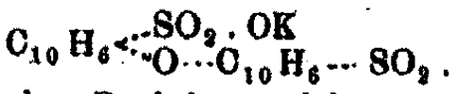
2. Das, von 4 Molekülen β-naphtolsaurem Kali derivirende, Salz von der Formel:

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_2.OK\\O\cdots SO_2\cdots C_{10}H_6\cdots O\cdots C_{10}H_6\cdots SO_2\cdots O\cdots C_{10}H_6\cdots SO_2.OK,\end{cases}$$

wir nennen es tetraanhydronaphtolfonsaures Kali, entsteht hauptsächlich, wenn das, durch Erhitzen von 1 Molekül naphtolsulfonsaurem Kali mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 150° C. erhaltene, Produkt, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, mit Wasser gekocht und die erhaltene Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisirt wird. — Es scheidet sich aus der wässrigen Lösung als gelatinöse Masse aus, die aus Alkohol in kleinen, undurchsichtigen, kugeligen Massen erhalten wird: durch verdünnte Salzsäure wird es zerlegt und scheidet die Säure in Flocken, die sich zu einer weichen Masse zusammenballen, ab. — Die Analysen des noch näher zu untersuchenden Salzes ergaben folgende Resultate:

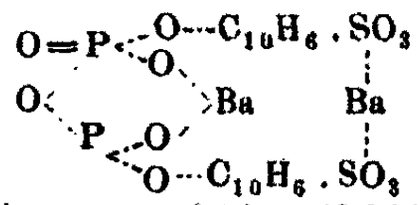
	Gefunden	Berechnet
K_2SO_4	18.78	18.95 pCt.
S	13.95	13.94 -

3. β-naptholätherdisulfonsaures Kali:



wird erhalten aus dem Reaktionsprodukt von 1 Molekül β-naphtolsulfonsaurem Kali und 2 Molekülen Phosphorpentachlorid nach zweistündigem Erhitzen auf 100° C.; die mit kaltem Wasser ausgezogene Reaktionsmasse wird mit heissem Wasser bis zur Lösung gekocht und diese Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt. — Zuerst krystallisirt Salz 1), dann ein Gemenge dieses Salzes mit β-naphtolsulfonsaurem Kali — dieses Gemenge wird durch Alkohol getrennt, in dem unser Salz leicht löslich; aus Wasser scheidet es sich in undeutlichen, zweigartigen Gebilden ab. Die Schwefelbestimmung ergab: 12.90 pCt., berechnet: 12.64 pCt. Schwefel.

4. Aetherpyrophosphorsäure - Dinaphtolsulfonsaurer Baryt[1]):

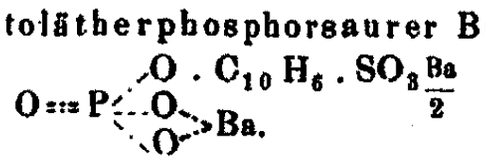


von den, durch Erhitzen von gleichen Molekülen sulfosaurem Salz und Phosphorpentachlorid auf 100°, durch Auswaschen der Reaktionsmasse mit kaltem Wasser, dann Auflösen in kochendem Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Kali, dargestellten Kalisalzen bleibt nach dem Auskrystallisiren des Salzes 1) und des β-naphtolsulfonsauren Kalis das sehr leicht lösliche Salz dieser Säure in den Mutterlaugen: diese werden mit Schwefelsäure zersetzt, das schwefelsaure Kali auskrystallisirt und dann die Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt; aus der concentrirten Lösung fällt das Barytsalz auf Zusatz von Alkohol in kleinen Krystallblättchen aus.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31.85	30.99 pCt.
S	7.44	7.63 -
P	7.21	6.98 -

Durch Kochen mit überschüssigem, freien Alkali wird das Salz leicht in phosphorsaures und β-naphtolsulfonsaures Salz zerlegt.

5. Sulfonaphtolätherphosphorsaurer Baryt:



Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich und wird aus dem leicht löslichen Kalisalz, das am reichlichsten aus den Reaktionsprodukten von 1 Molekül naphtolsulfonsaurem Kali und 2 Molekülen

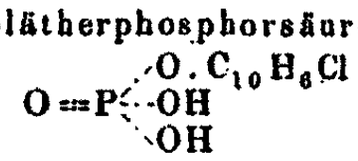
[1]) Oder disulfonaphtolätherpyrophosphorsaurer Baryt.

Phosphorpentachlorid bei Erhitzen auf 100° C. gewonnen wird, in gleicher Weise, wie für Salz 4) beschrieben, erhalten; nur braucht man in diesem Fall die Barytsalzlösung nicht mit Alkohol zu fällen, vielmehr scheidet sich der grösste Theil des Salzes zugleich mit dem schwefelsauren Baryt aus und muss diesem durch Auskochen mit vielem Wasser entzogen werden: das Salz fällt beim Erkalten der heissen Lösung als Pulver aus.

	Berechnet	Gefunden
Ba	40.53	40.43 pCt.
S	6.32	6.18 -
P	6.12	6.25 -

Auch diese Verbindung wird durch Kochen mit freiem Alkali leicht in phosphorsaures und β-naphtolsulfonsaures Salz zerlegt. —

6. Chlornaphtolätherphosphorsäure:



Diese Säure, die unzweifelhaft aus dem, der vorhergehenden Verbindung zu Grunde liegenden, Chlorid durch Austritt der SO_2-Gruppe entstanden ist, wird in geringen Mengen gewonnen aus der Reaktionsmasse, die durch Erhitzen von 2 Molekülen Phosphorpentachlorid mit 1 Molekül sulfonsaurem Salz auf 150° C. entsteht. Nachdem diese in der üblichen Weise mit kaltem Wasser ausgewaschen, sodann in kochendem Wasser gelöst und endlich diese Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt ist, wird nach dem Auskrystallisiren der Salze 1) und 2) die noch heisse Mutterlauge mit Salzsäure übersättigt: Beim Erkalten fällt die Säure in kleinen, glänzenden Blättchen aus, die aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden können und bei 205° C. (uncorr.) schmelzen. Beim anhaltenden Kochen mit freiem Alkali wird die Säure in Phosphorsäure und Chlornaphtol zerlegt, welches letztere nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung in Krystallnädelchen ausfällt.

Eine Phosphorbestimmung der Säure liess finden:
11.42 pCt., während sich 11.95 pCt. berechnen.

7) Dichlornaphtalin: $C_{10}H_6Cl_2$. Diese Verbindung entsteht stets, wenn β-naphtolsulfonsaure Salze mit mehr als 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 100° C. übersteigende Temperatur erhitzt werden. Eine gute Darstellungsmethode ist die, dass 1 Molekül Salz mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid etwa 5 Stunden im Oelbad auf 165° C. (Thermometer in Oel) erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle eine weiche, bröckliche Masse und durch einfaches Destilliren derselben mit Wasser wird das Dichlorid, das sich in weissen Krystallen im Destillat ausscheidet, gleich rein erhalten. Die-

ses Dichlornaphtalin ist identisch mit dem s-Dichlornaphtalin, welches Cléve (Bull. soc. chim. 26, 244; Jahresber. 1876, 405) aus β-Naphtalindisulfonsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid zuerst erhalten hat.

Die Verbindung schmilzt bei 135° C. (uncorr.) und siedet bei 285° C. (uncorr.), ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Man erhält sie aus heissem Alkohol oder durch Sublimation in Nadeln, aus Aether und Benzol dagegen krystallisirt sie in prachtvollen, grossen, monoklinen Tafeln, deren krystallographische Beschreibung Hr. Prof. Groth nächstens mittheilen wird. — Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	60.92	60.22 pCt.
H_6	3.04	3.31 -
Cl_2	36.04	36.47 -

Mit der weiteren Untersuchung dieses Dichlornaphtalins ist Hr. Dehne im hiesigen Laboratorium beschäftigt. —

8) Chlornaphtol: $C_{10}H_6.Cl.OH$. Man erhält diese Verbindung zugleich mit der vorhergehend beschriebenen, wenn man nach der dort gegebenen Vorschrift verfährt, und die Trennung beider ist sehr einfach, da das Chlornaphtol nur sehr schwer mit Wasserdämpfen überzutreiben ist. In der ursprünglichen Reaktionsmasse des Phosphorpentachlorids auf naphtolsulfonsaures Kali ist das Chlornaphtol nicht als solches enthalten, sondern es entsteht erst bei der Destillation derselben mit Wasser und zwar einmal aus der sub 6) beschriebenen Naphtolätherphosphorsäure, der Hauptsache nach aber aus einer anderen, complicirter zusammengesetzten Verbindung, deren Formel wir ihrer unhandlichen Eigenschaften wegen noch nicht genau feststellen konnten, die aber, da sie sich in Phosphorsäure, Naphtolsulfonsäure und Chlornaphtol beim Kochen mit überschüssigem Alkali spaltet, wohl als der gemischte Phosphorsäureäther von Chlornaphtol und Naphtolsulfonsäure anzusprechen ist, etwa der folgenden Struktur entsprechend:

$$O=P\begin{cases}O.C_{10}H_6.SO_3H\\O.C_{10}H_6.Cl\\O.C_{10}H_6.Cl.\end{cases}$$

Hat man nämlich nach der unter 7) beschriebenen Methode das Dichlornaphtalin abdestillirt, so krystallisirt beim Erkalten des wässrigen Inhalts des Destillirgefässes Chlornaphtol aus, während sich zugleich ein braunes, nicht erstarrendes Oel, unlöslich in Wasser, auf dem Boden ansammelt. Dieses ist die eben besprochene Verbindung, aus der man nach dem Kochen mit Kali und Ansäuern der erhaltenen alkalischen Lösung weitere Mengen von Chlornaphtol erhält. — Das Chlornaphtol krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen

Nädelchen; in Alkohol, Aether u. s. w. ist es sehr leicht löslich, und hinterbleibt aus diesen Lösungen in Form einer verfilzten Masse; es sublimirt zu stark glänzenden, farblosen, feinen Prismen, welche bei 115° C. (uncorr.) schmelzen. — Zwei mit dem reinen Präparat bis jetzt ausgeführte Chlorbestimmungen haben finden lassen: 20.44 pCt., und 20.25 pCt. Chor, während die Formel: $C_{10}H_6 . Cl . OH$ verlangt: 19.84 pCt. Chlor. —

Die weitere Untersuchung des Chlornaphtols und der anderen, im Vorstehenden vorläufig beschriebenen Verbindungen behalte ich mir vor. Ebenso ist Hr. Fasolt mit dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die β-Naphtoldisulfonsäuren beschäftigt, und über die Reaktion von Phosphorpentachlorid und α-Naphtolsulfonsäure, deren Untersuchung ich in Gemeinschaft mit Hrn. Oehler ausgeführt habe, werde ich mir erlauben in einem der nächsten Hefte zu berichten. —

Freiburg, den 26. Juni 1881.

---

278. W. Will: Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und von Alkylhalogenen auf substituirte Sulfoharnstoffe.

[Vorgetragen in der Sitzung am 27. Juni vom Verfasser.]

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLVII.]

Die Einwirkung von Phosgengas auf Harnstoff ist von Schmidt [1]) untersucht worden. Er erhitzte gewöhnlichen Harnstoff mit überschüssigem Chlorkohlenoxyd zwei Tage lang auf 100° und erhielt einen Carbonyldiharnstoff, der bei weiterer Digestion mit Chlorkohlenoxyd auf 160° Dicyansäure neben Cyanursäure lieferte.

Ganz anders wirkt das Phosgengas auf Sulfoharnstoffe. Beide reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur meist unter Wärmeentwicklung auf einander.

Das zu meinen Versuchen nöthige Chlorkohlenoxyd habe ich zum Theil nach der vortrefflichen Methode von Wilm und Witschin, zum Theil bei Mangel an Sonnenlicht nach der Methode von Paterno [2]) (durch Ueberleiten von Chlor und überschüssigem Kohlenoxyd über Kohle) dargestellt und in abgekühltem Benzol aufgefangen. Auch bei letzterem Verfahren erhält man leicht Lösungen von 20—25 pCt., welche sich lange Zeit unverändert in verkorkter Flasche aufbewahren und sich bequemer handhaben lassen, als das reine Chlorkohlenoxyd.

---

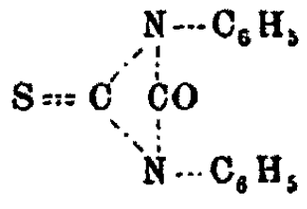
[1]) Journal pr. Chem. N. F. 5, 84.
[2]) Diese Berichte XI, 1838.

1) Einwirkung von Phosgengas auf Sulfocarbanilid.

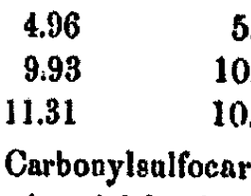
Wird in Benzol suspendirtes Sulfocarbanilid unter Umrühren mit überschüssiger Phosgenlösung versetzt, so tritt unter Erwärmung fast völlige Lösung und nach einiger Zeit eine starke Salzsäureentwicklung ein. Man giesst die Lösung von dem gallertartigen Rückstand ab, der um so beträchtlicher ist, je höher die Temperatur bei der Reaction gestiegen ist, und wascht denselben mit kaltem Aether aus. Im Rückstand wurde Carbanilid, Sulfocarbanilid und Triphenylguanidin nachgewiesen. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine Substanz in schönen, glasglänzenden Prismen aus, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus Aether constant bei 87° schmilzt. Die Analyse führt zu der Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}N_2SO$.

	Berechnet	Gefunden
C	66.1	66.4 pCt.
H	3.8	4.2 -
N	11.02	10.98 -
S	12.99	13.17 - .

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Schon beim Kochen mit Wasser, rascher beim Erhitzen mit Salzsäure oder Natriumhydrat in alkoholischer Lösung tritt Zersetzung ein. Es scheidet sich in schönen Nadeln krystallisirendes Carbanilid (Schmelzp. 237°) aus, während in der Lösung Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthalten sind. Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak zersetzt sich die Verbindung zu Sulfocarbanilid, das in perlmutterglänzenden Blättchen auskrystallisirt (Schmelzp. 147°) und Harnstoff, der aus dem Filtrat mit Salpetersäure ausgefällt werden kann. Bei Einwirkung von Anilin entsteht glatt Carbanilid und Sulfocarbanilid. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, geht die Verbindung plötzlich unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid in eine in Benzol leicht lösliche, über 230° siedende Base über, welche durch die Analyse ihres aus der Benzollösung mit Salzsäuregas gefällten salzsauren Salzes, sowie durch Ueberführung in Carbanilid, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, und in Triphenylguanidin, durch Erwärmen mit Anilin, als das von Weith beschriebene Carbodiphenylimid erkannt wurde. Die fragliche Substanz ist ein Carbonylsulfocarbanilid, das entsteht, indem entweder die beiden Wasserstoffatome der Anilinreste durch die Kohlenoxydgruppe ersetzt werden,



oder indem unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure zunächst die Gruppe COCl an den Schwefel tritt, während sich die doppelte Bindung desselben löst[1]), und die so entstandene Substanz $C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5H\\S.COCl\end{cases}$ sich unter Abspaltung eines weiteren Moleculs Salzsäure zersetzt hat, so dass ein Körper von der folgenden Constitution resultirt:



Für die letztere Auffassung spricht der Umstand, dass beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in in wenig Benzol suspendirtes Sulfocarbanilid zunächst eine klare Lösung entsteht, welche dann plötzlich unter Salzsäureentwicklung zu einer Krystallmasse des Carbonylsulfocarbanilids gesteht, und die Abspaltung von Kohlenoxysulfid beim Erwärmen der Verbindung für sich oder mit verdünnten Säuren und Alkalien. Diese Auffassung schliesst sich an die Liebermann'sche Auffassung von der Constitution der Sulfohydantoine an.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Ditolylsulfoharnstoff.

Ganz ebenso wie auf die Phenylverbindung wirkt das Chlorkohlenoxyd auf Ditolylsulfoharnstoff. Wird derselbe mit einer Benzollösung des Phosgens übergossen, so löst sich der grösste Theil auf und bald erstarrt die Lösung, indem sich eine in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 116° bildet. Die Analysen führten zu der Zusammensetzung: $C_{16}H_{14}N_2SO$.

	Berechnet	Gefunden
C	68.08	68.30 pCt.
H	4.96	5.47 -
N	9.93	10.36 -
S	11.31	10.89 - .

Die Verbindung, das Carbonylsulfocarbtoluidid, ist leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie zeigt dieselbe Unbeständigkeit wie die Phenylverbindung. Mit Salzsäure oder Kaliumhydrat in Alkohol gekocht, geht sie in Carbotoluidid (Schmelzp. 257°), mit alkoholischem Ammoniak in Sulfocarbtoluidid (175°) und Harnstoff über.

Schon bei längerem Trocknen im Wasserbad, schneller beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt, liefert sie unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid eine schön krystallisirende, bei 60° schmelzende, in

[1]) Diese Berichte VII, 10.

Benzol und Aether sehr leicht lösliche Substanz, das Carboditolylimid. $C_{16}H_{14}N_2SO$.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	81.08	80.85 pCt.
H	6.30	6.33 -

Man erhält die Base in dicken Prismen durch Verdunsten ihrer ätherischen Lösung. Salzsäuregas fällt aus der Lösung in Benzol ein in Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Wasser, wässriger Salzsäure oder Natronlauge erwärmt, geht sie leicht in Ditolylharnstoff über. Die freie Base destillirt unzersetzt bei einer Temperatur oberhalb 230°.

Erwärmt man das Carboditolylimid mit Anilin, verjagt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf und löst den Rückstand in verdünnter heisser Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten das Chlorhydrat eines Phenylditolylguanidins aus.

Chlorbestimmung des salzsauren Salzes: $C_{21}H_{21}N_3$, HCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.09	10.05 pCt.

Elementaranalyse: $C_{21}H_{21}N_3$, HCl.

	Berechnet	Gefunden
C	71.68	71.53 pCt.
H	6.26	6.75 -

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird die freie Base durch Kaliumhydrat in farblosen Nadeln gefällt.

Ich habe bei dieser Gelegenheit das Carboditolylimid nach der von Weith (s. o.) zur Gewinnung des Carbodiphenylimids angegebenen Methode (Behandeln des Sulfoharnstoffs in Benzollösung mit Quecksilberoxyd) dargestellt, und dasselbe mit dem, aus Carbonylsulfocarbtolnidid erhaltenen identisch gefunden.

Auch mit Monophenylsulfoharnstoff, Diallylsulfoharnstoff u. s. w. verbindet sich Chlorkohlenoxyd schon in der Kälte, doch ist die Untersuchung der Producte noch nicht abgeschlossen. Chlorkohlensulfid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Sulfocarbanilid gar nicht ein. Ebenso wird Carbanilid unter gleichen Umständen weder durch Phosgen noch durch Chlorkohlensulfid verändert.

Es war mir mit Rücksicht auf die von Michler[1]) studirte Einwirkung des Phosgengases auf substituirte Aniline, wobei Säurechloride entstehen, indem ein Wasserstoffatom am Benzolkern durch die Gruppe COCl ersetzt wird, von Interesse, die Wirkung des Chlorkohlenoxyds auf einen tetrasubstituirten Sulfoharnstoff zu untersuchen.

---

[1]) Diese Berichte IX, 400.

Ich habe mich indess vergeblich bemüht, einen solchen darzustellen. Auf Aethylanilin wirkt Schwefelkohlenstoff bei langem Kochen unter ganz geringer Schwefelwasserstoffentwicklung ein, aber selbst bei Zusatz von Kaliumhydrat und tagelangem Erhitzen im Wasserbad, waren keine bemerkenswerthen Mengen des Sulfoharnstoffs zu erhalten.

Unter anderem versuchte ich dabei auch die Einwirkung der Jodalkyle auf Sulfocarbanilid. Es zeigte sich, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erwärmen eine kräftige Reaction stattfindet. Dieselbe vollzieht sich so, wie dies von Claus[1]) und später von Bernthsen und Klinger[2]) für die Einwirkung von Bromäthyl oder Benzylchlorid auf gewöhnlichen Sulfoharnstoff beschrieben worden ist.

Einwirkung von Jodmethyl auf Sulfocarbanilid.

Wird Sulfocarbanilid mit Jodmethyl (gleiche Molecule) am Rückflusskühler erwärmt, so erstarrt der Inhalt des Kölbchens rasch zu einer Krystallmasse, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Das Product ist das jodwasserstoffsaure Salz einer schön krystallisirenden Base, welche durch Fällen der wässrigen Lösung des Salzes mit Natriumhydrat und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird.

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 110°.

Die Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes ergab:

$(C_{14}H_{14}N_2S)$, HJ.

	Berechnet	Gefunden
J	34.24	34.31 33.99 pCt.

Die Elementaranalyse der freien Base ergab:

$C_{14}H_{14}N_2S$.

	Berechnet	Gefunden
C	69.13	69.14 pCt.
H	6.17	6.49 -

Schon bei dem Ausfällen der Base mit Natronlauge aus der salzsauren Lösung tritt ein Geruch nach Mercaptan auf. Während im Sulfocarbanilid der Schwefel sich durch Erwärmen mit Kaliumhydrat und Bleinitrat leicht nachweisen lässt, ist dieses bei der durch Addition von Jodmethyl entstandenen Base nicht mehr der Fall. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Substanz langsam zersetzt unter Bildung von Carbanilid und Mercaptan, das leicht mit Quecksilberoxyd nachgewiesen werden kann.

Erhitzt man die Substanz für sich im Siedekolben, so geht zunächst Mercaptan über und schliesslich eine hochsiedende Flüssigkeit,

[1]) Diese Berichte VII, 136; VIII, 41.
[2]) Diese Berichte IX, 492; XII, 574.

welche beim Erwärmen mit Salzsäure Carbanilid liefert und als Carbodiphenylimid erkannt wurde. Durch kochende Salzsäure wird die Base fast nicht verändert. Wird sie mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° erwärmt, so zersetzt sie sich zu Anilin und Methylmercaptan. Durch Erwärmen von Jodäthyl mit Sulfocarbanilid entsteht das jodwasserstoffsaure Salz der entsprechenden Aethylbase. Die Aethylverbindung schmilzt bei 79°, also niedriger, als die Methylverbindung. Im Uebrigen verhält sie sich ganz analog.

Analyse von $C_{15}H_{16}N_2S$:

	Berechnet	Gefunden
C	70.31	69.68 pCt.
H	6.25	6.49 -

Einwirkung von Aethylenbromid auf Sulfocarbanilid.

Auch Aethylenbromid vereinigt sich mit Sulfocarbanilid, wenn man beide am Rückflusskühler zusammen erwärmt.

Die Reaction scheint hier in zwei getrennten Phasen zu verlaufen. Zunächst lässt sich eine deutliche Reaction unter Verflüssigung der ganzen Substanz wahrnehmen, ohne dass dabei Bromwasserstoff abgespalten würde, bei längerem Erwärmen entsteht dann plötzlich eine reichliche Bromwasserstoffentwicklung. Das Reactionsproduct ist sowohl vor, wie nach der Gasentwicklung in Wasser leicht löslich und durch Natriumhydrat wird eine Base gefällt, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung in prachtvollen, irisirenden Blättchen vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt erhalten wird.

Elementaranalyse von $C_{15}H_{14}N_2S$:

	Berechnet	Gefunden	
C	70.86 pCt.	70.88	71.01 pCt.
H	5.51 -	6.13	5.80 -
S	12.59 -	12.44	— -

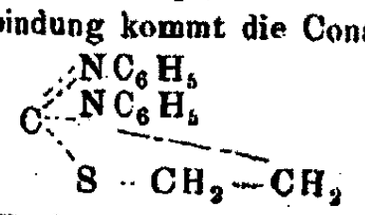
Die Substanz ist entstanden aus Sulfocarbanilid durch Addition von Aethylenbromid unter Abspaltung von 2 Moleculen Bromwasserstoff. Sie unterscheidet sich von der beschriebenen Methylverbindung sehr wesentlich durch eine viel grössere Beständigkeit. Sie verändert sich nicht beim Kochen mit Säuren oder alkoholischem Kali. Während die Methyl- und Aethylbase sich bei der trockenen Destillation leicht in Mercaptan und Carbodiphenylimid spalten, ist die Aethylenbase unzersetzt flüchtig.

Im zugeschmolzenen Rohr wird sie erst bei 200° durch concentrirte Salzsäure zersetzt. Es wurden neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff reichlich Anilin und ein mercaptanähnlich riechender Körper als Zersetzungsproducte nachgewiesen.

Es ist leicht einzusehen, dass man es hier mit Verbindungen zu thun hat, welche den von Wallach und Bleibtreu[1]) und Bernthsen[2]) beschriebenen Thioimidäthern analog zusammengesetzt sind.

Der Methylverbindung muss die Constitution: $C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5H\\S\cdots CH_3\end{cases}$, der Aethylverbindung die Constitution: $C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5H\\S\cdots CH_2\cdots CH_3\end{cases}$ zugeschrieben werden. Die genannten Verbindungen sind Methyl- resp. Aethyläther einer nach der Formel $HS-C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5.H\end{cases}$ zusammengesetzten Substanz. Man gelangt mithin durch die mitgetheilten Thatsachen zu der Auffassung, dass entweder das Sulfocarbanilid selbst in dieser Weise constituirt sei oder unter der Einwirkung von Alkyljodiden zunächst in einen so constituirten Körper umgewandelt werde. Der Aethyläther steht zu der von Lange[3]) dargestellten Diphenylsulfohydantoïnsäure in der nämlichen Beziehung wie der Kohlenwasserstoff-Aethan zu der Essigsäure.

Der Aethylenverbindung kommt die Constitution



zu. Sie ist als ein Hydrosulfodiphenylhydantoïn aufzufassen und steht zu dem Sulfodiphenylhydantoïn in demselben Verhältniss wie ein Amin zu einem Amid.

Bei der Einwirkung des Bromäthylens bildet sich offenbar zunächst die Verbindung $\left(C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5H\\S\cdots CH_2\cdots CH_2Br\end{cases}\right)$. Es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen, dieselbe zu isoliren.

Auch Glycolchlorhydrin wirkt auf Sulfocarbanilid leicht ein und ich hoffte, auf diesem Wege zu der Verbindung $C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5H\\S\cdots CH_2\cdots CH_2OH\end{cases}$ zu gelangen. Aber die gebildete Base zersetzte sich mit Kaliumhydrat unter Abscheidung von Carbanilid.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1061.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 197, 341.
[3]) s. Liebermann und Lange. Ueber die Formeln der Sulfhydantoïne diese Berichte XII, 1588.
[4]) Dem Phenylsenfölglycolid (Liebermann, Ann. 207, 140) analoge Verbindungen habe ich bis jetzt nicht erhalten können.

Diese Versuche sind indess noch nicht abgeschlossen. Ebenso wie Aethylenbromid so wirkt Propylenbromid auf Sulfocarbanilid und Aethylenbromid auf Sulfocarbtoluidid. Ich habe das Hydrosulfoditolylhydantoïn aus Paraditolylsulfocarbamid und Aethylenbromid dargestellt. Es ist eine schöne krystallisirende Base von 115° Schmelzpunkt und zeigt dieselbe Stabilität wie die Phenylverbindung. Sie zersetzt sich nicht beim Kochen mit Säuren oder Alkalien und destillirt unzersetzt.

---

279. M. Kutscheroff: Eine Bemerkung zur Frage über die Oxydation der Cholsäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im Band XII pag. 2331 dieser Berichte habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Hauptprodukt der Oxydation des krystallisirten cholsauren Baryums durch eine Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure die von Latschinoff Cholecamphersäure [1]) genannte Säure sei. Eine nähere Untersuchung aber hat gezeigt, dass es nicht Cholecamphersäure, sondern die Cholansäure Tappeiner's [2]) war.

0.2032 g der von mir erhaltenen Säure gaben nach der Verbrennung 0.4919 g Kohlensäure und 0.1602 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$,	für Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$
C	66.01	65.93	60.00 pCt.
H	8.75	7.69	8.00 -

Die Löslichkeit dieser Säure in Aether und Wasser ist folgende:

1 Theil Säure bedarf zur Lösung 3726 Theile absoluten Aether.
1 - - - - - 10693 - Wasser von 20° C.
1 - - - - - 4939 - - - 100° C.

Die in Wasser gelöste Säuremenge wurde nicht durch Titriren, sondern durch direkte Wägung des durch Abdampfen erhaltenen Rückstandes bestimmt. Die Dauer der Einwirkung des Aethers hat auf die Löslichkeit in demselben keinen Einfluss: nach einer gewissen Zeit bleibt die in Lösung gegangene Quantität Säure constant.

So war die Concentration der Lösung nach fünfstündigem Stehen folgende: 1 Theil Säure auf 3708 Theile Aether; nach 48 stündigem Stehen: 1 Theil Säure auf 3743 Theile Aether, also ein geringer Unterschied. Ganz anders verhält sich diese Substanz zu Wasser, wobei die Bedingung, unter der die Auflösung vor sich geht, eine grosse

---

[1]) Diese Berichte XII, 1518.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 194, 281.

Rolle spielt. Sättigt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und lässt 48 Stunden stehen, so erhält man die Zahl, wie sie oben für kaltes Wasser angegeben ist; bestimmt man aber die Löslichkeit, nachdem die beim Kochpunkte dargestellte Lösung auf gewöhnliche Temperatur gebracht worden ist, so findet man eine gegen die vorhergehende viel kleinere Zahl, nämlich 1 Theil Säure zu 5742 Theilen Wasser, trotz langsamer Abkühlung und häufig wiederholten Umschüttelns zur Vermeidung von Uebersättigung. Ein ähnlicher Unterschied lässt sich auch beim Lösen der Säure in kochendem Wasser beobachten. Die in obenstehender Tabelle für Wasser von 100° C. gegebene Zahl fand ich, nachdem die Lösung zur Sättigung 5 Minuten lang gekocht war; kocht man aber 10 Minuten lang, so enthält die Lösung auf ein Theil Säure 2318 Theile Wasser; nach noch längerem Kochen ca. 30 Minuten zeigt die Lösung auf ein Theil Säure nur 1351 Theile Wasser (als Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen). Möglicherweise ist diese bedeutende Löslichkeitszunahme durch eine Umwandlung der Cholansäure in Cholecamphersäure bedingt, indem die Elemente des Wassers fixirt werden. Letztere Säure löst sich viel leichter in Wasser als Cholansäure.

Das Baryumsalz wurde durch Titriren der Säure mit Barytwasser dargestellt; die mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzte wässrige Lösung scheidet einen feinen Niederschlag aus, der aus warzen- und kugelförmig gruppirten Kryställchen besteht.

0.3350 g Baryumsalz gaben 0.1517 g $BaCO_3$ entsprechend 31.50 pCt. Ba; die Formel $C_{40}H_{51}ba_5O_{19}$ verlangt 32.14 pCt. Ba, die Formel $C_{10}H_{14}BaO_4$ aber 40.89 pCt. Ba.

Die wässrige Lösung des von mir dargestellten Baryumsalzes verhält sich beim Kochen sowohl, als auch beim Durchleiten von Kohlensäure wie das cholansaure Baryum Tappeiner's, d. h. es bildet im ersteren Falle einen aus neutralem, im zweiten einen aus saurem Salze bestehenden Niederschlag.

St. Petersburg, im Mai 1881.

Laboratorium des forstwissenschaftlichen Instituts.

---

280. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

III. Mittheilung.

Ueber β-Naphtochinon.

Die mit Benzochinon, Thymochinon, α-Naphtochinon und Phenanthrenchinon ausgeführten Versuche habe ich gleichzeitig auf das sehr leicht zugängliche β-Naphtochinon ausgedehnt, die erhaltenen

Resultate aber nicht publicirt, weil Stenhouse und Groves sich das Studium des von ihnen entdeckten β-Naphtochinons vorbehalten hatten und ich in keiner Weise den Untersuchungen derselben vorgreifen wollte. Jetzt, wo auch von anderer Seite [1]) über das fragliche Chinon gearbeitet wird, erlaube ich mir, einen Theil dieser Versuche mitzutheilen und behalte mir vor, dieselben in der begonnenen Richtung fortzusetzen.

Das β-Naphtochinon reagirt wie das Benzochinon und α-Naphtochinon sehr leicht mit primären Aminen; die mit Anilin, mit *o*- und *p*-Toluidin entstehenden Körper sind sehr charakteristisch, weniger die Naphtylaminverbindung und die mit den Aminen der Fettreihe entstehenden.

Genauer untersucht ist bis jetzt nur die Anilinverbindung, deren Untersuchung ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Wahl begonnen habe.

Diese Verbindung ist nach der Formel $C_{10}H_5O_2(NHC_6H_5)$ zusammengesetzt, also mit der aus α-Naphtochinon entstehenden isomer; sie bildet sich, wenn Anilin zu einer warmen alkoholischen Lösung des Chinons zugesetzt wird und scheidet sich in prachtvoll rothen, metallisch glänzenden Nadeln oder Blättern aus [2]). Die Reaction verläuft genau wie bei dem α-Naphtochinon; auch hier wird ohne Frage gleichzeitig Hydrochinon gebildet und die filtrirte Flüssigkeit setzt in Folge dessen beim Stehen an der Luft neue Quantitäten der Anilinverbindung ab. Das entstandene Hydrochinon haben wir allerdings nicht direkt nachweisen können, doch gelingt es leicht, aus dem reinen Hydrochinon durch Stehenlassen der alkoholischen Lösung desselben mit Anilin das Anilid darzustellen.

Das β-Naphtochinonanilid ist in heissem Alkohol, Benzol und Toluol schwer löslich, beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen, langen, hellrothen Nadeln ab; aus Benzol oder Toluol werden dunklere, compaktere Nadeln erhalten. Von heissem Eisessig wird es in beträchtlicher Menge gelöst, doch ist der Eisessig nicht ohne Einwirkung auf das Anilid; **durch längeres Kochen mit Eisessig wird die Verbindung in das leicht lösliche Monanilid des α-Naphtochinons umgewandelt.** In concentrirten Mineralsäuren löst es sich auf und wird durch Wasser aus diesen Lösungen unverändert ausgeschieden.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 245 — 250°, doch sintert es schon bei 235° zusammen. Vorsichtig erhitzt, lässt es sich theilweise unzersetzt sublimiren.

---

[1]) Liebermann, Diese Berichte XIV, 1810.

[2]) Erwärmt man die Mischung länger auf dem Wasserbade, so entstehen beträchtliche Mengen einer anderen Verbindung, welche bei 180—181° schmilzt und welche die Zusammensetzung eines Trianilids hat.

Das β-Naptochinonanilid hat die Eigenschaften einer schwachen Säure; es bildet mit Metallen leidlich beständige Verbindungen, deren Reindarstellung indessen mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist; die meisten der von uns dargestellten Verbindungen ergaben bei der Analyse keine befriedigenden Zahlen; wie es scheint ist ein Wasserstoffatom des Anilids durch Metallatome vertretbar. Auch Alkoholradicale lassen sich an Stelle von Wasserstoff einführen und dürften die so entstehenden schön krystallisirenden Verbindungen wohl am besten geeignet sein, die Natur des Anilids aufzuklären.

Säureradicale haben wir dagegen nicht einführen können; Acetylchlorid und Benzoylchlorid reagiren allerdings auf das Anilid; die entstehenden Derivate sind aber chlorhaltig und wenig charakteristisch.

Das Kalium- und das Natriumsalz sind in Wasser und in Alkohol mit rothbrauner Farbe leicht löslich, in Alkalilauge unlöslich. Sie scheiden sich in harzigen beim Erkalten fest werdenden Massen aus, wenn die Lösung des Anilids in überschüssigem Alkali eingedampft wird. Die alkoholische Lösung derselben dient zweckmässig zur Darstellung anderer Salze, sowie der Aetherarten.

Das Baryumsalz ist in Wasser sehr wenig löslich, in heissem Alkohol löst es sich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, dunkelrothen Nadeln aus. Die Analyse eines solchen krystallisirten Präparats ergab 16.61 pCt. Ba; ein durch Fällung erhaltenes Baryumsalz gab 20.89 pCt., die Formel mit Ba ½ verlangt 21.6 pCt. Ba.

Das Calciumsalz ist dem Baryumsalz sehr ähnlich; die Analyse ergab 5.96 pCt. Ca. Die Formel mit Ca ½ verlangt 7.8 pCt. Ca.

Das Bleisalz ist auch in heissem Alkohol unlöslich und bildet einen braunrothen Niederschlag, dessen Analyse 39.37 pCt. Pb und 39.14 pCt. Pb ergab.

Das Zinksalz ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser in kleinen feinen Nädelchen ab. Die Analyse ergab 16.17 pCt. Zn.

Das Quecksilbersalz wurde in schönen, glänzenden, braunen Krystallblättchen erhalten, welche 37.51 und 37.61 pCt. Hg ergaben.

Die Analysen dieser drei Salze deuten auf basische Verbindungen hin.

Das Silbersalz bildet einen schön braunrothen, in Alkohol und in Wasser unlöslichen Niederschlag. Der Silbergehalt wurde bei verschiedenen Darstellungen zu 31.14 — 31.18 pCt. gefunden, während die Formel mit 1 Atom Silber 30.4 pCt. verlangt.

In höherer Temperatur zersetzen sich die Salze, man erhält hierbei in kleinen Quantitäten einen in feinen weissen Blättchen krystal-

lisirenden Körper, welcher bei 202° schmilzt. Die Zusammensetzung desselben haben wir noch nicht feststellen können.

Der Aethyläther aus dem Silbersalz mit Bromäthyl dargestellt, krystallisirt in schönen orangegelben monoklinen Krystallen, welche bei 103—104° schmelzen. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führen zu der Formel:

$$C_{10}H_5(C_2H_5)O_2 . NH C_6H_5$$

Von reducirenden Mitteln wie Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium wird das Anilid sehr leicht angegriffen, es entstehen farblose Verbindungen, welche an der Luft sich rasch röthen. Schweflige Säure wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, in höherer Temperatur findet Reduction unter Bildung einer farblosen unbeständigen in Wasser löslichen Verbindung statt.

Wie schon oben erwähnt wurde, geht β-Naphtochinonanilid beim Erhitzen mit Eisessig in α-Naphtochinonanilid über, die Umwandlung erfolgt leicht bei 140—150°, doch entsteht hier gleichzeitig durch Abspaltung des Anilinrestes etwas gewöhnliches Oxynaphtochinon. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn das β-Derivat mit Alkohol, dem 10 pCt. Schwefelsäure zugesetzt worden sind, einige Stunden gekocht wird.[1]) Das Auftreten von α-Naphtochinonanilid oder von gewöhnlichen Oxynaphtochinon ist höchst merkwürdig und kam uns sehr unerwartet; sorgfältige Vergleichung der erhaltenen Produkte mit den direkt dargestellten lassen aber keinen Zweifel darüber, dass jene Verbindungen sich thatsächlich bilden. Die Reaction ist ausserdem eine sehr glatte.

Es dürfte verfrüht sein, schon jetzt Betrachtungen über die Beziehungen der beiden Naphtochinone anstellen zu wollen. Aus den mitgetheilten Versuchen scheint nur so viel hervorzugehen, dass die Isomerie der beiden Verbindungen nicht auf eine verschiedene Stellung der Sauerstoffatome zurückgeführt werden kann, man müsste sonst den Uebergang des β-Derivats in das α-Derivat durch eine Atomverschiebung erklären wollen, zu deren Annahme vorläufig kein Grund vorhanden ist. Vielleicht enthält das β-Chinon ein oder auch beide Sauerstoffatome in ähnlicher Weise gebunden, wie das Sauerstoffatom

---

[1]) Diese eigenthümliche Umwandlung habe ich später vielfach beobachtet. Das α-Derivat bildet sich z. B. bei der Darstellung der Aetherarten, es entsteht, wenn das β-Anilid mit Bromäthyl erhitzt, oder das Silbersalz mit Acetylchlorid zusammengebracht wird. Bei einigen Reactionen entsteht gleichzeitig das schon oben erwähnte Trianilid des β-Chinons.

im Aethylenoxyd gebunden ist; vielleicht liegt auch ein Fall von Polymerie vor.

Ob die sauren Eigenschaften des β-Anilids auf das Vorhandensein einer Hydroxyl-Gruppe zurückzuführen sind, lasse ich vorläufig dahingestellt; ich hoffe diese Frage durch Spaltung der Aetherarten entscheiden zu können.

---

281. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der Pyridinbasen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLVIII; vorgetragen vom Verf.]

Am Schluss einer kleinen Abhandlung über das Coniin, welche ich der Gesellschaft vor einigen Monaten mitgetheilt habe [1]), wurde bereits darauf hingewiesen, dass ich die glatte Spaltung, welche Piperidin und Coniin bei der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl gezeigt hatten, auch an anderen Basen erproben wolle. Da Piperidin und Coniin beide der Reihe der secundären Amine angehören, so erschien es erwünscht, tertiäre Amine in den Kreis der Forschung zu ziehen, und unter diesen boten sich zunächst die Pyridin- und Chinolinbasen, als ein besonderes Interesse beanspruchend.

Ich will schon heute einige Beobachtungen über das Pyridin und seine Homologen mittheilen. Eine eingehendere Untersuchung dieser merkwürdigen Substanzen ist mir durch die Güte des Hrn. Dr. Gustav Krämer möglich geworden, welcher dieselben in der unter seiner Leitung stehenden Theerproductenfabrik des Hrn. Julius Rütgers in Erkner im Zustande vollendeter Reinheit erhalten hat. Seiner Güte verdanke ich sehr erhebliche Mengen Pyridin und seiner Homologen.

Dass sich das Pyridin, wie die Pyridinbasen im Allgemeinen, direct mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden verbindet, weiss man aus den umfassenden Untersuchungen Anderson's [2]) über diese Reihe von Basen. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind von Anderson mit Sorgfalt untersucht worden; auch habe ich seiner eingehenden Beschreibung nichts hinzuzufügen.

Ueber die den genannten Jodiden entsprechenden Hydroxyde hat Anderson nur wenig mitgetheilt; er giebt nur an, dass sie, wesentlich verschieden von den Hydroxyden des Tetramethyl- und Tetraäthyl-Ammoniums, äusserst leicht zersetzbar sind und beim Erwärmen stechend riechende basische Producte liefern, unter denen sich primäre Alkylbasen (Aethylamin) nachweisen lassen.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 705.

[2]) Anderson, Ann. Ch. Pharm. XCIV, 358.

Beim eingehenden Studium der Wärme auf die genannten Hydroxyde habe ich nun alsbald gefunden, dass die Spaltung derselben weit entfernt ist, in derselben Glätte und Einfachheit zu verlaufen, wie die entsprechende Umbildung der Hydroxyde des Methylpiperyl- und Methylconylammoniums. Als Fortsetzung der früheren Untersuchung aufgefasst, haben daher die hier zu beschreibenden Versuche nur geringe Ausbeute geliefert; auch würde ich mich kaum entschlossen haben die Arbeit, welche nach den verschiedensten Seiten hin fragmentarisch geblieben ist, zu veröffentlichen, wenn ich nicht eine längere Ferienreise beabsichtigte, welche die Versuche auf einige Zeit unterbrechen wird.

Einwirkung der Wärme auf Methylpyridylammoniumhydroxyd.

Wird eine verdünnte wässerige Lösung von Methylpyridyljodid mit Silberoxyd entjodet, so entsteht eine kaum gefärbte stark alkalische Flüssigkeit, welche das Hydroxyd enthält, und aus der sich sämmtliche Salze des Methylpyridylammoniums darstellen lassen. Schon bei gelindem Abdampfen aber bräunt sich diese Flüssigkeit, bis sich zuletzt eine dunkelbraun gefärbte amorphe Masse ausscheidet; gleichzeitig entwickelt sich ein farbloser Dampf, der sich durch einen Kühler zu farblosen, auf Wasser schwimmenden Oeltropfen verdichten lässt. Dieses Oel hat einen nicht unangenehmen aber in höchstem Grad stechenden Geruch, der entfernt an den der Senföle und Isonitrile erinnert. Wird die Destillation weiter fortgesetzt, so wird der braune ulminartige Rückstand in der Retorte zerlegt, es entsteht eine reichliche Menge basischer Producte, welche zwischen 150° und 300° sieden, und es bleibt eine aufgeblasene Kohle zurück.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Methylpyridylammoniumjodid.

Als man statt der durch Silberoxyd in Freiheit gesetzten Ammoniumbase ein Gemenge des Jodids mit Kaliumhydroxyd der Destillation unterwarf, wurden ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet. Bei allen späteren Versuchen wurde daher, der grösseren Einfachheit wegen, dieser letztere Weg eingeschlagen.

Es war zunächst von Interesse, die heftig riechende Materie zu isoliren, welche sich leider in verhältnissmässig geringer Menge bildet. Das folgende Verfahren liefert dieselbe ganz sicher und regelmässig, aber stets in nur minimaler Ausbeute.

Trockenes Methylpyridylammoniumjodid wird mit dem doppelten Gewichte gepulverten Kalihydrats gemengt und in einer kleinen Retorte — man verarbeitet zweckmässig etwa 10 g Jodid — mit so viel Wasser übergossen, dass ein dickflüssiger Brei entsteht. Schon nach einigen Augenblicken erfolgt eine kräftige Reaction, und aus der zunächst gelb und dann tiefbraun gewordenen Masse entwickeln sich

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

stechende Dämpfe, welche sich zu farblosen oder nur wenig gefärbten in Wasser fast unlöslichen Oeltropfen verdichten.

Wenn die Wärmeentwicklung erlahmt, erwärmt man mit einer Gasflamme, allein nur so lange, als sich noch Wasserdämpfe entwickeln. Würde man weiter erhitzen, so begänne in zweiter Phase die Zerlegung des braunen Rückstandes, und das riechende Product wäre stark mit anderweitigen Körpern verunreinigt. Das wässerige Destillat mit dem Oele hat eine stark alkalische Reaction, welche dem neuen Körper angehört, aber theilweise doch auch von einer kleinen Menge überdestillirten Pyridins herrührt. Letzteres kann ohne besonderen Verlust durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt werden. Das durch einen Scheidetrichter von dem Wasser getrennte Oel braucht nunmehr nur noch von anhangendem Wasser befreit zu werden. Dies geschieht mittels eines Kalistabes, den man mit dem Oel auf 100° erhitzt. Jeder unnöthige Luftzutritt ist sorgfältig auszuschliessen, da das Oel begierig Sauerstoff anzieht und verharzt. Wird das bei dem Trocknen tief braun gewordene Oel nunmehr in einem Strom von Wasserstoffgas destillirt, so erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, welche ziemlich constant bei 129° siedet. Die Ausbeute beträgt in einer gut geleiteten Operation etwa 8 pCt. des angewendeten Pyridins. Der Rest ist in der gleichzeitig gebildeten braunen Masse enthalten, deren Untersuchung einer späteren Zeit vorbehalten bleiben muss.

Das stechend riechende Oel ist eine höchst veränderliche Substanz. Werden einige Tropfen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre gebracht, so steigt das Quecksilber rasch, indem eine tiefbraune zähe Flüssigkeit entsteht. Mit Brom und Jod bildet das Oel alsbald unter Wärmeentwicklung amorphe unlösliche Substanzen. Auch beim Zusammentreffen mit Schwefel erhitzt es sich und erzeugt ein ähnliches Product. Mit Schwefelkohlenstoff und mit den Mercaptanen vereinigt es sich ebenfalls; allein keine von allen diesen Verbindungen besitzt Eigenschaften, welche zu einer näheren Untersuchung einlüden. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, verwandelt sich das Oel in eine braune Gallerte, welche, offenbar ein salzsaures Salz, in viel Wasser löslich ist. Auf Zusatz von Natriumhydroxyd zu der salzsauren Lösung erscheint der charakteristische Geruch des ursprünglichen Oels nicht wieder, dagegen entsteht ein gelatinöser, an Thonerdehydrat erinnernder Niederschlag. Die salzsaure Lösung des Oels liefert mit Platinchlorid einen schmutzig gelben amorphen Niederschlag. Mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt, liefert das Oel, neben einer braunen ulminartigen Substanz, erhebliche Mengen von Methylamin.

Bei der Analyse des Oels wurden folgende Zahlen erhalten:

	I	II	III	IV
Kohle	74.79	74.97	75.00	75.44
Wasserstoff	8.32	8.89	9.04	8.95

Für Analyse IV war das Oel über Natrium destillirt worden. Aus den angeführten Zahlen lässt sich eine Formel nicht ohne Weiteres ableiten. Mit Berücksichtigung der weiter unten bei der Analyse der entsprechenden Amylverbindung erhaltenen Zahlen bin ich geneigt für die neue Verbindung die Formel

$$C_6 H_9 N$$

anzunehmen, welche folgende Werthe verlangt:

		Theorie	Mittel der Versuche
C_9	72	75.79	75.05
H_9	9	9.48	8.80
N	14	14.73	
	95	100.00	

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Aethylpyridylammoniumjodid.

Die Reaction verläuft genau wie bei der entsprechenden Methylverbindung. Der charakteristische Geruch des gebildeten Oeles gleicht so sehr demjenigen des Methylderivats, dass ich einen Augenblick glaubte, es sei derselbe Körper entstanden, wie in dem vorher beschriebenen Versuche, das Product mithin von der Alkylgruppe unabhängig. Allein die Verschiedenheit wurde alsbald durch die Bestimmung des Siedepunktes festgestellt. Die Aethylverbindung siedet bei 148°. Auch ist die Ausbeute etwas besser. Sie beträgt beiläufig 10 pCt. des angewendeten Pyridins. Die Aethylverbindung ist bis jetzt nicht analysirt worden.

Dasselbe gilt von einer Allylverbindung, welche aus Allylpyridylammoniumjodid, und einer Aethylenverbindung, welche aus dem Aethylendipyridylammoniumbromid unter ganz ähnlichen Bedingungen gewonnen wird. Beide besitzen, obwohl etwas modificirt, den stechenden Geruch des Methyl- und Aethylderivats.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Amylpyridylammoniumhydroxyd.

Um die Natur der sonderbaren Verbindungen, welche sich in den beschriebenen Processen bilden, aufzuklären, wurden die Versuche in der Amylreihe wiederholt. Der höhere Siedepunkt, welchen die hier sich bildende Verbindung haben musste, konnte die Reindarstellung erleichtern; des höheren Moleculargewichts des Körpers wegen war eine etwas grössere Ausbeute zu erwarten, auch liess sich hoffen, dass der schon etwas schwerfälligere Amylkörper sich nicht so leicht verändern werde. Diese Hoffnung ist auch theilweise in Erfüllung gegangen. Es wurden zumal bis zu 12 pCt. des angewendeten Pyridins von der neuen Verbindung erhalten.

Wird das Amylpyridylammoniumsalz in der beschriebenen Weise mit Kaliumhydroxyd zerlegt, so zeigt die entstehende ölartige Verbindung noch immer den charakteristischen Geruch der niederen Ho-

mologen, der aber nur noch beim Erwärmen mit grösserer Schärfe auftritt.

Der Siedepunkt derselben liegt zwischen 201 und 203°. Eine Verunreinigung mit Pyridin ist daher ausgeschlossen. Gegen Sauerstoff erweist sich auch die Amylverbindung noch sehr empfindlich. Sauerstoff, über Quecksilber mit dem Oele in Berührung gebracht, wird bis zur letzten Blase absorbirt, indem ein braunes Harz entsteht. Dagegen zeigt die Amylbase die willkommene Eigenschaft, sich in Salzsäure zu lösen, ohne verändert zu werden. Aus dieser Lösung kann sie durch Zusatz eines Alkalis als Oel mit ihrem charakteristischen Geruch und allen ihren Eigenschaften wieder gewonnen werden. Erhitzt man aber die Lösung in concentrirter Salzsäure unter Druck mehrere Stunden lang auf 180°, so erfolgt eine Umbildung, wie in der Methylreihe. Neben einer humusartigen Substanz wird Amylamin in erheblicher Menge gebildet. Die so erhaltene Base wurde durch die Analyse des Platinsalzes identificirt. Der Versuch gab 33.22 pCt. Platin, das Amylaminplatinsalz enthält 33.61 pCt.

Bei der Analyse der Amylverbindung wurden folgende Zahlen erhalten:

	I	II	III	IV	V
C	78.51	78.4	78.68	78.34	—
H	11.09	11.36	11.55	11.16	—
N	—	—	—	—	10.21

Aus diesen Zahlen berechne ich die Formel

$$C_{10} H_{17} N,$$

welche folgende Werthe verlangt:

			Mittel der Versuche
C_{10}	120	79.47	78.48
H_{17}	17	11.25	11.29
N	14	9.28	10.21
	151	100.00	

Man sieht, der Kohlenstoff, welchen die Analyse geliefert hat, bleibt um ein ganzes Procent hinter dem berechneten zurück. Auch würde ich Anstand nehmen, die Formel

$$C_{10} H_{17} N$$

als den Ausdruck für die Zusammensetzung des Körpers gelten zu lassen, wenn sie nicht in der Analyse der Platinverbindung eine willkommene Bestätigung fände.

Diese Platinverbindung wird als gelber amorpher Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung gefällt. Der selbe wurde bei 100° getrocknet. Das Salz wurde dreimal dargestellt und die drei Präparate zu den folgenden Analysen verwendet, deren Ergebnisse ich mit den für die Formel

$$2(C_{10} H_{17} N . H Cl) Pt Cl_4$$

berechneten Werthen zusammenstelle.

	Theorie		Versuch						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
C_{90}	240	33.62	34.26	34.04	—	—	—	—	—
H_{36}	36	5.04	5.16	5.41	—	—	—	—	—
N_2	28	3.92	—	—	—	—	—	—	—
Pt	197	27.59	—	—	27.31	27.43	27.28	27.42	27.23
Cl_6	213	29.83	—	—	—	—	—	—	—
	714	100.00							

Bedenkt man, dass auch die Amylverbindung immer noch mit Begierde Sauerstoff anzieht, so erklärt sich wohl der bei der Analyse des Oeles selber auftretende Kohlenstoffverlust in ungezwungener Weise. Durch ähnliche theilweise Oxydation wird denn auch die Abweichung der für die Methylverbindung (S. 1499) gefundenen und berechneten Zahlen eine Erklärung finden.

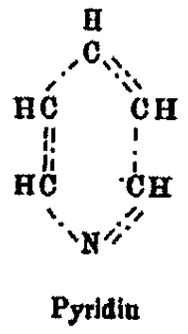
Wird die oben angenommene Formel, welche ich angesichts der schwankenden Versuchszahlen nicht ohne Zurückhaltung gebe, durch weitere Versuche bestätigt, so würde sich die Bildung der Amylverbindung, sowie sämmtlicher analoger Verbindungen, durch die Annahme erklären, dass 1 Molecul der betreffenden Jodide sich mit 1 Molecul Kaliumhydroxyd in der Weise umsetzt, dass sich die stechend riechende Verbindung und Jodkalium bilden, während der Sauerstoff des Kaliumhydroxyds in der gleichzeitig entstandenen ulminartigen Materie Verwerthung fände. Für die Amylverbindung hätte man

$$C_5H_5N.C_5H_{11}I + KHO = C_5H_5NC_5H_{11}H + KI + O.$$

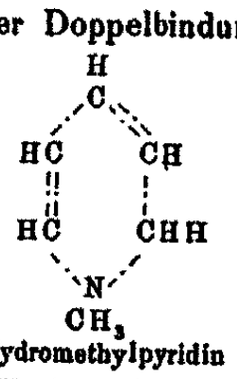
Ganz ähnlich würden die Methyl- und Aethylverbindungen zusammengesetzt sein. Man hätte die Reihe

Methylverbindung, $C_5H_5NCH_3H$
Aethylverbindung, $C_5H_5NC_2H_5H$
Amylverbindung, $C_5H_5NC_5H_{11}H$,

und wenn man die ziemlich allgemein angenommene ringförmige Bildung des Pyridins gelten lassen will, so wären die riechenden Verbindungen einfach durch die Lösung einer Doppelbindung entstanden.



Pyridin



Hydromethylpyridin

Die Versuche, auf welche sich die im Vorhergehenden mitgetheilten Auffassungen stützen, lassen vieles zu wünschen übrig. Die Schwierigkeiten, welche sich der Untersuchung entgegenstellen, sind theilweise in der Veränderlichkeit der neuen Körper begründet, sie werden aber auch ganz besonders durch den verhältnissmässig kleinen Maassstab

bedingt, in dem man arbeiten muss. Ich habe bereits auf die reichlichen Quantitäten von Pyridin hingewiesen, die ich der Güte des Hrn. Dr. Krämer verdanke, aber trotzdem habe ich niemals über nur einigermaassen erhebliche Mengen der neuen Körper verfügt. Es hat daher an Versuchen, die Ausbeute zu erhöhen, begreiflich nicht gefehlt. Da sich bei der Bildung der Verbindung der Sauerstoff des Kaliumhydrats auf einen Theil der Substanz zu werfen scheint, so lag der Gedanke nahe, diesen Sauerstoff durch den Zusatz leichtoxydirbarer Materien, Zinkstaub, Zinnchlorür und dergl., zu fixiren.

Es hat sich aber auf diesem Wege die Ausbeute nicht vermehren lassen.

Auch die Anwendung von Reductionsmitteln in wässriger Lösung hat den erwünschten Erfolg nicht erzielt. Bei diesen Versuchen sind aber einige bemerkenswerthe Erscheinungen beobachtet worden, die hier noch erwähnt werden sollen.

Einwirkung von Natriumamalgams auf Methylpyridylammoniumjodid.

Eine kalte, wässrige Lösung dieses Salzes färbt sich, mit dem Amalgam in Berührung gebracht, alsbald blau; gleichzeitig scheiden sich an dem Metalle farblose Oeltröpfchen aus, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit bald zu einer farblosen Schicht vereinigen. Diese Substanz besitzt ebenfalls einen eigenthümlichen, scharfen, die Schleimhäute heftig reizenden Geruch, welcher besonders beim Erhitzen stark hervortritt; derselbe zeigt aber keinerlei Aehnlichkeit mit demjenigen der Hydroalkylkörper, welche ich oben beschrieben habe. In der Kälte erstarrt das Oel allmählich zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Alkohol gewaschen, alsdann in Aether gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. So wurden schöne, grosse, farblose Krystalle erhalten, welche sich aber schnell verändern. Selbst unter dem Recipienten der Luftpumpe werden sie schon über Nacht schwarz und sind bald darauf zu einer schwarzen, zähen Masse zerflossen. Die frisch bereiteten Krystalle lösen sich langsam in Salzsäure auf, bei dieser Lösung erleiden sie aber schon eine tiefgehende Veränderung; Alkalien fällen aus der Lösung eine gelatinöse Materie, von der ursprünglichen ganz und gar verschieden. Mit Platinchlorid liefert die salzsaure Lösung einen amorphen, gelben Niederschlag. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Krystalle zu einer Lösung von Silbernitrat. Aus dieser Lösung scheiden sie schon in der Kälte, schneller bei gelindem Erwärmen eine reichliche Menge metallischen Silbers aus. Entfernt man den Ueberschuss des Silbers mit Salzsäure, so liefert die Lösung mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher an seiner äusseren Erscheinung und durch die Analyse als das Platinsalz des

Methylpyridylammoniums erkannt wurde. Es wurden nämlich 32.59 pCt. Platin gefunden, während die Formel 32.83 pCt. verlangt.

Die Lösungen des Aethyl- und Amylpyridylammoniumjodids verhalten sich gegen Natriumamalgam gerade so wie die der Methylverbindung; indessen sind die gebildeten Verbindungen bisher nur im flüssigen Zustande beobachtet worden. Beide zeigen gegen Silbernitrat dasselbe charakteristische Verhalten. Aus beiden wird unter Ausscheidung von metallischem Silber die ursprüngliche Materie zurückgebildet. Die Zurückbildung wurde in beiden Fällen durch die Darstellung und Analyse der betreffenden Platinsalze festgestellt. Beide Salze sind gut krystallisirt. Das Platinsalz der Aethylverbindung gab bei der Analyse 31.33 pCt. Platin, während die Theorie 31.37 verlangt. Bei der Analyse des Platinsalzes der Amylverbindungen wurden 27.55 pCt. Platin erhalten; dem Salze des Amylpyridylammoniums entsprechen 27.66 pCt.

Die durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Jodide des Methyl-, Aethyl- und Amylpyridylammoniums entstehenden Verbindungen sind so veränderlich, dass ich nicht im Stande gewesen bin, ihre Zusammensetzung festzustellen; um so erfreulicher war es, dass die analoge Behandlung der Benzylverbindung des Pyridins einen krystallischen Körper lieferte, welcher, obwohl immer noch sehr veränderlich, sich gleichwohl für die Analyse eignete.

Die Darstellung der Benzylverbindung ist derjenigen der Körper der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe vollkommen entsprechend. Der leichteren Beschaffbarkeit des Benzylchlorids halber geht man begreiflich in diesem Falle von dem Chloride des Benzylpyridylammoniums aus. Auch bei diesem Salze scheidet sich durch Eintragen von Natriumamalgam in die wässrige Lösung des Chlorids alsbald ein Oel aus, welches in Aether aufgenommen und mit absolutem Alkohol gefällt wird. Es scheiden sich schöne, kaum gefärbte Nadeln aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen werden können. In heissem Alkohol lösen sie sich mit tiefbrauner Farbe auf, um sich beim Erkalten wieder ziemlich farblos abzusetzen. Man erleidet aber durch Umkrystallisiren einen nicht unerheblichen Verlust. Beim Trocknen unter der Luftpumpe werden die Krystalle, aber nur oberflächlich, dunkel, indem auch hier eine Oxydation unverkennbar ist.

Bei der Analyse von Krystallen, die aus zwei verschiedenen Bereitungen stammten, wurden Zahlen erhalten, welche zu der Formel

$$C_{24}H_{24}N_2$$

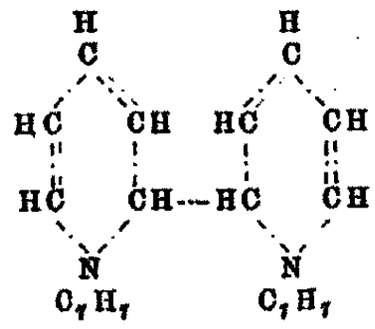
führen.

	Theorie		Versuch	
C_{24}	288	84.71	84.23	83.95
H_{24}	24	7.05	7.23	7.31
N_2	28	8.24	—	—
	340	100.00		

Hiernach wird bei der Bildung dieses Körpers einfach Chlor entzogen, und es legen sich alsdann zwei Molecule der entchlorten Verbindung aneinander:

$$2\,C_5H_5NC_7H_7Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + \begin{matrix} C_5H_5NC_7H_7 \\ \vdots \\ C_5H_5NC_7H_7 \end{matrix}$$

In jedem der ringförmig gedachten Molecule wird eine Doppelbindung gelöst, und beide Reste haften dann aneinander. Die Benzylverbindung wäre hiernach:



In der oben gegebenen Bildungsgleichung ist angenommen worden, dass das Chlor durch das Natrium entzogen werde. Das Chlor tritt jedenfalls schliesslich in der Form von Chlornatrium aus. Es ist aber doch wohl richtiger anzunehmen, dass es der durch das Amalgam entwickelte Wasserstoff ist, welcher das Chlor entfernt. Hierfür spricht einerseits die Thatsache, dass man die Doppelbasen durch Metalle, z. B. Zink in wässriger Lösung, nicht erhält, andererseits der Umstand, dass auch die durch Silberoxyd in Freiheit gesetzten Hydroxyde mit Natriumamalgam alsbald die Doppelbasen bilden. Hier erfolgt die Bildung unter Ausscheidung von Wasser, welche nur durch Wasserstoff bewirkt werden kann:

$$2\,C_5H_5NCH_3OH + HH = 2\,H_2O + \begin{matrix} C_5H_5NC_7H_7 \\ \vdots \\ C_5H_5NC_7H_7 \end{matrix}$$

Auch die Benzylverbindung, ebenso wie die entsprechenden Glieder der Methyl, Aethyl- und Amylreihe, geht bei der Behandlung mit Silbernitrat leicht wieder in ein Salz der ursprünglichen Base zurück. Diese letztere ist ebenfalls durch eine Platinbestimmung identificirt worden. Das aus der zurückgebildeten Verbindung dargestellte schwerlösliche krystallinische Platinsalz hinterliess bei dem Verbrennen 25.98 pCt. Platin. Das Benzylpyridylplatinsalz enthält 26.19 pCt.

In welcher Weise erfolgt nun oben die Rückbildung der Monohydroxylverbindung aus dem Doppelmolecul? Ein Mol. Wasser und 1 Mol. Silberoxyd enthalten die Elemente von 1 Mol. Silber und zwei Hydroxylgruppen, durch deren Antritt die zusammengelagerten Fragmente wieder vervollständigt und einer gesonderten Existenz fähig werden:

$$\begin{matrix} C_5H_5NC_7H_7 \\ | \\ C_5H_5NC_7H_7 \end{matrix} + H_2O + Ag_2O = Ag_2 + 2C_5H_5NC_7H_7OH.$$

Es schien mir von Interesse, diese Rückbildung quantitativ zu verfolgen. Zu dem Ende wurden 0.3488 g der Benzylverbindung mit einer abgewogenen Menge Silbernitrat behandelt, das ausgeschiedene Silber abfiltrirt und das gelöst gebliebene als Chlorid gefällt. Es zeigte sich, dass 0.3611 g Silbernitrat für die Umwandlung verbraucht worden waren. Das Silber in dieser Menge würde als Oxyd 4.87 pCt. Sauerstoff enthalten haben. Der oben gegebenen Gleichung nach hätten 4.70 pCt. verbraucht werden müssen.

Nach diesem Ergebnisse kann die Natur des durch Natriumamalgam aus der Benzylverbindung gebildeten Productes nicht zweifelhaft sein, und es versteht sich von selbst, dass auch den in der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe gebildeten Körpern eine ähnliche Constitution zukommen muss. Es verdient hier daran erinnert zu werden, dass Anderson bereits aus dem Pyridin selbst durch Natrium ein Doppelpyridin, ein Dipyridin, dargestellt hat, welches sich indessen der hier beschriebenen Klasse von Verbindungen nicht direct anschliesst.

Noch will ich bemerken, dass sich die Doppelbasen bei der Einwirkung der Salzsäure in hoher Temperatur ganz ähnlich verhalten wie die Hydroalkylpyridine. Es entstehen humusartige Verbindungen, während die Alkylgruppen in der Form primärer Alkylamine austreten. Die Bildung derselben wurde sowohl in der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe, als auch in der Benzylreihe nachgewiesen. Das im letzteren Falle erzeugte Benzylamin wurde noch besonders durch die Analyse des Platinsalzes identificirt. Der Versuch gab 31.25 pCt. Platin, während das Benzylamin-Platinsalz 31.47 pCt. enthält.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich, so weit meine Untersuchungen reichen, die Alkyljodide der Homologen des Pyridins sowohl gegen Natriumhydroxyd als auch gegen Natriumamalgam gerade so verhalten, wie die Alkyljodide des Pyridins. Die Versuche sind zumal mit Picolin und Lutidin angestellt worden. In allen Fällen, welche untersucht wurden, zeigten sich vollkommen ähnliche Erscheinungen, da aber die Natur des Picolins sowohl, als des Lutidins, mit welchen gearbeitet wurde, nicht mit Sicherheit festgestellt war, so unterlasse ich, an dieser Stelle auf weitere Einzelnheiten einzugehen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. N. Nagai, dessen Hilfe ich schon mehrfach dankbar anzuerkennen hatte, für die auch bei den beschriebenen Versuchen von Neuem bewährte Ausdauer, Sachkenntniss und Geschicklichkeit meinen besten Dank auszusprechen.

282. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf gechlorte Essigsäuren, und über Dichlor- und Monochlorthiacetsäureäther.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLIX.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Veranlasst durch die grosse Reactionsfähigkeit der halogenisirten Essigsäuren, hatte ich Dichlor- und Monochloressigsäure der Einwirkung des Schwefelphosphors ausgesetzt, um auf diese Weise vielleicht zur Thioglyoxylsäure und zu einer neuen Darstellungsmethode der Thiodiglycolsäure zu gelangen.

Zu dem Zwecke wurden beide Säuren mit Fünffachschwefelphosphor sowohl in offenen Gefässen über freiem Feuer, als auch in zugeschmolzenen Röhren bei 120 resp. 100° erhitzt: der Effect war in beiden Fällen derselbe. Während in der Kälte eine Einwirkung überhaupt nicht stattfand, trat beim Erwärmen eine ziemlich heftige Reaction ein, in deren Verlauf reichlich gasförmige Producte, Salzsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w., entwichen, — aber das Destillat enthielt fast nur unverändertes Ausgangsmaterial neben sehr geringen Mengen niedriger siedender, schwefelhaltiger Substanzen. Sie wurden nicht näher untersucht, sind aber vielleicht die der Thiacetsäure entsprechenden Derivate der Chloressigsäuren, da die Ergebnisse der weiter unten beschriebenen Versuche die Substituirbarkeit der Halogene der gechlorten Essigsäuren durch den Schwefel des Schwefelphosphors überhaupt unwahrscheinlich machen.

Befriedigendere Resultate, wenn auch in anderer als der erhofften Richtung, wurden bei Anwendung der Aether an Stelle der freien Säuren erhalten.

Dichlorthiacetsäureaether.

Dichloressigäther, auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäure in alkoholische Dichloressigsäure gewonnen, wurde mit der berechneten Menge, gelegentlich auch, jedoch mit gleichem Erfolge, mit überschüssigem Schwefelphosphor in zugeschmolzenen Röhren drei bis vier Stunden lang bei 160—180° digerirt. Beim Oeffnen war kein Druck vorhanden, während beim Ueberschreiten dieser Temperatur grosse Mengen gasförmiger Producte auftraten, — aber auch aus den nicht höher erhitzten Röhren entwickelten sich bei der Destillation reichlich Schwefeläthyl und Salzsäure. Durch Fractioniren, bei dem eine weitere Zersetzung nicht mehr stattfand, wurden die niedriger siedenden Portionen (unveränderter Dichloressigäther) getrennt und abermals mit Schwefelphosphor behandelt und fractionirt, und so schliesslich ein gelbgefärbtes, bei 177—178° siedendes Oel

erhalten, welches, der Analyse unterworfen, sich als Dichlorthiacetsäureäther

$$\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ COSC_2H_5 \end{matrix}$$

erwies.

Es ergaben:

0.286 g Substanz 0.098 g Wasser, entsprechend 3.61 pCt. Wasserstoff, und 0.2875 g Kohlensäure, entsprechend 27.415 pCt. Kohlenstoff;

0.1605 g Substanz 0.2679 g Chlorsilber, entsprechend 41.16 pCt. Chlor, und

0.2161 g Substanz 0.2969 g Baryumsulfat, entsprechend 18.86 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_4H_6Cl_2OS$	Gefunden			
C	27.75	27.415	—	—	pCt.
H	3.46	3.61	—	—	-
Cl	41.04	—	41.16	—	-
S	18.49	—	—	18.86	-
O	9.24	—	—	—	-
	99.98				

Der Körper besitzt nur einen schwachen, an Schwefeläthyl und Dichloressigäther erinnernden Geruch, ist schwerer als Wasser, mit dem er sich erst nach längerer Berührung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, und schwärzt sich mit wässerigem Ammoniak unter Abscheidung schmieriger Producte, während er mit alkoholischem Ammoniak ein in farblosen Prismen krystallisirendes Salz liefert, das sich beim Erhitzen bräunt.

Monochlorthiacetsäureäther.

Der Monochlorthiacetsäureäther wurde analog dem vorigen dargestellt, nur dass die Temperatur auf circa 120—140° gehalten werden musste, wenn nicht ausschliesslich gasförmige, den oben erwähnten ähnliche Producte entstehen sollten. Der Siedepunkt des etwas dunkler gefärbten Körpers liegt bei 166—167°, und sein Geruch ist schärfer als derjenige des Dichlorthiacetsäureäthers, — in seinem Verhalten gegen Wasser und Ammoniak gleicht er ihm vollkommen.

Die Analyse ergab aus 0.3004 g Substanz 0.1406 g Wasser und 0.3778 g Kohlensäure, entsprechend 5.2 pCt. Wasserstoff und 34.29 pCt. Kohlenstoff.

Der Chlorthiacetsäureäther

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COSC_2H_5 \end{matrix}$$

verlangt 5.05 pCt. Wasserstoff und 34.6 Ct. Kohlenstoff.

Die in beiden Fällen mit nur verhältnissmässig geringer Siedepunktsdifferenz vor den Thiacetsäureäthern übergehenden Destillationsproducte zeigen eine so wesentliche Abnahme des Kohlenstoffgehaltes, — der durch die Anwesenheit unzersetzter Chloressigäther im Gegentheil erhöht sein müsste, — dass die Annahme vielleicht nicht ungerechtfertigt erscheint, in den Einwirkungsproducten seien neben den beschriebenen Aethern auch anhydridartige Körper von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} CHCl_2\cdots CO \\ CHCl_2\cdots CO \end{matrix}\!\!>S \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2Cl\cdots CO \\ CH_2Cl\cdots CO \end{matrix}\!\!>S$$

enthalten; auch das reichliche Auftreten von Aethylsulfid scheint darauf hinzuweisen.

---

283. Edmund O. v. Lippmann: Ueber das Lävulan, eine neue, in der Melasse der Rübenzuckerfabriken vorkommende Gummiart.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einem Reservoir, welches, mit Abfalllauge vom Steffen'schen Verfahren der Melassen-Entzuckerung gefüllt, längere Zeit bei heftiger Kälte im Freien gestanden war, fand sich beim Entleeren der sonst klaren Lauge am Boden und in den Ecken des Gefässes ein eigenthümlicher, gelatinöser Niederschlag vor, der bedeutende Konsistenz besass und nur schwierig von den Wandungen losgelöst werden konnte. Derselbe erwies sich in Wasser, Zuckerwasser, Kalkwasser und Alkohol in der Kälte vollständig unlöslich und wurde daher zunächst durch andauerndes Waschen und Auskneten mit kaltem Alkohol und Wasser so lange gereinigt, bis das Waschwasser ungefärbt ablief. Der so erhaltene Körper erscheint als eine hell weingelbe, sehr wasserreiche, aber trotzdem ziemlich konsistente Masse, besitzt keinerlei sichtbare Struktur und zeigt in Aussehen und Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem von Scheibler entdeckten und in der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1874, Seite 309 beschriebenen Dextran, welches bekanntlich ebenfalls in Melassen vorkommt und mit dem Gährungsgummi der schleimigen- und der Milchsäuregährung identisch ist.

Wie zu erwarten, ging die Gallerte beim Kochen mit Kalkmilch vollständig in Lösung; die so gewonnene Flüssigkeit wurde am Wasserbade eingedampft[1]) und gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet, um den vorhandenen Aetzkalk zu fällen; sodann brachte man sie in einen

[1]) Die hier benutzten Vorschriften sind von Scheibler für die Reinigung des Dextrans angegeben worden.

hohen Glascylinder, in dem das Absetzen rasch und ziemlich leicht vor sich ging. Die klare Lösung wurde abgezogen, weiter eingedampft, nach dem Abkühlen mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und schliesslich unter stetigem Umrühren mit einer grossen Menge absoluten Alkohols gefällt. Der in Lösung gegangene Körper scheidet sich hierbei rasch aus und wird als eine gummöse, elastische, vollständig strukturlose Masse erhalten; die einmalige Ausführung der genannten Operationen erwies sich selbstverständlich als ungenügend, vielmehr wurden dieselben noch mehrere Male wiederholt und zwar so lange, bis das Gummi ganz farblos erhalten wurde. Dasselbe ist nunmehr in kaltem Wasser löslich und kann durch oftmaliges, fraktionirtes Fällen dieser Lösung mit starkem und absolutem Alkohol leicht rein gewonnen werden; diese Behandlung ist so lange fortzusetzen, bis die anhängende Salzsäure vollständig und die Aschenbestandtheile so viel als möglich entfernt sind; man erhält dann das Gummi in Gestalt einer weissen, amorphen, noch stark wasserhaltigen Masse. Zuletzt knetet man diese unter absolutem Alkohol aus und bringt die möglichst dünnen Scheibchen in einen mit absolutem Alkohol gefüllten Kolben, den man gut verschliesst: nach Verlauf einiger Tage hat der Alkohol dem Gummi alles Wasser entzogen, sodass derselbe hart, spröde und nach dem Trocknen über concentrirter Schwefelsäure pulverisirbar ist; das Pulver muss, wie beim Dextran, noch längere Zeit in der Wärme getrocknet werden, um es vom aufgesogenen Alkohol vollständig zu befreien.

Der auf diese Weise dargestellte Gummi ist, wie aus dem Folgenden erhellen wird, ein Anhydrid der Lävulose, und um diesem Umstande, sowie einer grossen Analogie mit dem Dextran Rechnung zu tragen, bezeichne ich denselben mit dem Namen Lävulan.

Das reine Lävulan ist ein amorpher, schneeweisser Körper, dem, wie aus beistehenden Analysen zu ersehen, die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt:

	Gefunden		Berechnet
C	44.37	44.39	44.44 pCt.
H	6.33	6.35	6.17 -
O	49.30	49.26	49.39 -

Sehr beachtenswerth sind seine Lösungsverhältnisse in Bezug auf Wasser; das rohe ungereinigte Lävulan war in kaltem Wasser ganz unlöslich, während es bei andauerndem Kochen sehr langsam in Lösung ging und dann beim Erkalten auch aufgelöst blieb. Das aus der neutralisirten Kalklösung mit Alkohol gefällte wasserhaltige Lävulan endlich erwies sich sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser sehr löslich und giebt eine farblose, klebrige Flüssigkeit, die neutral reagirt und keinerlei Geschmack besitzt. Das wasserfreie Lävulan endlich, wie es nach der Behandlung mit absolutem Alkohol

erhalten wird, löst sich nur in heissem Wasser und gesteht beim Abkühlen der Lösung zu einer farblosen, konsistenten Gallerte; die Bindekraft derselben ist so gross, dass man ein Becherglas, welches eine Lösung von einem Theil Lävulan in zweihundert Theilen siedendem Wasser enthält, nach dem Erkalten vollständig umkehren kann, ohne das etwas ausfliesst[1]). Erhält man aber die siedende Lösung längere Zeit im Kochen, so verliert sich diese Eigenschaft immer mehr, und nach etwa einstündigem Sieden bleibt das Lävulan auch in der Kälte gelöst. Bei sehr langer Berührungsdauer geht übrigens das wasserfreie Lävulan auch mit kaltem Wasser in Lösung, doch geschieht dies äusserst langsam und ist der Vorgang selbst nach Wochen noch nicht ganz vollendet. — Das im Uebrigen so analoge Dextran zeigt im wasserfreien Zustande dieses ganze Verhalten nicht.

Das Lävulan dreht die Polarisationsebene des Lichtes sehr stark nach links. Sein specifisches Drehungsvermögen ist, der Zahl nach, dreimal stärker als das des Rohrzuckers und beträgt $\alpha_D = -221^0$; es wurde in wässeriger Lösung, bei 20° C., nach der Formel $\alpha_D = \frac{100a}{l.p.d.}$ ermittelt, und für Lösungen von 5—30 pCt. Gehalt constant befunden. Die Temperatur ist ohne Einfluss; die bei dieser Gelegenheit bestimmten specifischen Gewichte der Lösungen fallen mit denen gleichprocentiger Zuckerlösungen fast vollständig zusammen.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 120° liefert das Lävulan quantitativ Lävulose, welche mit der aus Invertzucker gewonnenen vollkommen identisch befunden wurde. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass man durch Lösen gleicher Gewichtstheile Lävulose und Glukose in Wasser eine Flüssigkeit erhält, deren Verhalten in Bezug auf Drehung, Reduktionsvermögen, specifisches Gewicht u. s. w., ganz und gar das einer durch Invertiren von Rohrzucker dargestellten Invertzuckerlösung ist; diese Beobachtung entzieht den Angaben Maumené's über den Invertzucker, welche ohnedies bisher Niemand hat bestätigen können, den letzten Boden, da hiernach von dem Vorkommen einer dritten inaktiven Zuckerart (der Inactose), in zwei Modifikationen, von denen die eine reducirt, die andere nicht, wohl nicht mehr die Rede sein kann.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Lävulan nur Schleimsäure; Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, bildet aber in Lösungen von mittlerer Concentration einen schleimigen, blauen Niederschlag, der sich nur langsam zu Boden setzt. Bleizucker fällt

[1]) Es erinnert dieses Verhalten an das der Gelose, welche Payen als Bestandtheil der Pflanzengallerte Agar-Agar gefunden hat und die sogar mit ihrem 500fachen Gewicht Wasser eine Gelatine zu bilden vermag. Nach Reichardt ist der Hauptbestandtheil von Agar-Agar dasselbe Paravabin, das er auch im Rübenzellgewebe nachgewiesen hat.

Lävulanlösungen nicht, Bleiessig nur dann, wenn sie sehr concentrirt sind. Das Lävulan schmilzt erst bei 250° C. und zersetzt sich dabei unter heftigem Aufschäumen und Verbreitung eines Karamelgeruches.

In Folgendem sind die charakteristischen Eigenschaften des Lävulans und Dextrans kurz gegenübergestellt:

	Dextran	Lävulan
Löslichkeit des rohen Körpers in kaltem Wasser	—	—
- - - heissem -	etwas	etwas
- - - Alkohol	—	—
- - - Kalkmilch	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in kaltem Wasser	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in heissem Wasser	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in Alkohol	—	—
Löslichkeit des gefällten, wasserfreien Körpers in kaltem Wasser	leicht	gelatinirt
Löslichkeit des gefällten, wasserfreien Körpers in heissem Wasser	leicht	leicht
Specifisches Drehungsvermögen	+ 223°	— 221°
Verdünnte Säure erzeugt	Glukose	Lävulose
Oxydation mit Salpetersäure giebt	Oxalsäure	Schleimsäure.

284. R. Nasini: Ueber das specifische Drehungsvermögen des Parasantonids.

[Auszug aus den Atti della R. Acad. dei Lincei.]
(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Parasantonid ($C_{15}H_{18}O_3$) ist ein Isomeres des Santonins, welches durch Einwirkung von Eisessig auf die Santonsäure erhalten wird. Es stellt weisse, bei 110° schmelzende Krystalle dar [1]).

Schon in der von Carnelutti und mir veröffentlichten Mittheilung [2]) über das optische Drehungsvermögen einiger Santoninderivate, machten wir darauf aufmerksam, dass das Parasantonid ein grösseres specifisches Drehungsvermögen besitzt, als alle jene Substanzen, welche bisher in Lösung untersucht werden konnten. Das specifische Drehungsvermögen des Parasantonids (gelöst in Chloroform) beträgt ungefähr die Hälfte von jenem des Quarzes.

Ich habe nun den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen dieses Körpers studirt, indem ich dazu solche Flüssigkeiten wählte, welche ein sehr ungleiches Lösungsvermögen für das Parasantonid zeigen. Ich prüfte das Verhalten der Lösungen in

[1]) Atti dell' Acc. d. Lincei, Aprile 1878.
[2]) Diese Berichte XIII, 2208.

Chloroform, in welchem diese Substanz ausserordentlich löslich ist, der Lösungen in Essigsäureanhydrid, in welchem das Parasantonid ziemlich leicht löslich ist, und der alkoholischen Lösungen, die nur wenig der aktiven Substanz enthalten können. Die Beobachtungen wurden mit einem Cornu'schen Halbschatten-Polarimeter ausgeführt bei Anwendung von Natriumlicht und Einhalten einer Temperatur von 20°. Für jede Bestimmung wurden an 40 Ablesungen gemacht. Die angewendeten Lösungsmittel waren von der grössten Reinheit und zeigten folgende Dichten, bezogen auf Wasser von 20° C.: Chloroform gleich 1.4909, Essigsäureanhydrid gleich 1.0787 und Aethylalkohol gleich 0.7919. Da es sich um eine sehr stark drehende Substanz handelte, habe ich als Längeneinheit das Centimeter anstatt des gewöhnlich angewendeten Decimeters gewählt. Die Wägungen wurden alle auf den luftleeren Raum reducirt. Die bei 20° ermittelte, auf Wasser von 4° C. bezogene Dichte des Parasantonids wurde nach der Methode von Stolba bestimmt und gefunden gleich 1.2015.

Aus den beigegebenen Tafeln geht, wie man sieht, hervor, dass das specifische Drehungsvermögen des Parasantonids in Chloroformlösungen unabhängig von der Concentration derselben ist. Dasselbe scheint mir, innerhalb der von mir beobachteten Grenzen, auch für die Lösungen in Essigsäureanhydrid zu gelten, aus welchen man aber einen etwas anderen Werth für $[\alpha]_D$ erhält. In alkalischer Lösung scheint die Concentration einen merklichen Einfluss auf das specifische Drehungsvermögen zu haben. Ein Blick auf die beigegebene Tafel lehrt gleich, dass die Unterschiede unmöglich von Beobachtungsfehlern herrühren können. Es ist bemerkenswerth, dass der bei Anwendung von sehr verdünnten alkoholischen Lösungen ermittelte Werth für $[\alpha]_D$ demjenigen, der für Lösungen in Chloroform abgeleitet wurde, entspricht.

Ich habe ferner den Einfluss der Temperatur auf das specifische Drehungsvermögen des in Chloroform gelösten Parasantonids untersucht und fand, dass sich der Werth von $[\alpha]_D$ für Temperaturschwankungen von 0° bis 40° nicht merklich ändert. Ebenso einflusslos ist die Gegenwart von Borsäure in den alkoholischen Lösungen.

Ich habe schliesslich das specifische Drehungsvermögen des Parasantonids, gelöst in Chloroform, auch für die Lithiumflamme zu bestimmen versucht, und fand als Mittelwerth aus vielen Beobachtungen

$$[\alpha]_{Li} = 62.59.$$

Die Verhältnisszahl $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{Li}}$ ist somit gleich 1.4221 und nähert sich sehr jenen Zahlen, welche man für den Quarz und den Rohrzucker abgeleitet hat. Ich muss nur bemerken, dass die mit Lithiumlicht ausgeführten Ablesungen nicht sehr scharf sind und dass daher die angegebene Zahl für $[\alpha]_{Li}$ nur als angenähert gelten kann.

No.	Lösungsmittel	p	q	d_4^{20}	c	Beobachtete Drehung bei 219.69 mm Röhrenlänge	α für die Röhrenlänge 219.65 mm	Beobachtete Drehung bei 100.53 mm Röhrenlänge	α für die Röhrenlänge 100.53 mm	$[\alpha]_D$
1.	Chloroform	0.1396	99.8604	1.4907	0.2085	+ 4.1	+ 4.1	—	—	+ 89.65
2.	–	0.1416	99.8584	1.4906	0.211	+ 4.15	+ 4.15	—	—	+ 89.54
3.	–	0.2452	99.7548	1.4905	0.3655	+ 7.1	+ 7.1	—	—	+ 88.43
4.	–	0.6439	99.3561	1.4888	0.9586	+ 18.77	+ 18.77	—	—	+ 89.13
5.	–	1.3033	98.6967	1.4861	1.9368	+ 37.95	+ 37.95	—	—	+ 89.21
6.	–	2.5183	97.4817	1.4831	3.7349	+ 72.85	+ 72.85	—	—	+ 88.79
7.	–	4.4354	95.5646	1.4758	6.5457	— 52.02	+ 127.98	+ 58.62	+ 56.62	+ 89.01
8.	–	5.1324	94.8676	1.4735	7.5627	— 31.49	+ 148.51	+ 67.96	+ 67.96	+ 89.39
9.	–	8.7664	91.2336	1.4619	12.8154	+ 70.30	+ 250.30	+ 65.43	+ 114.57	+ 88.92
10.	–	20.3503	79.6497	1.4227	28.9527	+ 26.87	+ 566.87	+ 79.45	+ 259.45	+ 89.14
11.	–	22.8125	77.1875	1.4134	32.2432	— 89.75	+ 630.25	— 71.57	+ 288.43	+ 88.99
12.	–	31.0759	68.9241	1.3873	43.1106	— 56.06	+ 844.00	+ 26.10	+ 386.10	+ 89.13
13.	–	47.9809	52.0191	1.3291	63.7724	— 15.51	+ 1244.49	+ 26.90	+ 569.60	+ 88.85

No.	Lösungsmittel	p	q	d_4^{20}	c	Beobachtete Drehung bei 219.69 mm Röhrenlänge	α für die Röhrenlänge 219.65 mm	Beobachtete Drehung bei 100.58 mm Rohrenlänge	α für die Röhrenlänge 100.58 mm	$[\alpha]_D$
1.	Alkohol	0.2586	99.7413	0.7929	0.2051	+ 4	+ 4	—	—	+ 88.80
2.	–	0.2737	99.7263	0.7930	0.2170	+ 4.2	+ 4.2	—	—	+ 88.13
3.	–	0.678	99.3220	0.7937	0.5382	+ 10.22	+ 10.22	—	—	+ 86.16
4.	–	0.7016	99.2984	0.7941	0.5571	+ 10.43	+ 10.43	—	—	+ 85.23
5.	–	1.534	98.466	0.7964	1.2216	+ 22.50	+ 22.50	—	—	+ 83.70
6.	–	3.0115	96.9885	0.8008	2.4114	+ 45.12	+ 45.12	—	—	+ 83.29
7.	–	3.2849	96.7151	0.8014	2.6324	+ 48.42	+ 48.42	—	—	+ 83.74
8.	–	8.2743	91.7257	0.8155	6.7477	— 56.30	+ 123.70	+ 56.57	+ 56.57	+ 83.45
9.	–	8.4929	91.5071	0.8158	6.9289	— 53.08	+ 126.92	+ 58.10	+ 58.10	+ 83.39
1.	Essigsäureanhydrid	0.3559	99.6441	1.0791	0.3841	+ 7	+ 7	—	—	82.98
2.	–	3.0008	96.9992	1.0818	3.2463	+ 58.53	+ 58.53	—	—	82.08
3.	–	19.0893	80.9157	1.0968	20.9317	+ 22.65	+ 582.65	— 4.85	+ 175.15	83.23

Roma. Istituto Chimico.

285. H. Schwarz: Eine neue bequeme Methode zur Darstellung des Triphenylmethans, seine Derivate und das dabei auftretende Nebenprodukt: Tetraphenyläthylen, Tetratolyläthylen u. s. w.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Triphenylmethan, welches als Grundkohlenwasserstoff des Pararosanilins unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, konnte bisher nur auf ziemlich umständlichem Wege und nur aus Rohmaterialien dargestellt werden, welche selbst durch ihre complicirte und kostspielige Gewinnung wenig zugänglich erscheinen. Dies gilt sowohl von dem durch Kekulé und Franchimont [1]) angegebenen Verfahren mittelst Quecksilberdiphenyl und Benzylenchlorid nach der Formel:

$$2\,(C_6H_5)_2Hg + CHC_6H_5Cl_2 = CH(C_6H_5)_3 + 2\begin{pmatrix} C_6H_5 \\ Cl \end{pmatrix}\!Hg$$

als von dem Darstellungswege, welchen zuerst Schrank, dann Haemilian [2]) einschlugen, indem sie Benzhydrol, Benzol und Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler, resp. bei 130—140° C. in zugeschmolzenen Röhren auf einander einwirken liessen, nach der Formel:

$$CH_2O\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_6 = C\begin{cases} H \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} + H_2O.$$

Ich glaube daher, dass eine Darstellungsmethode des Triphenylmethans aus zwei leicht billig und rein im Handel zu beschaffenden Rohstoffen, nämlich Benzol und Chloroform, einiges Interesse erregen dürfte.

Das Chloroform ist Methan, in welchem 3 Wasserstoff- durch 3 Chloratome substituirt sind. Wir brauchen diese 3 Chloratome nur durch 3 Phenylgruppen zu ersetzen, um zum Triphenylmethan zu gelangen. Dies liess sich vielleicht mittelst Benzol und Aluminiumchlorid nach der so ungemein erfolgreichen Methode von Friedel und Crafts erreichen:

$$CHCl_3 + 3C_6H_6 = 3ClH + CH(C_6H_5)_3.$$

Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung auf das Vollständigste. Mischt man 1 Molekül Chloroform mit 3 Molekülen Benzol und setzt dann allmählig wasserfreies Chloraluminium in kleinen Mengen zu, so löst sich dieses nach kurzer Zeit in dem Gemische zu einer bräunlichen Flüssigkeit auf, die Mischung erwärmt sich etwas, und es tritt eine sehr energische Entwicklung von Salzsäuregas ein. Allmählich

[1]) Diese Berichte V, 907.
[2]) Diese Berichte VII, 1204.

läßt das Aufschäumen nach, um auf weiteren Zusatz von Aluminiumchlorid von Neuem zu beginnen. Dabei verschwindet auch die obere dünnflüssige Schicht von unverändertem Benzol-Chloroform allmählich vollständig; die Masse erscheint bräunlich und dünn syrupartig. Schliesslich erlahmt auch bei erneutem Chloraluminiumzusatz die Salzsäureentwicklung, selbst wenn man die Masse auf dem Wasserbade erwärmt. Es ist nicht räthlich den Chloraluminiumzusatz, sowie die Erwärmung übermässig zu steigern, indem dadurch die Bildung unerquicklicher harziger Nebenprodukte überhand nimmt. Ein Gemenge von 100g Benzol, 70g Chloroform und 15—20g Aluminiumchlorid, das etwa in 3—4 Portionen zugesetzt wird, anfangs etwas gekühlt, später gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, gab mir die relativ günstigsten Resultate. Ich liess die Reaktion in einem geräumigen Kolben vor sich gehen, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfen verschlossen war. In die eine Durchbohrung war ein Trichterrohr (s. u.), in die andere ein Knierohr eingesetzt, das mittelst Kautschukschlauches mit einer etwas Wasser enthaltenden Woulf'schen Flasche in Verbindung stand, welche anderseits mit einer Wasserluftpumpe (nach Körting) verbunden war. Die Zuleitungsröhre braucht nicht in das Wasser einzutauchen; die Salzsäure wird trotzdem genügend absorbirt, um die Metalltheile der Wasserluftpumpe nicht zu beschädigen. So vermeidet man das Austreten der sonst sehr lästigen Salzsäure. Beim allmähligen Zusatz von Wasser durch das Trichterrohr wird schliesslich die Verbindung der Kohlenwasserstoffe mit dem Chloraluminium zersetzt; es tritt von Neuem eine Masse Salzsäure unter starker Erhitzung und Aufschäumen aus. Ein langsamer Wasserzusatz und zeitweiliges Abkühlen ist dadurch geboten. Die Trennung des schweren Oels von der wässerigen Lösung geht unvollkommen vor sich; man beschleunigt sie sehr durch Zusatz der $1\frac{1}{2}$—2fachen Menge Aether, wo dann die leichte Lösung zur Oberfläche steigt und durch einen Scheidetrichter fast rein gewonnen wird. Die ätherische Lösung wird durch Chlorcalcium, auch durch Kalikalk vollkommen getrocknet und entsäuert. Die Ausscheidung von Krystallen daraus durch Verdunstenlassen des Aethers ist unvollkommen, und durch das beigemengte Nebenprodukt, ein zähes Harz, verhindert. Man destillirt daher zuerst den Aether im Wasserbade ab und überträgt dann das braune Oel in eine tubulirte Glasretorte, in der man anfangs über dem Drahtnetz, zuletzt mit freier Flamme die Destillation beendet. Ein im Dampf befindliches Thermometer erlaubt den Gang derselben zu controliren. Anfangs geht wenig Benzol über, dann steigt das Thermometer rasch bis ca. 280° C. Von da ab, bis etwa 340° C. geht mehr oder weniger reines Triphenylmethan über, dessen Gegenwart man erkennt, indem man einen auf einem Uhrglas aufgefangenen Tropfen des Destillats mit einem Tropfen Benzol zusammenrührt, wo

er durch Bildung der krystallisirten Benzolverbindung sofort erstarrt. Sobald diese Reaktion schwächer wird, was bei ca. 340° C. eintritt, wechselt man die Vorlage, nimmt auch das Thermometer heraus, verschliesst den Retortentubulus durch den passenden Glasstopfen und destillirt dann weiter mit freier Flamme. Das übergehende Oel wird dunkelgelb, zuletzt fast braunroth und sehr zähflüssig. Man kann den geringen Rest aus der Retorte ausgiessen, der fast momentan zu einem glänzenden, spröden, dunkelbraunen Pech erstarrt, das dem Steinkohlenpech sehr ähnlich erscheint und gleich diesem bei fortgesetzter Destillation aufgeblähten, schwarzen, glänzenden Koks hinterlässt. Dieses Pech ist ein Condensationsprodukt des Benzols. Vielleicht entsteht der harzige Bestandtheil des Gastheeres auch durch einen solchen Condensationsvorgang.

Diese schwer siedenden Produkte verschiedener Darstellungen, sowie das vom Triphenylmethan getrennte Oel wurden gesammelt und einer wiederholten Rektification unterworfen, wobei wieder ein kleiner Antheil Triphenylmethan, dann ein Oel gewonnen wurde, das beim Stehenlassen, besser noch beim Verdünnen mit Ligroin eine neue Verbindung in gelblichen Blättchen absetzte (s. u. Tetraphenyläthylen), dann folgte wieder ein beim Erkalten mehr oder weniger erstarrendes Harz (s. u.), und es blieb in der Retorte wieder etwas schwarzes verkokendes Pech zurück. Leider sind die Siedetemperaturen hier schon so hoch, dass an eine genaue Sonderung nach dem Quecksilberthermometer nicht zu denken ist. Ich werde diese Substanzen weiter unten abgesondert besprechen.

Das Triphenylmethan gewinnt man aus dem betreffenden Destillat am besten durch Zumischen von ca. 50 pCt. Benzol. Beim Erkalten erstarrt dann die Masse zu einem hellgelben, strahlig krystallinischen Kuchen, der durch Appressen oder durch Auflegen auf eine poröse Platte von unglasirtem Steingut weiter gereinigt wird. Schliesslich kann man aus mehr Benzol durch heisses Lösen und Erkalten gut ausgebildete, körnige Krystalle der Benzolverbindung erhalten, die aber rasch verwittern. Sie ähneln sehr den Kalkspathrhomboëdern, lassen sich aber eben wegen des Verwitterns schlecht messen. Schmilzt man diese Krystalle, bis alles Benzol der Verbindung abgedunstet ist, so geht beim Destilliren das reine Triphenylmethan bei 330° C. fast farblos über und erstarrt beim Erkalten sofort in grossen, strahlig gruppirten Krystallen. Am schönsten erhält man es durch Lösen des Destillats in kochendem Alkohol von 90 pCt., Filtriren im Alkoholdampfe und langsames Erkalten. Man erhält so lange, rein weisse Nadeln von schönem Glanze. Was die Eigenschaften des so erhaltenen Triphenylmethans anbelangt, so stimmen sie mit den von früheren Beobachtern angegebenen vollkommen überein.

Die unverwitterte, durch Abpressen gereinigte Benzolverbindung schmilzt bei 76—77° C., die benzolfreie bei 92.5—93°. Die Benzolverbindung beginnt bei ca. 80° zu sieden, die benzolfreie siedet be 330° C.

Das Triphenylmethan ist leicht in warmem Benzol, auch in Aether und Chloroform, nur wenig schwieriger in Ligroin und Eisessig löslich. Wird ein vollkommen reines Triphenylmethan zu diesen Lösungen angewendet, so haben dieselben eine schwache, aber deutliche violett bläuliche Fluorescenz. Wird eine Benzollösung mit einer Lösung von Pikrinsäure in demselben Mittel vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit schwach braunroth. Beim Verdunsten eines Tropfens unter dem Mikroskop treten indessen gesonderte Krystalle der Pikrinsäure (zugeschärfte Nadeln) und rhombische Tafeln (Rhomboëderflächen) der Triphenylmethan-Benzolverbindung auf. Durch Verdünnen mit Ligroin fällt reine Pikrinsäure nieder, Triphenylmethan bleibt in Lösung. Die gefällte, fast rein weisse Pikrinsäure löst sich vollkommen klar in heissem Wasser. Es bildet sich also auf diese Art keine Pikrinsäureverbindung.

Die Elementaranalysen, welche mit Triphenylmethan der verschiedensten Darstellungen (s. auch unter Benzotrichlorid) durchgeführt wurden, geschehen am besten im Bajonnetrohr mit Schiffchen, gekörntem Kupferoxyd und zuletzt durchgeleitetem Sauerstoff und Luft. Bei genügend langsamer Verbrennung liessen sie nichts zu wünschen übrig.

a) Triphenylmethan mit Benzol krystallisirt, zwischen Papier trocken gepresst, rasch abgewogen. 0.960 g Subst. bei 100° C. im Luftstrom getrocknet, verloren 0.239 g Benzol = 24.89 pCt.

$C_{19}H_{16} + C_6H_6$ erfordert 24.22 pCt. Benzol.

b) Dieselbe Substanz direkt verbrannt, ergab von 0.3135 g 1.069 g Kohlensäure = 92.99 pCt. und 0.197 g Wasser = 6.98 pCt. Die Formel $C_{19}H_{16} + C_6H_6 = C_{25}H_{22}$ verlangt 93,16 pCt. Kohlenstoff und 6.84 pCt. Wasserstoff.

c) Geschmolzenes Triphenylmethan, benzolfrei, gab aus 0.2285 g Substanz 0.7815 g Kohlensäure = 93.28 pCt. Kohlenstoff und 0.1375 g Wasser = 6.68 pCt. Wasserstoff.

d) Aus Alkohol krystallisirt. Es wurden aus 0.303 g Substanz 1.0345 g Kohlensäure = 93.11 pCt. Kohlenstoff und 0.180 g Wasser = 6.6 pCt. Wasser;

e) aus 0.288 g derselben Substanz wurden 0.985 g Kohlensäure = 93.27 pCt. Kohlenstoff und 0.1715 g Wasser = 6.61 pCt. Wasserstoff erhalten.

Gefordert wird für $C_{19}H_{16}$ 93.44 pCt. Kohlenstoff und 6.56 pCt. Wasserstoff.

Es kann nach diesen Analysen kein Zweifel aufkommen, dass wir es hier mit dem Triphenylmethan zu thun haben. Zur weiteren Bestätigung diente die von E. und O. Fischer angegebene Pararosanilinprobe. Es wurden geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs in rauchender Salpetersäure gelöst, in Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure oxydirt, wieder durch Wasser u. s. w. gereinigt, in Alkohol gelöst, mit Essigsäure angesäuert und das entstandene Trinitrodiphenylcarbinol endlich durch Zink in die Amidoverbindung übergeführt. Die prachtvolle rothe Färbung, welche eintrat, rührte von gebildetem Pararosanilin her. Es liess sich letzteres durch Zusatz von gesättigter Chlornatriumlösung leicht als salzsaures Salz ausscheiden.

Da mir die Chloroformreaktion reichliche Mengen von Triphenylmethan geliefert hatte, lag es nahe, auch die Derivate desselben einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen. Was vor allem das Bromür anbelangt, so erhielt ich dasselbe quantitativ genau und fast vollkommen rein, indem ich 1 Molekül $C_{19}H_{16}$ und 2 Moleküle Brom in der 3—4 fachen Menge Schwefelkohlenstoff löste und die Mischung dann dem Sonnenlichte aussetzte. Im Dunkeln wirkt das Brom nur langsam ein, im Sonnenlichte tritt dagegen eine stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff auf, die sich bei häufigem Umschütteln bald vollendet und eine fast farblose Flüssigkeit zurück lässt. Es ist interessant zu beobachten, dass die aktive Wirkung der Sonnenstrahlen nur allmählich die Flüssigkeit durchdringt, sodass am Boden des Gefässes oft noch lange eine braune Zone mit freiem Brom verbleibt, während die obere Schicht schon gänzlich entfärbt ist. Wenn man dann durch den Kolben, in dem das Gemisch enthalten ist, einen trockenen Luftstrom mittelst der Wasserluftpumpe durchsaugt, so bleibt schliesslich das Bromür fast rein und höchstens schwach röthlich gefärbt zurück. Durch Umkrystallisiren aus Benzol bei langsamem Verdunsten desselben, besser noch durch Fällen der Benzollösung mittelst Ligroin erhält man es vollkommen analysenrein in kleinen, körnigen, wahrscheinlich rhombischen Krystallen.

Die Brombestimmung, im Doppelplatintiegel mit Natriumcarbonat, $\frac{1}{10}$ Normalsilber und correspondirender Rhodanlösung ausgeführt, ergab 23.66 pCt. Brom; gefordert werden durch $C_{19}H_{15}Br$ 24.76 pCt. Brom.

Möglicher Weise war schon etwas Triphenylcarbinol beigemengt, das sich durch Wasserzutritt bildet. Das reine Bromür schmilzt bei 152° C. und fängt bei 200° C. an, sich unter Bromwasserstoffentwicklung zu zersetzen. Bei einer Operation, wo das Sonnenlicht ausgeschlossen war und ich gleich zur Abdestillation des Schwefelkohlenstoffs im Wasserbade schritt, aber, weil freies Brom dem Destillat in Menge beigemischt war, mehrfach cohobirt hatte, krystallisirten aus dem Destillationsrückstande beim Erkalten glänzende, braune Täfel-

chen von rhombischer Form heraus, welche bei einer Brombestimmung in der oben angegebenen Art 56.91 pCt. Brom ergaben. Die Formel $C_{19}H_{16}Br_4$, wobei sich das Brom nur addirt, fordert 57.10 pCt. Brom, die Formel $C_{19}H_{12}Br_4$ wobei das Brom substituirt, 56.60 pCt. Zur genauen Constatirung durch Elementaranalyse fehlte mir das Material, und gelang es bisher noch nicht, dieses Tetrabromürs wieder habhaft zu werden. Was davon abgegossen war, wurde an der Luft verdampft und zur Ueberführung in Carbinol mit Wasser gekocht. Es zeigte sich dabei, dass noch unverändertes Triphenylmethan beigemengt war, das bei der Umkrystallisation aus Benzol dieses als Krystallbenzol aufnahm, so dass der Gewichtsverlust beim Trocknen den Maassstab für die Menge des vorhandenen unveränderten Kohlenwasserstoffes abgab. Eine Trennung und Isolirung des Carbinols geschieht einfach durch Auflösen des Gemisches in erwärmtem Schwefelsäurehydrat. Das Carbinol löst sich darin leicht mit hochgelber Farbe und lässt sich von dem zusammenschmelzenden Triphenylmethan mittelst Abfiltriren durch Asbest trennen. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte alle Eigenschaften des reinen Triphenylmethans. Durch Eingiessen der Säure in Wasser scheidet sich das unveränderte Carbinol aus. Aus Benzol durch langsames Verdunsten umkrystallisirt, erhält man es in demantglänzenden, ausgebildeten, körnigen Krystallen, deren krystallographische Bestimmung mein College Prof. Rumpf freundlich übernommen hat. (Siehe Nachtrag.) Die von Haemilian angegebene Methode der Darstellung durch Oxydation mit Chromsäure giebt ebenfalls solche Gemische. Das reine Bromür zersetzt sich durch Wasser selbst durch Kochen mit Alkali nicht sehr rasch und vollkommen. Eine ganz vortreffliche Methode der Darstellung von Carbinol aus dem Bromür fand ich bei dem Versuche, das Bromür durch Auflösen in rauchender Salpetersäure zu nitriren. Es löst sich sehr leicht bei schwachem Erwärmen auf; beim Eingiessen in Wasser schlägt sich ein brom- und stickstofffreier Körper als weisse Flocken nieder, der eben nichts anderes als reines Carbinol ist, welches nur durch Benzol umkrystallisirt zu werden braucht[1]). Zur Elementaranalyse I diente durch Schwefelsäure gereinigtes Carbinol von der Zersetzung des Bromürs durch Wasser; zu II das mittelst Chromsäure dargestellte, zu III das mittelst Salpetersäure erzeugte.

---

[1]) Noch besser ist es, das Bromür in kochendem Eisessig zu lösen und dann in Wasser einzugiessen. Es wird Bromwasserstoff quantitativ abgespalten, welche in dem Filtrat vom Carbinol nach der Volhardt'schen Methode bestimmt werden kann. 0.862 g reines Bromür ergaben so 0.0864 g oder 28.87 pCt. Brom. Natürlich darf man nicht zu lange mit Eisessig kochen, da sich sonst Bromwasserstoff verflüchtigt.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{19}H_{16}O$
C	87.29	87.39	87.02 pCt.	87.69 pCt.
H	6.48	6.24	6.35 -	6.16 -
O	6.23	6.37	6.63 -	6.15 -

Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend zu 157° C. gefunden.

Aus dem Bromür lässt sich auch das Diphenylphenylenmethan $C(C_6H_4)(C_6H_5)(C_6H_5)$ auf das allerbequemste darstellen, indem man das Bromür destillirt. Bei 200° fängt sich an Bromwasserstoff in reichlicherer Menge zu entwickeln und schliesslich destillirt bei ca. 300° C. ein in der Vorlage sofort erstarrendes, krystallinisches Produkt über. Es ist ungemein löslich in Benzol und krystallisirt daraus beim Verdunsten in feinen, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die sehr geneigt sind, über den Rand des Krystallisationsgefässes zu effloresciren. Bequemer ist noch die Reinigung durch Lösen in kochendem Eisessig, aus welchem die Substanz beim Erkalten sich fast vollständig wieder ausscheidet. Die Formel der Bildung ist sehr einfach $C_{19}H_{15}Br = BrH + C_{19}H_{14}$. Dieser Weg der Darstellung ist jedenfalls bequemer als der von Haemilian angegebene Umweg über das Carbinol und das daraus durch Phosphorpentachlorid entstandene Chlorür. Der Schmelzpunkt liegt bei 144° C.

0.1595 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.5495 g CO_2 = 93.95 pCt. C und 0.084 g H_2O = 5.85 pCt. H. Die Formel $C_{19}H_{14}$ erfordert 94.21 pCt. C und 5.79 pCt. H.

Der Versuch, aus diesem Kohlenwasserstoffe durch Trinitrirung und Amidirung direkt zum Pararosanilin zu gelangen, den schon Fischer angestellt, misslang auch mir. Die Nitrirung erfolgt leicht durch Auflösen in rauchender Salpetersäure, doch gelingt es nicht, aus dem beim Eingiessen in Wasser ausgeschiedenen, hellgelben Nitroprodukt irgendwie Krystalle zu erhalten. Es schmilzt beim Erwärmen harzig zusammen, ist in Alkohol nur partiell löslich und scheint dadurch in einen weicheren, löslichen und einen harten, unlöslichen Theil getrennt zu werden. Ich habe ersteren nochmals in Salpetersäure gelöst, durch Wasser gefällt und über Schwefelsäure getrocknet, den zweiten direkt analysirt. Die Analysen zeigen keine Uebereinstimmung unter einander, auch keine mit einer rationellen Formel, kommen indessen im Stickstoffgehalte der Zusammensetzung einer Trinitroverbindung nahe. Löst man die Substanz in heissem Alkohol, setzt Zink und etwas Salzsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit schön violett, indessen wenig intensiv. Später geht die Farbe in's Bräunliche über. Sehr empfindlich und charakteristisch ist dagegen die Einwirkung der Alkalien, welche die Substanz grünschwarz

färben. Am besten tritt die Reaktion in einer alkoholischen Lösung mit Ammoniak hervor, wo sich die Flüssigkeit grünblau färbt, nach kurzem Stehen an der Luft aber wieder verblasst. Ich behalte mir vor, auf diese Reaktion später zurückzukommen.

Einwirkung von Benzotrichlorid auf Benzol.

Das Benzotrichlorid kann als Phenylchloroform $C\begin{matrix}C_6H_5\\Cl_3\end{matrix}$ aufgefasst werden. Nach dem, was wir über die Bildung des Triphenylmethans aus Chloroform und Benzol wissen, lag es ungemein nahe anzunehmen, dass eine gleiche Reaktion, mit Phenylchloroform und Benzol durchgeführt, zum Tetraphenylmethan führen müsse. $CCl_3 - C_6H_5 + 3C_6H_6 = 3ClH + C(C_6H_5)_4$. Es trat auch in der That, als 1 Molekül $C_7H_5Cl_3$ mit 3 Molekülen C_6H_6 gemischt und unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln Aluminiumchlorid zugefügt wurde, eine sehr energische Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die allmähliche Lösung des Aluminiumchlorids, die Braunfärbung, kurz alle übrigen Erscheinungen, stimmten auffällig mit den beim Chloroform beobachteten überein. Nur bei der Destillation des vom Aether befreiten Produktes trat gegen 250° C. eine ziemlich starke nachträgliche Chlorwasserstoffentwicklung auf. Das Hauptprodukt war aber auch hier Triphenylmethan, wie dies übrigens schon Magatti (diese Berichte XII, S. 1468) gefunden hat. Es wurde dies durch die Krystallisation der Benzolverbindung, durch die feinen, weissen Nadeln beim Krystallisiren aus kochendem Alkohol und Eisessig, durch die Pararosanilinreaktion, den Schmelzpunkt von 92,5°, den Siedepunkt von 330°, endlich die Elementaranalyse nachgewiesen.

0.326 g der Benzolverbindung verloren bei 100° C. 0.083 g = 25.46 pCt., 0.304 g verloren bei 100° 0.0775 g = 25.49 pCt. Benzol. Gefordert von $C_{19}H_{16} + C_6H_6$ 24.22 pCt. Benzol. 0.3625 g der bei 100° geschmolzenen Verbindung ergaben 1.2405 g CO_2 = 93.33 pCt. Kohlenstoff und 0.2170 g H_2O = 6.65 pCt. Wasserstoff. 0.3145 g der aus Alkohol krystallisirten Substanz, bei 100° geschmolzen, gaben 1.076 g CO^2 = 93.30 pCt. Kohlenstoff und 0.190 g H_2O = 6.71 pCt. Wasserstoff.

Gefordert werden durch die Formel $C_{19}H_{16}$ 93.44 pCt. Kohlenstoff und 6.56 pCt. Wasserstoff. Das Tetraphenylmethan $C_{25}H_{20}$ würde 94.21 pCt. Kohlenstoff und 5.79 pCt. Wasserstoff beanspruchen. Es war zur Darstellung rohes Benzotrichlorid verwendet worden und es lag daher nahe, den Grund für dieses unerwartete Auftreten von Triphenylmethan in einer abweichenden Zusammensetzung desselben zu suchen. In der That liess sich erwarten, dass Benzylendichlorid $CHCl_2C_6H_5$ mit $2C_6H_6$ in einfachster Art Triphenylmethan ergeben werde. $CH\begin{matrix}C_6H_5\\Cl_2\end{matrix} + 2C_6H_6 = 2ClH + CH(C_6H_5)_3$. Als nun

das rohe Benzotrichlorid vorsichtig rektificirt wurde, liess sich daraus ein Antheil isoliren, der bei 205—210° siedete und bei der Behandlung mit Benzol u. s. w. ein ziemlich bedeutendes Quantum eines sehr reinen Triphenylmethans ergab. Zur näheren Constatirung wurde auch die Chlorbestimmung des Materials mittelst Ueberleiten über glühenden Kalk, sonst nach Volhardt vorgenommen. 0.271 g Substanz, der von 200—210° C. siedenden Portion entnommen, lieferten 0.122 g Cl = 45.00 pCt. Cl; $C_7H_6Cl_2$ fordert 44.10 pCt. Cl.

Weitere Portionen, welche von 210—215° und von 215—225° C. siedeten, wurden in gleicher Art zur Chlorbestimmung verwendet, man erhielt dabei 51.5 pCt. und 53.8 pCt. Cl, während die Formel $C_7H_5Cl_3$ 54.40 pCt. Cl erfordert. Da hier also unzweifelhaft Benzotrichlorid vorlag, wurde die Operation auch mit diesen Fraktionen des Destillats durchgeführt und lieferten beide Proben ebenfalls reichliche Mengen Triphenylmethan. Unter diesen Umständen musste zur Ermöglichung der Umsetzung das Benzotrichlorid während der Reaktion selbst eine Substitution von Chlor durch Wasserstoff erfahren, um dann die Bildung des Triphenylmethans zu gestatten. $C_7H_5Cl_3 + C_6H_6$ konnte geben $C_7H_6Cl_2 + C_6H_5Cl$. Es wurde daher nach Monochlorbenzol in den Oelen gesucht, die beim Anfange der Destillation übergingen. Zwischen 100—150° C. destillirte indessen nur sehr wenig über. Dieses Oel war freilich chlorhaltig; es enthielt 10.12 pCt. Cl. Der von 150—200° siedende Antheil lieferte mehr, nämlich 22.90 pCt. Cl; der von 200—250° C. siedende wieder weniger, nur 16.01 pCt. Cl. Man ersieht daraus, dass der Chlorgehalt in dem Maasse steigt, als man sich dem Siedepunkte des Benzotrichlorids nähert. In der That wurde auch dieses in den analysirten Oelen durch die Malachitgrünreaktion mit Dimethylanilin und Chlorzink leicht und in reichlicher Menge nachgewiesen. Die höher siedenden Oele, die zwischen 250—300° übergingen und die Hauptmasse der Nebenprodukte bildeten, zeigten sich fast chlorfrei und bildeten nur Spuren von Malachitgrün. Sie wurden von den verschiedenen Darstellungen gesammelt, von Spuren von Benzotrichlorid durch längeres Kochen mit Aetzkali befreit ($C_7H_5Cl_3 + 4KOH = C_7H_5KO_2 + 3KCl + 2H_2O$), alsdann getrocknet und mehrfach rektifizirt. Die Hauptmenge ging dann von 294—296° C., ein etwas geringerer Antheil von 296—300° C. über. Man erhielt so hellgelbe, dünnflüssige Oele, die der Analyse unterworfen wurden.

I. Oel von 294—296° C. siedend,

a) 0.3265 g gaben 1.011 g CO_2 = 84.45 pCt. C, die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

b) 0.276 g Substanz gaben 0.854 g CO_2 = 84.38 pCt. C
und 0.1415 g H_2O = 5.69 pCt. H.

II. Oel von 296—300° siedend:

0.3395 g Substanz gaben 1.055 g CO_2 = 84.75 pCt. C
und 0.170 g H_2O = 5.56 pCt. H.

	Gefunden			Berechnet für	
	Ia	b.	II.	$C_{12}H_{10}O$	$C_{12}H_9O$
C	84.45	84.38	84.75	84.70 pCt.	85.20 pCt.
H	—	5.69	5.56	5.88 -	5.32 -
O	—	9.93	9.69	9.42 -	9.48 -

Die Analysen stimmen so ziemlich mit der zuerst angegebenen Formel, nur dass der übliche Ueberschuss von Wasserstoff hier fehlt. Bei meiner Methode der Verbrennung, wo ich das Rohr mit sehr heissem Kupferoxyd fülle, das durch starke Asbestpfropfen von der Substanz getrennt ist, kommen übrigens Ueberschüsse von Wasserstoff selten vor.

Die Formel $C_{12}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$ ist die des Phenyläthers, mit dessen Eigenschaften die der Substanz indessen wenig übereinstimmen. (Schmelzpunkt des Phenyläthers 28° C., Siedepunkt 246° C.) Die Formel $C_{12}H_9O$ stimmt ebenfalls mit der Analyse, vielleicht noch besser im Wasserstoff, doch fehlt dann jede passende Formelbegründung. Die Bildung der Substanz $C_{12}H_{10}O$ lässt sich dagegen im Zusammenhalt mit den Erscheinungen der Destillation, besonders mit der in einer gewissen Periode zwischen 210 — 250° C. auftretenden Entwicklung von Chlorwasserstoff erklären, wenn man annimmt, dass sich in der That Monochlorbenzol bildet, dass dieses in irgend einer Art, z. B. in lockerer Verbindung mit Triphenylmethan zurückgehalten wird, indem es z. B. das Krystallisationsbenzol vertritt und dass gleichzeitig Wasser zurückbleibt $2(C_6H_5Cl) + H_2O$ geben dann $C_{12}H_{10}O + ClH$. Anfangs glaubte ich, dass aus $C_6H_5Cl + C_6H_6 = ClH + C_{12}H_{10}$ sich Diphenyl bilde. Es wurde vergebens darnach gesucht.

Ich lege keinen allzu hohen Werth auf diese Erklärung, die mancherlei ungewöhnliche Voraussetzungen nothwendig macht. Die Thatsachen indessen, dass sich aus Benzotrichlorid und Benzol Triphenylmethan bildet, dass regelmässig erneuerte Salzsäurebildung bei der Destillation stattfindet, dass sich diese Oele von constantem Siedepunkte isoliren lassen, dass sie die angegebene Zusammensetzung zeigen, stehen fest, und mir steht bis jetzt keine andere Erklärung, welche diese sämmtlichen Thatsachen vereinigt, zu Gebote.

Uebrigens will ich noch erwähnen, dass auch bei dieser Operation mit Benzotrichlorid gegen Ende der Destillation viel Condensationsharz überging und viel Kohle in der Retorte zurückblieb.

Die Tendenz vieler solcher Reaktionen im Triphenylmethan, dem relativ beständigsten Kohlenwasserstoff dieser Reihe auszulaufen,

zeigte sich auch bei den Versuchen aus Methylendichlorid, CH_2Cl_2, durch Benzol zum Diphenylmethan zu gelangen, nach der Formel $CH_2Cl_2 + 2C_6H_6 = 2ClH + CH_2(C_6H_5)_2$. Als Methylendichlorid, (von Kahlbaum bezogen) mit 2 Molekülen Benzol und Aluminiumchlorid zusammengebracht und dabei stark abgekühlt wurde, trat trotzdem eine sehr energische Reaktion, eine stürmische Salzsäureentwickelung ein. Nach der üblichen Behandlung erhielt ich wiederum als Hauptprodukt Triphenylmethan mit 92.5° Schmelpunkt, Benzolverbindung, nadelförmigen Krystallen aus Alkohol, Pararosanilinbildung, endlich mit 93.18 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff. Es lag unter diesen Umständen nahe, dass das Methylendichlorid noch Chloroform enthalten habe. Dies wurde in der That durch die von mir angegebene sehr empfindliche Reaktion mittelst Orcin und Natriumhydroxyd — durch die Bildung von Homofluoresceinnatrium und die gelbgrüne Fluorescenz der wässerigen Lösung, indessen nur in relativ geringer Menge nachgewiesen. Das Rohmaterial wurde daher einer mehrfachen Rektifikation mit Linnemanns Apparat unterworfen. Es ging das Produkt von 40° C. an über, das Thermometer stieg in den späteren Stadien bis 60° C. Es wurden so 3 Fraktionen, von 40—50° C., von 50—55° C. und von 55—60° C. gebildet, mit allen dreien die Benzolaluminiumchloridreaktion durchgeführt und in jedem Falle nahezu gleichviel Triphenylmethan, daneben aber keinerlei andere Kohlenwasserstoffe gewonnen. Das Diphenylmethan ist durch seinen Schmelzpunkt, seinen Geruch nach Orangen so charakterisirt, dass es mir nicht leicht hätte entgehen können. Unter diesen Umständen möchte ich annehmen, dass die Umsetzung in folgender Art erfolgt:

$$2(CH_2Cl_2) + 4C_6H_6 = 4ClH + C_7H_8 + C_{19}H_{16}.$$

Es bildet sich hiernach gleichzeitig Toluol $C\begin{matrix}H\\H\\H\\C_6H_5\end{matrix}$ und Triphenylmethan $C\begin{matrix}H\\C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$. Da Benzol im Ueberschuss angewendet und überhaupt nur mit mässigen Mengen operirt wurde, erschien es unmöglich, das etwa gebildete Toluol zu isoliren. Ich behalte mir vor diese Frage weiter zu studiren, sobald ich mir grössere Mengen von Methylendichlorid verschafft habe. Der Sommer ist nicht geeignet, mit dieser flüchtigen Substanz zu operiren.

Tetraphenyläthylen, $C_{13}H_{10}$, besser $C_{26}H_{20}$.

Bei der Diphenylmethan-Darstellung aus Chloroform und Benzol geht, nachdem der Siedepunkt 340° erreicht hat, ein rothgelbes Oel

über, das mit Benzol nicht mehr erstarrt. Beim Erkalten und längeren Stehen setzt sich dafür ein neuer, krystallinischer Körper ab, der in Ligroin wenig löslich ist und durch Auswaschen damit leicht von dem anhaftenden, dicken, harzigen Oel befreit werden kann. Durch wiederholte Destillation des Filtrats kann immer noch eine kleine Quantität des krystallisirten Körpers erhalten werden. Nur dieser lässt sich vollkommen isoliren. Es bildet sich dabei immer noch ein hochsiedendes Oel, dann geht ein weiches, später ein hartes, gelbes Harz über, und es bleibt schliesslich Kohle in der Retorte. Ich werde diese Nebenprodukte, die beim Toluol in besonders grosser Menge auftreten, dort besprechen. Der krystallisirte Körper wird nur in kleinen Mengen gewonnen. Er löst sich in kochendem Benzol, doch lange nicht so leicht, als das Triphenylmethan, und krystallisirt daraus in licht strohgelben Blättchen, die unter dem Mikroskop als unendlich dünne, rhombische Täfelchen erscheinen. Bei Einschaltung der Polarisationsapparate zeigen sich die brillantesten Farben. Der Körper schmilzt bei 204° C., der Siedepunkt ist schwer zu bestimmen, da die Substanz schon beim Schmelzen zu sublimiren anfängt. Sie condensirt sich zu feinen, weissen Blättchen. In Alkohol, selbst kochendem, ist die Substanz schwer, etwas besser in Eisessig, in kaltem Chloroform und erwärmtem Schwefelkohlenstoff löslich. Sie krystallisirt aus dem heissen Alkohol beim Erkalten in ungemein feinen, farblosen Blättchen heraus. Beim Trocknen bei 100° C. tritt kein Verlust ein. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

1) 0.211 g Substanz gaben 0.7275 g CO_2 = 94.03 pCt. C
0.1130 g H_2O = 5.93 pCt. H
2) 0.1802 g - - 0.6205 g CO_2 = 93.88 pCt. C
0.096 g H_2O = 5.91 pCt. H

Die Formel $C_{13}H_{10}$ erfordert 93.97 pCt. C und 6.03 pCt. H.

Diese Formel stimmt vollkommen zu der Bildungsgleichung: $CHCl_3 + 2C_6H_6 = 3ClH + C_{13}H_{10}$. Anstatt dass bei der Bildung des Triphenylmethans die 3 Chloratome des Chloroforms die nöthigen 3 Wasserstoffatome den 3 Molekülen Benzol entziehen, wird 1 Chloratom durch den Wasserstoff im Chloroform gebunden, 2 Chloratome durch 2 Wasserstoffatome aus 2 Molekülen Benzol, der rückständige Kohlenstoff fixirt endlich die entstandenen 2 Phenylgruppen. Da die einfachste Formel $C\langle{C_6H_5 \atop C_6H_5}$ der Werthigkeit des Kohlenstoffs keine Rechnung trägt, so ist sie zu verdoppeln zu

$$C_{26}H_{20} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

und der Körper ist demnach Tetraphenyläthylen. Dieses ist von Arno Behr[1]) zuerst aus Benzophenon $C_{13}H_{10}O$ durch Behandeln mit Phos-

[1]) Diese Berichte III, 751.

phorpentachlorid und Zusammenbringen des Chlorids, $C_{18}H_{10}Cl_2$, mit molekularem Silber dargestellt worden. Er beschreibt es als ein weisses, mehr oder weniger grob krystallinisches Pulver, das bei 220° C. schmelzen soll. Staedel [1]) will es aus Benzhydrol, $(C_6H_5)_2CHHO$, durch wasserentziehende Mittel erhalten und giebt den Schmelzpunkt ebenfalls zu 220° C. an. Engler und Bethge [2]) stellen aus Benzhydrol durch Salzsäure das Diphenylchlormethan, $(C_6H_5)_2CHCl$, und aus diesem durch Abspalten von Salzsäure bei hoher Temperatur ebenfalls $C_{18}H_{10}$ oder $C_{26}H_{20}$ dar. Diese Darstellungsart würde mit der meinigen insofern harmoniren, als möglicher Weise bei der Einwirkung von Chloroform auf Benzol dieser Körper als Zwischenprodukt entsteht, nach der Gleichung

$$CHCl_3 + 2C_6H_6 = 2ClH + CHCl(C_6H_5)_2$$

und erst bei der Destillation das Abspalten der letzten Salzsäure stattfindet.

Man sieht, dass die Bildung des Tetraphenyläthylens auf dem von mir angegebenen Wege sich auf das Leichteste erklärt, nur stimmen die Eigenschaften, Krystallisation und Schmelzpunkt nicht vollkommen mit den früheren Angaben überein. Die Richtigkeit des von mir angegebenen Schmelzpunktes wurde dadurch controlirt, dass bei der Umkrystallisation aus Benzol verschiedene aufeinander folgende Krystallisationen denselben Schmelzpunkt von 204° C. zeigten.

Die Lösung dieser Differenzen muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu denen mir derzeit das Material fehlt. Das Tetraphenyläthylen tritt nämlich, selbst wenn man auf 1 Molekül Chloroform nur 2 Moleküle Benzol anwendet, nur untergeordnet auf. Es bildet sich auch in diesem Falle vorwaltend Triphenylmethan, indem der Ueberschuss des Chloroforms ohne Antheil an der Reaktion bleibt und mit der Salzsäure abdunstet.

Toluol, Chloroform und Aluminiumchlorid.

Es lag nahe, die beim Benzol so wirksame Reaktion auch beim Toluol zur Bildung eines Tritolylmethans zu verwenden. Die Versuche sind von mir mit den verschiedensten Modifikationen in Beziehung auf das Verhältniss zwischen Chloroform, Toluol und Aluminiumchlorid, in der Wärme und mit besonderer Kühlung u. s. w. angestellt worden, ohne jemals ein wohl charakterisirtes Analogon des Triphenylmethans zu ergeben. Die Reaktion war hinreichend energisch, die weitere Behandlung mit Wasser, Aether, Destillation u. s. w. mit der beim Benzol befolgten identisch. Es trat hierbei nur der Unterschied auf, dass der Aether häufig beim Abfiltriren, neben mecha-

[1]) Diese Berichte IX, 562.
[2]) Diese Berichte VII, 1128.

nischen Verunreinigungen des Aluminiumchlorids auch grüngelbliche Krystalle in kleiner Menge zurückliess. Die Temperatur stieg bei der Destillation ziemlich rasch.

Reichlichere Mengen schwer siedender Oele fingen von ca. 260—280° C. an überzugehen. Das Destillat, welches bis ca. 350° C. gewonnen wurde, setzte beim Stehen gelbliche Blättchen ab, die durch Abfiltriren, Absaugen auf Steingutplatten, Abwaschen mit Ligroin und Krystallisation aus kochendem Benzol gereinigt wurden. Die aus dem Aether sich absetzenden Krystalle waren damit identisch. Ueber 350° C. wurde das Destillat immer dickflüssiger, es erstarrte erst zu einem weichen, dann zu einem harten Harz. In der Retorte blieb entweder ein schwarzes Pech, oder, wenn die Erhitzung bis zum Erweichen des Glases gesteigert wurde, ein glänzender aufgeblähter Kokes zurück.

Das weiche Harz scheidet beim Stehen noch etwas gelbe Blättchen ab, das harte erscheint fest und ähnelt im Aussehen den besten Sorten von Colophonium. Bei wiederholter Rektification dieser Produkte färbt sich der Rückstand in der Retorte immer wieder dunkel, das Destillat erscheint etwas flüssiger und giebt in seinen ersten Portionen neue Blättchenspuren.

Ich habe die Blättchen, das schwer siedende Oel und die Harze der Untersuchung unterworfen. Erstere sind dem eben besprochenen Tetraphenyläthylen ungemein ähnlich, unterscheiden sich indessen davon durch die dunkler gelbe Farbe, höheren Schmelzpunkt und etwas schwierigere Lösung in Benzol und den übrigen Lösungsmitteln. Unter dem Mikroskop zeigen sie gleiche Formen und dasselbe bunte Farbenspiel bei Anwendung der Polarisation. Bei sehr vorsichtigem Sublimiren im Platintiegel erhält man sie in äusserst dünnen, glasglänzenden Blättchen, deren Farbe man am besten mit der des sogenannten Canarien-(Uran) Glas vergleichen kann. Bei rascherer Sublimation fallen sie etwas heller aus. Die aus den Benzolmutterlaugen erhaltenen Krystalle sind weisslicher gefärbt. Es ist dies indessen, wie es scheint, nur eine Complementärfarbenerscheinung. Je sorgfältiger man die rohe Substanz mit Ligroin wäscht, in welchem das beigemischte bräunliche Oel leicht, die Krystalle in der Kälte fast gar nicht löslich sind, desto deutlicher tritt die gelbe Nüance hervor. Auch bei der Umkrystallisation aus kochendem Benzol konnten in einzelnen Fällen die intensiv grüngelb gefärbten Blättchen erhalten werden.

Der Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Proben zu 215° C. bestimmt. Die Sublimation verhindert die Bestimmung des Siedepunktes. Sie beginnt etwa bei 180—200° C.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Aus Benzol krystallisirte grosse gelbgrüne Blättchen: 0.108 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben:

0.367 g CO_2 = 92.68 pCt. C und
0.071 g H_2O = 7.21 pCt. H.

II. Die erste Krystallisation aus Benzol sublimirt: 0.1697 g Substanz gaben:

0.5763 g CO_2 = 92.62 pCt. C und
0.1070 g H_2O = 7.00 pCt. H.

III. Die zweite Krystallisation aus Mutterlauge sublimirt: 0.1692 g Substanz gaben:

0.577 g CO_2 = 93.00 pCt. C und
0.1050 g H_2O = 6.89 pCt. H.

Die Formel $C_{15}H_{14}$ oder $C_{30}H_{28}$ erfordert 92.79 pCt. C und 7.21 pCt. H. Möglicher Weise ist in III. etwas der Verbindung $C_{26}H_{20}$ beigemischt, wodurch sich der Kohlenstoffgehalt etwas steigert. Es ist Tetratolyläthylen $\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!>\!C=C<\!\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}$ und bildet sich genau in derselben Art wie das Tetraphenyläthylen nach der Formel

$$CHCl_3 + 2C_7H_8 = 3ClH + C_{15}H_{14};$$

durch Verdoppelung $C_{30}H_{28}$.

Die Ausbeute ist etwas, doch wenig grösser, als beim Tetraphenyläthylen. Mit rauchender Salpetersäure erhält man daraus ein gelbes, krystallinisches Nitroprodukt. Die Benzollösung mit einer gleichen Lösung von Pikrinsäure gemischt, färbt sich dunkelroth, doch krystallisirt beim Erkalten das Tetratolyläthylen, beim Abdestilliren ein Gemisch desselben mit Pikrinsäure unverändert heraus.

Die schweren Oele, aus denen sich das obige Produkt abgesetzt hat, wurden mehrfach rektificirt, dann mit möglichster Vorsicht verbrannt.

a) Oel, das von 280—285° C überging und zuletzt über Natrium rektificirt wurde, gab aus 0.3045 g Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt:

1.020 g CO_2 = 91.35 pCt. C und
0.2275 g H_2O = 8.30 pCt. H;

b) dasselbe Oel, mit Bleichromat verbrannt, gab aus 0.2185 g Substanz:

0.7355 g CO_2 = 91.80 pCt. C und
0.1790 g H_2O = 8.64 pCt. H;

c) dasselbe Oel, mit Kupferoxyd verbrannt, aber nicht über Natrium rektificirt, gab aus 0.3055 g Substanz:

1.022 g CO_2 = 91.23 pCt. C und
0.2270 g H_2O = 8.25 pCt. H.

Die Resultate zusammengestellt geben:

	Gefunden			Berechnet	Berechnet
	a	b		für $C_{14}H_{14}$	für $C_{14}H_{16}$
C	91.35	91.80	91.23	91.30	91.83 pCt.
H	8.30	8.64	8.25	8.70	8.17 "

Es wäre dieses Oel entweder ein einfaches Condensationsprodukt des Toluols und nach der Formel $n(C_7H_8)$ zusammengesetzt, oder vielleicht Ditolylmethan, $CH_2(C_7H_7)_2 = C_{15}H_{16}$, nach der Gleichung: $CHCl_3 + 3C_7H_8 = CH_2(C_7H_7)_2 + C_7H_7Cl + 2ClH$ gebildet.

Die Analyse eines zwischen 296—299° C. siedenden Antheils ergab aus 0.2425 g Substanz:

0.800 g CO_2 = 89.87 pCt. C und
0.179 g H_2O = 8.25 pCt. H.

Es bleiben noch 1.78 pCt. Sauerstoff.

Das hierauf folgende weiche Harz gab aus 0.392 g Substanz:

1.316 g CO_2 = 91.55 pCt. C und
0.259 g H_2O = 7.34 pCt. H.

Es bleiben noch 1.11 pCt. Sauerstoff.

Das folgende härtere Harz gab aus 0.337 g Substanz:

1.1295 g CO_2 = 91.40 pCt. C und
0.215 g H_2O = 7.08 pCt. H, endlich
1.52 pCt. O.

Da sich das Harz bei weiterer Destillation in der Retorte immer dunkler färbt, ist wohl anzunehmen, dass es hierbei wechselnde Mengen Sauerstoff aufnimmt. Es ist mir bisher nicht möglich gewesen, irgendwie brauchbare, krystallisirte Derivate aus diesen schweren Oelen und Harzen zu erhalten, um zuverlässige Formeln aufstellen zu können. Die Interpretation dieser Vorgänge als Condensationsprozesse des Toluols durch die entwickelte Salzsäure dürfte als die zulässigste erscheinen.

Auch auf Xylol wurde der Chloroformchloraluminiumprozess angewendet und ein nahezu analoger Vorgang wie beim Toluol beobachtet. Das in gelben Blättchen erhaltene Produkt schmolz bei 244 bis 245° C., verhielt sich sonst gegenüber den Lösungsmitteln und in Betreff der Sublimation sehr ähnlich, nur vielleicht noch etwas schwerlöslicher.

0.1185 g Substanz gaben:

0.4015 g CO_2 = 92.17 pCt. C und
0.0810 g H_2O = 7.57 pCt. H.

Die Formel des Tetraxylylmethylens, $C_2(C_8H_9)_4 = C_{34}H_{36}$, erfordert 91.89 pCt. C., 8.11 pCt. H.

Da das angewendete Xylol nicht ganz frei von Toluol war, konnte sich möglicher Weise ein Zwischenprodukt gebildet haben,

Ditolyldixylyläthylen $\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!>\!C\!-\!C\!<\!\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix} = C_{32}H_{32}$. Dies erfordert 92.30 pCt. C. und 7.70 pCt. H., was mit dem Gefundenen besser übereinstimmt.

Auch auf Naphtalin wurde die Chloroformreaktion anzuwenden versucht. Es gelang indessen nicht, einen analysenrechten Körper zu isoliren; es wurden vielmehr als Resultat der Operation nur braune, unerquickliche Harze gefunden, die kaum in irgend einem Lösungsmittel löslich waren und beim Destilliren sofort verkohlten.

Dagegen dient der Anfang der Einwirkung als eine sehr empfindliche Reaktion auf Naphtalin. Während sonst beim Benzol u. s. w. die Flüssigkeit beim Zusatz des Aluminiumchlorids sich sofort rothbraun färbt, tritt beim Naphtalin, selbst wenn nur wenig Blättchen in Chloroform gelöst waren, eine sehr intensive grünblaue Färbung ein, sobald sich die Salzsäureentwickelung einstellt; diese Färbung geht später freilich in die braune über; die Masse verdickt sich und wird schliesslich so fest, dass die Mischung zerrieben werden muss, um das Chloraluminium auszuziehen. Ich bemerke indessen hierzu, dass nur vollkommen trockenes Aluminiumchlorid diese blaue Reaktion sofort ergiebt. Bei einem kleinen Rest Chloraluminium, der längere Zeit, obwohl verschlossen, gestanden hatte, trat sie erst nach circa ½ Stunde ein.

Graz, Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule, 21. Juni 1881.

---

286. M. Kutscheroff. Beobachtungen über Bromvinyl.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Das sogenannte Bromvinyl oder Monobromäthylen ist bekanntlich seinem chemischen Verhalten nach vollkommen verschieden von demjenigen der Haloïdsubstitute des Aethan's. Während letztere ihr Haloïd mehr oder weniger leicht gegen die Hydroxylgruppe, unter Bildung eines Alkohols gegen alkoholische und saure Gruppen, unter Bildung der entsprechenden Aether austauschen, zeigt das Bromvinyl gar keine Fähigkeit zu ähnlichen Reaktionen. Wie bekannt, giebt dasselbe mit Alkalien[1]), Alkoholaten[2]), essigsaurem Kalium oder Silber[3]) keinen Alkohol oder Aether, sondern zerfällt in Bromwasserstoff und Acetylen; es reagirt ferner weder auf Quecksilber- oder

[1]) Jahresbericht 1860, 487.
[2]) Ibid. 1861, 646 und Ann. Chem. Pharm. 163, 311.
[3]) Jahresbericht 1875, 262.

Silberoxyd, noch auf eine alkoholische Ammoniaklösung[1]). Demnach charakterisirt sich das Bromvinyl durch zwei einander gleichsam entgegengesetzte Verhalten: nämlich einerseits durch grosse Neigung zu Umwandlungen, welche von der Zerstörung der Vinylgruppe (C_2H_3) begleitet sind, andrerseits aber durch grosse Beständigkeit selbst unter Einwirkungen, wie die des Ammoniaks, des Quecksilber- und Silberoxyds. Diese Eigenthümlichkeiten, welche beiderseits die Unfähigkeit jener Verbindung zu Reaktionen doppelter Umlagerung ausdrücken, weisen auf den besonderen Charakter des in die Verbindung eingetretenen Haloïdes hin, wonach demselben eine von der in den Haloïdanhydriden der Alkohole vollkommen verschiedene Funktion zukommt.

Wenn aber das Bromvinyl nicht das Bromanhydrid des Vinylalkohols ist, wie das Bromäthyl das Bromanhydrid des Aethylalkohols, so ist damit nicht hinlänglich Grund vorhanden, ihm vollständig jegliche Fähigkeit zu Reaktionen doppelten Austausches überhaupt abzusprechen. Solche Reaktionen sind möglich, müssen aber schwierig von Statten gehen, oder entgegengesetztenfalls nur dank ganz ausnahmsweiser, so zu sagen specifischer Bedingungen, als Resultat aber muss freilich kein Alkohol von der Formel $C_2H_3(HO)$, sondern nur eine ihm isomere Verbindung erwartet werden. Zu Reaktionen letzterer Art zähle ich die interessante Beobachtung von Saytzeff und Glinsky[1]) als einzige bis jetzt für das Bromäthylen gefundene Reaktion doppelter Umlagerung, nämlich die Bildung von Aldehyd durch Einwirkung feuchten, essigsauren Quecksilberoxyds, bei 100° oder noch besser bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine Reihe von Versuchen, deren Beschreibung Gegenstand vorliegender Mittheilung bildet, habe ich mit dem Zweck unternommen, die Fähigkeit des Bromäthylens zu solchen Umwandlungen, bei welchen sein Molekül keine tiefere Zersetzung erleidet, zu studiren und ferner seine genetische Beziehung zum Aldehyd eingehender zu erläutern.

Geprüft wurde die Einwirkung von Wasser, Bleioxyd, der essigsauren Salze von Kalium, Blei und Silber, des oxalsauren Silbers (die vier letzteren Salze wurden mit Wasser angefeuchtet angewandt) und endlich der Chrom- und Uebermangansäure.

Als Material dienten mir circa 200 g Bromäthylen, welche durch wiederholte Destillation am aufrechtstehenden Kühler gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet waren. Das Präparat hatte einen Siedepunkt von 17—18° C. Dank einer kaum nennenswerthen Menge Jod's zeigte dasselbe auch keine Spur einer Polymerisation selbst ein Jahr nach seiner Bereitung, trotzdem es mehrfach auf eine halbe Stunde und länger der Einwirkung diffusen, aber nicht direkten Lichtes ausgesetzt worden war.

---

[1]) Zeitschr. für Chemie 1867, 675.

Mit Wasser wurde Bromäthylen im zugeschmolzenen Rohr 40 Stunden lang im Paraffinbade bei 160° erhitzt. Unter diesen Bedingungen bleibt der grösste Theil der Sustanz unzersetzt, der übrige Theil wird zu einer festen, harzartigen, rothbraunen Masse verwandelt. Druck ist beim Oeffnen der Röhre nicht vorhanden; die wässrige bromwasserstoffhaltige Flüssigkeit zeigt auf Zusatz ammoniakalischer Silberlösung keine Spur von Reduktion; beim Destilliren derselben konnte nichts irgend leichter als Wasser Flüchtiges nachgewiesen werden, ebensowenig wie Essigsäure und Alkohol, in welche der Aldehyd unter diesen Umständen [1]) hätte übergehen können. Das erst mit Wasser, darauf mit Alkohol gut ausgewaschene, feste Produkt enthält viel Brom und löst sich allein in Anilin unter Zurücklassung von einem verkohlten Rückstand; aus dieser Lösung scheidet Alkohol einen amorphen, gelben, der äusseren Beschaffenheit nach dem polymeren Bromäthylen ähnlichen Niederschlag ab. Dampft man den nach Behandlung des festen Produktes mit Alkohol erhaltenen Auszug ein, so bleibt eine kleine Menge eines zähen, gelben, in kochendem Wasser schmelzenden Körpers zurück, welcher ebenfalls Brom enthält, ganz unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Sowohl das feste, wie das flüssige Produkt zeigen grosse Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren; nur starke kochende Salpetersäure löst beide mehr oder weniger leicht auf.

Eine weitere Untersuchung dieser Produkte wurde nicht ausgeführt, weil einerseits die Mengen zu gering waren und andererseits wegen der Unmöglichkeit sie in nur einigermassen zur Analyse tauglicher Reinheit darzustellen. Da ähnliche Körper schon allein durch die Einwirkung erhöhter Temperatur [2]) aus Bromäthylen gebildet werden, kann man annehmen, dass an obiger Reaktion das Wasser einen geringen oder gar keinen Antheil nimmt. Aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir es in beiden Fällen mit einer Dissociation zu thun, verbunden mit einer Condensation der Gruppe (C_2H_4) oder richtiger mit einer unter Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich

[1]) Jahresbericht 1868, 826.

[2]) Der Versuch Bromäthylen durch Wärme zu zersetzen bestand darin, dass die Substanz in je zwei Röhren, auf 100° resp. auf 180° erhitzt wurde. Nach 10-stündigem Erhitzen war ein Theil der Substanz zu einem festen verkohlten Körper umgewandelt, welcher im ersten Rohre violett gefärbt, im zweiten aber schwarz war. Durch successive Behandlung der Röhreninhalte mit Wasser, Alkohol und Anilin, wurden drei verschiedenartige Körper gewonnen, welche durch dieselben Eigenschaften charakterisirt waren, wie sie im obigen Versuch mit Wasser beschrieben sind. Ausserdem wurde gefunden: Bromwasserstoff und eine schwere, flüssige, bromhaltige Flüssigkeit vom Geruche des Bromäthylens. In der auf 100° erhitzten Röhre waltete der Menge nach das in Anilin lösliche Produkt vor, in der anderen Röhre fand sich nur wenig davon, statt dessen aber hauptsächlich der verkohlte in Allem unlösliche Rückstand mit nur Spuren von Brom. Es ist demnach klar, dass die Zersetzung bei 180° viel tiefer geht, als bei 100°, und zwar bis zum vollständigen Verlust der Elemente des Bromwasserstoffs.

gehenden Polymerisation. Dabei bildet sich wahrscheinlich eine ganze Reihe von Körpern, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $(C_2H_2)_n(HBr)_m$ ausdrücken lässt, wo m eine veränderliche, aber stets kleinere Grösse als n ist, und am Ende der Reaktion gleich Null wird. Es liesse sich dieser Vorgang etwa mit dem Zerfall des Aldehyds vergleichen, wenn derselbe längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf 160° erhitzt wird. Berthelot[1]) hat gezeigt, dass der Aldehyd unter diesen Umständen Wasser und einen besonderen condensirten Kohlenwasserstoff von der empirischen Formel des Acetylen's giebt.

Ganz anders geht die Reaktion zwischen Bromäthylen, Wasser und Bleioxyd. Nach Verlauf derselben 40stündigen Erhitzungszeit war ein weit grösserer Theil der Substanz verschwunden und von den im vorigen Versuch erhaltenen und beschriebenen Produkten hatte sich kaum etwas gebildet. Beim Oeffnen des zuvor gut abgekühlten Rohres zeigte sich ein so ausserordentlicher Druck, dass dadurch ein grosser Theil der Flüssigkeit herausgeschleudert wurde. Das durch ammoniakalische Kupferoxydul- und salpetersaure Silberlösung geleitete Gas gab die für Acetylen charakteristischen Niederschläge. — Demnach sind Acetylen und Bromblei Alles, was sich bei dieser Reaktion bildet. Mit Bleioxyd und Alkohol reagirt Bromäthylen selbst bei 180° sehr schwach. Die Hauptprodukte hierbei sind die in Aether löslichen, harzartigen Körper, welche beim Erhitzen von Bromäthylen mit oder ohne Wasser entstehen.

Ganz ähnlich, wie im letztgenannten Versuch, verhält sich Bromäthylen bei 160° zu der wässrigen Lösung von essigsaurem Kalium und Blei. Es muss überhaupt hervorgehoben werden, dass die Gegenwart von Bleioxyd und der ebengenannten Salze, sowie wahrscheinlich aller mit Bromwasserstoff verbindungsfähigen Körper, jene Zersetzung des Bromäthylens verhindern, oder mindestens bedeutend erschweren, deren Resultat die oben beschriebenen, festen, bromhaltigen Produkte sind.

Versuche, welche mit denselben Salzen und sehr geringen Mengen Wasser angestellt wurden, ergaben ebenfalls negative Resultate.

Auf feuchtes essigsaures Silber wirkt Bromäthylen weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° und höher ein. Nach 40stündigem Erhitzen konnte fast die ganze ursprüngliche Menge Substanz abdestillirt und nur Spuren von Bromsilber entdeckt werden. Ferner wurden Versuche mit trocknem und feuchtem oxalsauren Silber angestellt; im ersten Falle konnte bis 100° gar keine Veränderung wahrgenommen werden; was aber den Versuch mit feuchtem Salze angeht, so lehrte eine besondere Beobachtung, dass oxalsaures Silber

[1]) Jahresbericht 1868, 826.

allein für sich schon bei 100° durch Einwirkung des Wassers in Kohlensäure und metallisches Silber zerfällt; da aber im gegebenen Falle das Silbersalz nur zum Theil zersetzt war, so gab ich dennoch die Untersuchung der Reaktionsprodukte nicht eher auf, als bis ich mich überzeugt hatte, dass die Existenz von Acetylen, oder Aldehyd, oder Essigsäure zweifellos nicht nachzuweisen sei.

Vergleicht man das eben beschriebene Verhalten des Bromäthylen's zu den essigsauren Salzen des Blei, Silber und theilweise zum oxalsauren Silber mit den oben citirten Beobachtungen Glinsky's, so finden wir einen auffallenden Unterschied, der sich nicht anders, als durch Annahme einer dem Quecksilbersalze besonders innewohnenden Eigenthümlichkeit erklären lässt.

Führt man in der That mit einer Reihe von einander mehr oder minder ähnlichen Salzen Parallelversuche aus, und findet man in allen Fällen, mit Ausnahme eines einzigen, gar keine Einwirkung, dagegen in diesem einen Falle eine vollständige, wobei das Resultat zudem nicht nur nicht von der Energie der Versuchsbedingungen abhängt, sondern zu letzteren gleichsam in umgekehrtem Verhältniss steht — (essigsaures Blei wurde mit Bromäthylen auf 160° erhitzt, essigsaures Silber — bei 100°; essigsaures Quecksilber aber wirkt am besten bei gewöhnlicher Temperatur ein) — so ist es klar, dass jener Unterschied einer besonderen Eigenthümlichkeit in der Natur des so ausnahmsweise wirkenden Körpers zugeschrieben werden muss. Weiter unten soll noch ein Beispiel angeführt werden, welches die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der Quecksilbersalze bezüglich ihres Verhaltens zu organischen Verbindungen deutlich macht.

Alle bis jetzt beschriebenen Versuche ergeben somit als Endresultat, dass das Bromäthylen, selbst unter den anscheinend günstigsten Bedingungen, keinen Aldehyd zu bilden vermag. Wie in den früher mit demselben angestellten Reaktionen, so auch hier bewahrt es seinen eigenthümlichen Charakter: entweder gar nicht in Reaktion zu treten, oder aber unter Zerfall seines Moleküls unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

Behufs Auffindung weiterer Bedingungen, welche eine Umwandlung des Bromäthylens ohne vollständigen Zerfall möglich erscheinen liessen, habe ich noch sein Verhalten zu oxydirenden Substanzen, der Chrom- und Uebermangansäure untersucht.

Erstere wurde theils als wässerige Lösung der reinen Säure, theils in Form von Chromsäuremischung angewandt. Mit einer Chromsäuremischung, welche auf 1 Theil Säure circa 25 Theile Wasser enthielt, wurde Bromäthylen 7 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit bestand der Röhreninhalt dem Ansehen nach aus einer beträchtlichen Quantität noch unzersetzten Bromäthylens neben einem braunen, festen, als aus einem

Gemisch von Chromoxyd mit denselben schon oben mehrmals genannten Zersetzungsprodukten bestehendem Niederschlag. Der Druck in der Röhre rührte von der während der Oxydation gebildeten Kohlensäure her; die Flüssigkeit enthielt eine geringe Menge von Oxalsäure, während von Essigsäure keine Spur nachgewiesen werden konnte.

Die Oxydation mit Chromsäuremischung (1 Theil H_2SO_4, 3 Theile $K_2Cr_2O_7$, 2 Theile H_2O) geschah bei 100—130° 24 Stunden lang. Unter diesen Umständen blieb ein gewisser Theil Bromäthylen unzersetzt, dagegen hatte die wässrige Lösung eine braune, schwach grünliche Färbung angenommen und enthielt einen reichlichen, verkohlten Niederschlag, ganz ähnlich demjenigen, wie er bei Einwirkung von Wasser allein entsteht. Beim Oeffnen des Rohrs entwich Kohlensäure mit sehr starkem Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom Niederschlag filtrirt, und das Filtrat nach Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure destillirt. Die übergehende Flüssigkeit enthielt, wie gelbe Farbe und Geruch bewiesen, freies Brom; nach Abstumpfung der freien Säure durch Potasche wurde dieselbe eingedampft und der Abdampfrückstand mit starkem Alkohol behandelt. Nach Verdampfung des alkoholischen Auszuges blieb ein geringer, krystallinischer Rückstand, dieser wurde in ganz wenig Wasser gelöst, und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Der entstandene Niederschlag löste sich beim Kochen grösstentheils auf, unter Zurücklassung von einer geringen Menge Bromsilber. Die von letzterem abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten homogene, lange, für das essigsaure Silbersalz charakteristische Nadeln aus, deren Quantität aber so gering war, dass an eine Analyse nicht zu denken war.

Die Oxydation mit übermangansaurem Kali geschah in der Kälte. In einen durch Eis gekühlten das Bromäthylen enthaltenden Kolben wurde unter fortwährendem Schütteln durch einen Scheidetrichter tropfenweise mit Schwefelsäure vermischte Chamäleonlösung zugesetzt. Jeder Tropfen wird momentan entfärbt; das hierbei sich in geringer Menge entwickelnde Gas wurde durch mehrere mit Barytwasser gefüllte Waschflaschen, darauf durch solche, welche ammoniakalische Kupferchlorürlösung enthielten, geleitet; in ersteren bildete sich ein Niederschlag von Baryumcarbonat, während die Kupferlösung klar bleibt. Die Operation unterbricht man, wenn der erste Tropfen nicht mehr entfärbt wird. Nach Entfernung des Manganoxyds versetzt man die Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion, filtrirt vom Baryumsulfat und Manganoxydulhydrat ab, entfernt den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure, dampft ein und löst den krystallinischen Rückstand — nachdem dieser mit Alkohol behandelt, wodurch aber Nichts aufgelöst wird, mithin ein Beweis der Abwesenheit von Essigsäure — in wenig Wasser auf. Nachdem eine vor-

läufige Probe, bestehend in Zusatz von Silberlösung, die soeben gemachte Beobachtung des Nichtvorhandenseins von Essigsäure, resp. essigsaurem Baryum bestätigt und ausserdem erwiesen hatte, dass ein grosser Theil des krystallinischen Rückstandes aus ameisensaurem Baryum besteht, wurde die ganze Lösung mit Eisenchlorid versetzt und gekocht. Das ausgeschiedene basisch ameisensaure Eisenoxyd wurde nach gründlichem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und sowohl diese Lösung, als auch das Filtrat vom Eisenniederschlag getrennt, für sich der Destillation unterworfen. Die dabei erhaltenen stark sauren Flüssigkeiten wurden vereint, mit Baryumcarbonat neutralisirt, und nach Entfernung des Ueberschusses von letzterem auf dem Wasserbade eingedampft, und auf diese Weise schöne, aus grossen, prismatischen Krystallen bestehende Drusen erhalten, deren Analyse folgende Zahlen ergab: 0.4536 g Substanz gaben 0.3936 g $BaCO_3$, entsprechend 60.34 pCt. Ba; die Formel $Ba(CHO_2)_2$ verlangt 60.35 pCt. Ba; die Krystalle sind wasserfrei.

Somit lässt sich das Bromäthylen schwierig mit Chromsäure, leicht aber mit Uebermangansäure oxydiren; allein in dem einen wie in dem anderen Falle zeigt es ebenso wenig Neigung zur Aldehydbildung, wie in allen früher genannten Reaktionen. Die einzigen, durch verschiedene Oxydationsmittel daraus entstehenden Produkte sind: Ameisensäure, Kohlensäure und zum Theil Oxalsäure; die im zweiten Oxydationsversuche gefundenen Mengen Essigsäure können ihrer minimalen Quantität nach nicht in Betracht gezogen werden und bilden kein direktes Oxydationsprodukt des Bromäthylens, sondern sind das Resultat einer secundären Reaktion, nämlich der Einwirkung von Wasser auf Acetylen, welches auch wirklich in Spuren nachgewiesen wurde.

Alle Resultate der eben beschriebenen Versuche zusammengestellt, ergiebt sich folgende Charakteristik für das Bromäthylen:

1. Es vermag nicht in Reaktion doppelten Umtausches zu treten, ohne vollständigen Zerfall seines Moleküls.

2. Alle für dasselbe möglichen Reaktionen tragen einen und denselben Charakter, den der Zersetzung nämlich unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und zwar einer vollständigen Zersetzung, wie bei der Einwirkung von Alkalien, den Alkoholate und Salze, wobei sich die Reaktion einfach nach der Gleichung:

$$C_2H_3Br = C_2H_2 + BrH$$

vollzieht; oder einer unvollständigen, in welchem Falle dieselbe mit Condensation verbunden ist.

Eine Ausnahme nur von diesen Regeln, und zwar eine bedeutende, bildet die Glinsky'sche Reaktion. Jedoch erscheint sie nur unter der Bedingung als eine Ausnahme, wenn man sie als wirkliches Beispiel einer doppelten Zersetzung auffasst. Eine solche Auffassung

aber hat nur einen äusseren, so zu sagen arithmetischen Grund; sie lässt eine andere und richtigere Deutung zu, welche zudem mit dem chemischen Gesammtverhalten des Bromäthylens übereinstimmt. Wenn dasselbe in einer grossen Zahl für es möglicher Reaktionen leicht in Acetylen und Bromwasserstoff zerfällt, wenn es überhaupt selbst unter den günstigsten Bedingungen keine Neigung zeigt, Aldehyd zu bilden, so ist Nichts wahrscheinlicher, als die Annahme, dass auch in der Glinsky'schen Reaktion der Zerfall des Bromäthylens zu Acetylen und Bromwasserstoff stattfindet; es kommt nur darauf an zu beweisen, dass das Acetylen unter den jener Reaktion ähnlichen Bedingungen Aldehyd zu geben vermag. Da das Acetylen, wie ich mich durch besondere Untersuchungen überzeugt habe, sich nicht direkt mit Wasser vereinigt, so setzte ich voraus, dass die Synthese unter der Einwirkung des Bromquecksilbers vor sich gehe, eines Körpers nämlich, welcher entstehen muss und auch wirklich als Anfangsprodukt bei der Einwirkung von essigsaurem Quecksilber auf Bromäthylen entsteht. Der Versuch hat meine Voraussetzung glänzend bestätigt. Acetylen mit Wasser und Bromquecksilber geschüttelt, giebt Aldehyd sogar bei gewöhnlicher Temperatur. Diese, wie es sich gezeigt hat, für alle Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe allgemein gültige Reaktion wird in einer besonderen Mittheilung eingehender erörtert werden.

Was die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromäthylen anbelangt, wobei, wie die Untersuchungen von Zeisel [1]) gezeigt haben, ebenfalls Aldehyd erhalten werden kann, so bildet dieselbe eine vollkommene Analogie mit der Reaktion auf essigsaures Quecksilber. In beiden Fällen geht die Reaktion in zwei Phasen vor sich: zuerst zerfällt ein Molekül Bromäthylen nach der Gleichung:

$$C_2H_3Br = C_2H_2 + HBr;$$

das freie Acetylen nimmt dann die Elemente des Wassers auf und bildet Aldehyd. Im ersten Falle bildet das vermittelnde Agens der zweiten Phase die Schwefelsäure, im zweiten das Bromquecksilber. Der Unterschied liegt nur darin, dass die Rolle der Schwefelsäure (Bildung der sogenannten Vinylschwefelsäure) ganz bekannt ist, während die des Bromquecksilbers noch einer Erklärung bedarf. Ich glaube deshalb folgenden Schluss ziehen zu dürfen: zwischen Bromäthylen und Aldehyd existirt keine direkte chemische Beziehung; die Fälle aber des Uebergangs der ersteren Verbindung in die zweite sind complicirte Reaktionen, welche nur in dem Maasse statthaben, als das Bromäthylen als Material zur Bildung von Acetylen fungirt, und insofern die Bedingungen geeignet sind, unter denen Aldehyd aus jenem Kohlenwasserstoff entstehen kann.

St. Petersburg. Chemisches Laboratorium des forstwissenschaftlichen Instituts.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 191 370.

287. M. Kutscheroff: Ueber eine neue Methode direkter Addition von Wasser (Hydratation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

In der vorigen Mittheilung „Beobachtungen über Bromvinyl“ erwähnte ich eines Versuches, nach welchem Aldehyd bei der Einwirkung von Wasser und Bromquecksilber auf Acetylen erhalten wird, mit der Bemerkung, dass diese Reaktion eine für die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe allgemeingültige sei. Nachdem zwar vorläufig die Versuche sich bloss auf die drei Kohlenwasserstoffe: das Acetylen, Allylen und Valerylen erstreckt hatten, so lässt sich in der That dennoch nicht mehr zweifeln, dass auch alle übrigen Kohlenwasserstoffe, wenigstens solche derselben Struktur, sich ähnlich verhalten werden. Die Reaktion geht nach dem allgemeinen Schema: $C_nH_{2n-2} + H_2O = C_nH_{2n}O$ vor sich; was die Natur der Produkte anbelangt, so entsteht nur aus dem Acetylen ein Körper von der Funktion des Aldehyds, in allen übrigen Fällen werden Ketone gebildet. Vorversuche hatten gezeigt, dass die Reaktion ausnahmslos unter dem Einfluss des Bromquecksilbers vor sich geht; bei Abwesenheit dieses Salzes ist selbst dann keine Einwirkung vorhanden, wenn das Wasser eine gewisse Menge Bromwasserstoff enthält. Das Bromquecksilber nimmt an der Reaktion Theil, ohne eine besondere Veränderung zu erfahren.

Vor der Beschreibung der einzelnen Versuche bemerke ich, dass das Acetylen und Allylen in vollkommener Reinheit angewandt wurden; die Reindarstellung geschah durch Ueberführung in die betreffenden Kupferverbindungen, Zersetzung derselben durch schwache Salzsäure und Waschen der frei gemachten Gase durch Aetzkalilösung und Wasser. Zum Versuch mit Valerylen diente mir das aus dem käuflichen Amylen erhaltene Produkt ohne vorherige Trennung von den es begleitenden Isomeren.

In einige ungefähr 1 L fassende mit Acetylen gefüllte Kolben mit ausgezogenem Halse wurde eine kleine Menge von Wasser eingegossen, in welche vorher durch Schütteln pulvrig krystallinisches Bromquecksilber vertheilt war. Nach dem Zuschmelzen wurde einer von den Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, alle anderen aber auf dem Wasserbade erwärmt und von Zeit zu Zeit sämmtlich umgeschüttelt. Nach einigen Tagen wurden alle Kolben geöffnet, wobei sich in jedem von ihnen eine bedeutende Druckverminderung und der Geruch nach Aldehyd merken liess. Flüssigkeit sammt den Krystallen von Bromquecksilber wurden im Wasserbade vorsichtig der Destillation am aufrecht stehenden Kühler unterworfen und das Destillat in einem trockenen Aether enthaltenden Kolben

gesammelt. Nach Sättigung der ätherischen Lösung mit trockenem gasförmigen Ammoniak schied sich aus derselben beim Stehen ein Niederschlag aus, dessen Analyse ich bei seinen wohl ausgesprochenen, charakteristischen Eigenschaften unterliess, da Krystallform, Geruch, sowie die Bildung eines schönen Silberspiegels in einer Lösung von salpetersaurem Silber die Substanz unzweifelhaft als Aldehydammoniak identificirte. Doch war in allen Kolben, namentlich aber in dem nicht erwärmt gewesenen die Menge ausser Reaktion gebliebenen Acetylens eine beträchtliche.

Weit besser geht die Reaktion mit Allylen. Hier wird das Gas vollständig und viel schneller als im vorigen Falle absorbirt, wahrscheinlich in Folge der im Vergleich zum Acetylen grösseren Löslichkeit desselben in Wasser. Als das mit einem langen in Quecksilber tauchenden Rohre verbundene ausgezogene Ende des Kolbens abgebrochen wurde, erhob sich das Quecksilber fast momentan bis nahe zur barometrischen Höhe, und nach Abnahme des Rohres strömte die Luft mit Gewalt und Pfeifen in den Kolben. Die Probe mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erwies vollständige Abwesenheit von Allylen. Die das Reaktionsprodukt enthaltende, deutlich nach Aceton riechende Flüssigkeit wurde so lange destillirt, als der Rückstand noch nach Aceton roch. Nachdem ich mich überzeugt, dass das Destillat Silberlösung nicht reducirt, behandelte ich dasselbe mit einem geringen Ueberschuss von Potasche, wodurch eine Flüssigkeitsschicht abgeschieden wurde, welche nach Trocknen über geschmolzener Potasche annähernd bei 58° siedete. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium gestand sie unter grosser Wärmeentwicklung zu einem aus charakteristischen Schüppchen bestehenden, krystallinischen Magma.

0.4706 g zwischen Fliesspapier abgepresster und getrockneter Krystalle gaben 0.2053 g Na_2SO_4, entsprechend 14.13 pCt. Natrium; die Formel $C_3H_6O + NaHSO_3$ verlangt 14.2 pCt. Natrium.

Die Ausbeute an Aceton ist beinahe die theoretische.

Das Valerylen war aus dem verkäuflichen Amylen dargestellt. Die aus letzterem ungefähr beim Siedepunkt von 30° abgeschiedene Fraktion wurde in das Bromür übergeführt und dieses zur Gewinnung von Bromamylen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt. Das so entstandene Produkt gab beim Fraktioniren eine bei 100—120° siedende Flüssigkeit, welche zur Darstellung von Valerylen diente. Das Bromamylen wurde im zugeschmolzenen Rohr mit Natriumalkoholat bei 130—140° einige Stunden lang erwärmt, darauf der Röhreninhalt mit Wasser versetzt und die ausgeschiedene, leichte, flüssige Schicht nach deren Trennung fraktionirt; der bei circa 49° übergegangene Theil bildete das Valerylen. 5 g desselben wurden mit wenig Wasser und Bromquecksilber im zugeschmolzenen Rohr auf 50—60° erwärmt;

einige Stunden nach Beginn der Erwärmung hatten die Krystalle des Bromquecksilbers eine bedeutend dunklere Färbung angenommen. Doch war dies nicht Folge einer Zersetzung des Salzes, sondern einfach eine oberflächliche Färbung durch die als Resultat einer secundären Reaktion aus dem Keton entstandenen Farbstoffe. Ausserdem zeigte sich anstatt der leichtflüssigen Schicht von Valerylen eine ölige Substanz, welche, alles Bromquecksilber mechanisch aufgesaugt enthaltend, am Boden der Röhre in Form einer halbflüssigen, scheinbar ziemlich homogenen, chocoladenfarbigen Masse lag. Beim Oeffnen der Röhre war ein acetonartiger Geruch deutlich wahrnehmbar. Das Produkt wurde wie im vorigen Versuch mit Wasserdämpfen abdestillirt, und bestand das Destillat aus einer wässrigen Flüssigkeit, auf deren Oberfläche einige Oeltropfen schwammen, deren Menge bedeutend zunahm, als mit Potasche gesättigt wurde. Von der wässrigen Lösung abgehoben, über geschmolzenen Potaschestücken getrocknet und fraktionirt, ging der grösste Antheil zwischen 100—102°, der kleinste bei viel höherer Temperatur über. Der erste Theil des Destillats giebt selbst bei öfterem starken Schütteln mit saurem schwefligsauren Natrium nicht gleich Krystalle, erst nach einigen Stunden gesteht die Mischung zu einer krystallinischen, für das Aceton charakteristischen Masse. 0.3046 g Substanz gaben 0.1167 g Na_2SO_4, entsprechend 12.4 pCt.; die Formel $C_5H_{10}ONaHSO_3$ verlangt 12.11 pCt. Natrium. Die gefundene Differenz rührt wahrscheinlich von einem gewissen Rückhalt der Krystalle an Mutterlauge her. Der hochsiedende Antheil des Produkts giebt keine Verbindung mit saurem schwefligsauren Natrium und bildet wahrscheinlich Condensationsprodukte des Ketons, deren Entstehung offenbar in direkter Beziehung zu den Bedingungen der Reaktion, nämlich der Dauer und Temperatur der Erwärmung steht. Die Struktur des Ketons als auch die des Keton liefernden Valerylens habe ich nicht bestimmt. Vorliegender vorläufigen Mittheilung hoffe ich bald eine eingehendere Beschreibung der von mir gefundenen Reaktion folgen zu lassen. Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt mit Krotonylen und einer Reihe anderer Kohlenwasserstoffe Versuche in dem Sinne anzustellen, um zu entscheiden:

1) welche Rolle in der beschriebenen allgemeinen Reaktion das Bromquecksilber spielt, und ob dieses Salz durch andere Haloïdsalze des Quecksilbers ersetzt werden kann;

2) welchen Einfluss die Struktur des Kohlenwasserstoffs auf die Reaktion ausübt, und

3) wie das Verhalten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der anderen Reihen zu Wasser und Bromquecksilber ist.

St. Petersburg, den 26. Mai 1881. Laboratorium des forstwissenschaftlichen Instituts.

288. J. Limpricht: Ueber eine Hydrazotetrasulfobenzolsäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

In Liebig's Annalen, Bd. 202, haben Mahrenholtz, Gilbert, Brunnemann u. A. eine Hydrazodisulfobenzolsäure beschrieben, deren Struktur, da sie aus der Metanitrosulfobenzolsäure entsteht, bekannt ist. Aus dieser Hydrazosäure hat H. Wilsing eine Hydrazotetrasulfobenzolsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure dargestellt.

Die Auflösung der Hydrazodisulfosäure in rauchender Schwefelsäure muss mindestens 10 Minuten stark erhitzt werden, wenn die Tetrasulfosäure sich bilden soll. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser, sättigt mit Kalkhydrat und dampft das Filtrat ein. Aus der concentrirten Lösung setzt sich beim Erkalten das Calciumsalz der neuen Säure in gelben Krystallen ab und aus der davon getrennten Mutterlauge wird durch Fällen mit Weingeist noch mehr des Salzes erhalten.

Mit Ausnahme des Bleisalzes sind alle Salze der Tetrasulfosäure leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und nur wenige in guten Krystallen zu erhalten. Am besten krystallisirt das Baryumsalz, welches deshalb zur Ermittelung der Zusammensetzung der Tetrasulfosäure benutzt wurde.

Hydrazotetrasulfobenzolsaures Baryum $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}Ba_2, 14H_2O$.

Das Calciumsalz wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und zur Krystallisation verdunstet. Das Salz ist erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein und bildet dann grosse, farblose oder schwach gelblich gefärbte Säulen, die zuweilen zu Drusen vereinigt sind. In heissem Wasser ist es sehr leicht, etwas weniger in kaltem Wasser und noch weniger in Weingeist löslich. Nach dem Erhitzen auf 190° ist es wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
Krystallwasser	24.3	25.0	24.3	pCt.
C	18.6	19.2	19.5	18.7
H	1.0	2.1	1.8	1.6
N	3.6	3.9		
Ba	35.4	35.3		

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalz durch möglichst genaues Ausfällen des Baryums mit Kaliumcarbonat dargestellt. Beim Eindampfen des Filtrats blieb es als gelbliche, krystallinische Masse zurück, die sich in Wasser leicht wieder löste und durch Weingeist

aus der Lösung in kleinen Nadeln abgeschieden wurde. Von einem geringen Ueberschuss an Kaliumcarbonat liess es sich daher nicht mittelst Weingeist befreien und die zur Disposition stehende Menge des Salzes war zu gering, um andere Reinigungsversuche mit Aussicht auf Erfolg vornehmen zu können. Eine Bestimmung des Schwefels in diesem bei 150° getrockneten Salz lieferte statt der berechneten 19.5 pCt. nur 17.8 pCt. Schwefel, jedoch beweist diese Zahl zusammen mit den bei der Analyse des Baryumsalzes gefundenen, dass 4 Atome Schwefel im Molekül der Säure enthalten sind.

Es wurde noch das Natriumsalz dargestellt, welches vollkommen dem Kaliumsalz gleicht. — Ein saures Baryumsalz bildete sich nicht, als die zur Hälfte mit kohlensaurem Baryum neutralisirte Lösung der freien Säure abgedampft wurde, es schieden sich nur Krystalle des neutralen Salzes ab. — In der neutralisirten Lösung der Säure bringt neutrales essigsaures Blei keinen, basisch-essigsaures Blei einen weissen, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag hervor. — Silberlösung wird von der Lösung eines neutralen Salzes der Säure sogleich reducirt.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure oder aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Tetrasulfosäure blieb beim Verdunsten ihrer Lösung als brauner Syrup zurück, aus dem sich beim Stehen über Schwefelsäure zuweilen mikroskopische Krystalle abschieden.

Bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf das trockne Kaliumsalz wurde eine braune, harzige, in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol und Eisessig unlösliche Substanz erhalten. Sowohl Brom als auch salpetrige Säure reagiren auf die wässrige Lösung der Säure, ohne aber leicht zu reinigende, gut charakterisirte Verbindungen zu bilden.

Zwei Hydrazotetrasulfobenzolsäuren sind schon von v. Reiche[1]) aus zwei Nitrodisulfobenzolsäuren dargestellt und an ihnen wurde auch beobachtet, dass ihre Verbindungen meistens leicht löslich sind, nicht gut krystallisiren und sich schwer reinigen lassen. Dasselbe zeigte sich vielleicht noch in erhöhtem Grade an vorliegender Säure, und da ihre Darstellung ausserdem sehr zeitraubend und kostbar war, wurde die Untersuchung aufgegeben.

Greifswald, den 29. Juni 1881.

1) Ann. Chem. Pharm. 208, 64.

289. F. Gantter und Carl Hell: Ueber die Trennung der Korksäure und Azelainsäure.

(Eingegangen am 7. Juni.)

Bei der Oxydation der Fette und höheren Fettsäuren durch Salpetersäure wird bekanntlich nach dem Abdestilliren der letzteren ein krystallinisch erstarrender Rückstand erhalten, der sich durch Wasser in einen darin leicht löslichen Theil, vorzugsweise die niederen Glieder der Oxalsäurereihe enthaltend, und in einen schwer löslichen Theil, der Hauptsache nach aus Korksäure und Azelainsäure bestehend, zerlegen lässt. Die qualitative Zusammensetzung dieses schwer löslichen Oxydationsproduktes schwankte bei den von uns bis jetzt oxydirten Fetten nur wenig; dagegen schien es uns, als ob in der quantitativen Zusammensetzung sehr erhebliche Unterschiede stattfänden und dass gerade darin der charakteristische Unterschied zwischen den einzelnen Fetten zu suchen wäre. So beobachteten wir zum Beispiel, dass aus Ricinusöl oder reiner Oelsäure bei der Oxydation relativ grössere Mengen von Azelainsäure erhalten werden konnten, als aus Palmkernfett oder Erdnussöl, sowie dass dem entsprechend die Reingewinnung der Azelainsäure aus den ersteren Fetten bei Weitem leichter und rascher verlief als bei den Letzteren. Es war daher vor Allem wichtig, nach Methoden zu suchen, welche das Verhältniss zwischen Korksäure und Azelainsäure in einem Gemisch der beiden genauer festzustellen erlaubten, als es bisher möglich war. Wir haben geglaubt, dies am ehesten erreichen zu können, wenn wir die Eigenschaften, besonders die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Säuren und ihrer Salze möglichst genau bestimmten. Wenn wir nun auch das uns vorgeschwebte Ziel, womöglich quantitative Trennungsmethoden aufzufinden, nicht ganz erreicht haben, so ist es uns doch wenigstens gelungen, die Trennung und Reingewinnung der beiden Säuren leichter, vollständiger und mit weniger Zeit- und Materialverlust verbunden durchzuführen und auch sonst Anhaltspunkte zu schaffen, welche für die Beurtheilung des Mengenverhältnisses der gemischten Säuren von Nutzen sein dürften.

Zur Reindarstellung der beiden Säuren waren bis jetzt hauptsächlich zwei Methoden bekannt, von denen die eine von Arppe eingeführte, in der Behandlung des geschmolzenen und gepulverten Säuregemisches mit Aether, die andere von Dale und Schorlemmer angegebene, ausserdem noch in der fraktionirten Fällung der in Ammoniak gelösten Säuren durch Chlorcalcium bestand. Die beiden Methoden ergänzten sich in gewissem Sinne, indem die erstere vorzugsweise zur Reinigung der Korksäure, die letztere dagegen nur zur Reingewinnung der Azelaïnsäure verwendbar war.

Aus der von uns mitgetheilten Tabelle (S. 565) über die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Säuren und ihrer Salze ergiebt sich, dass für Trennungsversuche ausser der beiden oben erwähnten Behandlungsweisen noch besonders die Ueberführung der Säuren in Mangan- und Magnesiasalze zu berücksichtigen ist, da bei diesen die Löslichkeitsdifferenzen die grössten sind.

Zur Erreichung eines sichern Urtheils über den Werth der einzelnen in Betracht kommenden Trennungsmethoden haben wir aus reiner Korksäure und Azelaïnsäure Gemenge von bekannter Zusammensetzung hergestellt und diese dann nach verschiedenen Methoden zerlegt. Um den Verlauf der Trennung genau verfolgen zu können, war es aber nöthig, die quantitative Zusammensetzung der bei den Zerlegungsversuchen erhaltenen Säuregemenge wenigstens annähernd zu bestimmen. Zu diesem Zweck haben wir Korksäure und Azelaïnsäure in verschiedenen molekularen Verhältnissen zusammengeschmolzen den Schmelzpunkt, die Art des Erstarrens und das Aussehen der erstarrten Masse beobachtet und dadurch, wie sich aus der folgenden Tabelle ergiebt, Anhaltspunkte erhalten, welche die quantitative Zusammensetzung der Säuregemenge bis auf etwa 5 pCt. genau zu bestimmen erlaubten; eine Genauigkeit die für unsere Zwecke als genügend angesehen werden darf.

Aus nachstehender Tabelle ergiebt sich zunächst die auch sonst beobachtete Erscheinung, dass beim Zusammenschmelzen zweier Körper von verschiedenem Schmelzpunkt unter Umständen Gemenge erhalten werden, deren Schmelzpunkt niedriger liegt, als der des am niedrigsten schmelzenden Bestandtheiles. So schmilzt ein Gemenge von 95 pCt. Azelaïnsäure und 5 pCt. Korksäure schon bei 104°, ein solches von ungefähr 75 pCt. Azelaïnsäure und 25 pCt. Korksäure sogar schon bei 96°, während reine Azelaïnsäure erst bei 106° schmilzt. Ferner zeigt sich, dass der Schmelzpunkt eines Gemenges von Azelaïnsäure und Korksäure so lange sinkt, bis der Korksäuregehalt ungefähr 25 pCt. beträgt. Nimmt der Korksäuregehalt noch weiter zu, so steigt auch der Schmelzpunkt des Gemenges wieder. Daher kommt es, dass ein Gemenge von 80 pCt. Azelaïnsäure mit 20 pCt. Korksäure ungefähr den gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie ein solches von 70 pCt. Azelaïnsäure mit 30 pCt. Korksäure; ein Gemenge von ungefähr 60 pCt. Azelaïnsäure mit 40 pCt. Korksäure den gleichen Schmelzpunkt wie reine Azelaïnsäure u. s. w.

Man kann daher aus dem Schmelzpunkt allein die quantitative Zusammensetzung des Gemenges nicht erkennen; es gelingt dies aber annäherungsweise, wenn man das Aussehen des erstarrten Säuregemenges nach dem Schmelzen mit berücksichtigt. Geschmolzene reine Azelaïnsäure erstarrt in grossen, quadratischen, schachbrettartig ohne Unterbrechung der Oberfläche des Krystallkuchens aneinandergelagerten

Zusammensetzung des Gemenges	Schmelzpunkt	Aussehen des geschmolzenen Säuregemenges nach dem Erstarren
Azelainsäure + Korksäure		
10.0 Mol. + 0.0 Mol. (100 pCt. + 0 pCt.)	106°	Vierseitige, grosse, schachbrettartig zusammenhängende, perlglänzende Blättchen.
9.5 Mol. + 0.5 Mol. (95 pCt. + 5 pCt.)	104°	Aehnliche, nur kleinere, glänzende Blättchen.
9.0 Mol. + 1.0 Mol. (90 pCt. + 10 pCt.)	103.5°	Die Blättchen runden sich ab und werden trübe; die Oberfläche verliert theilweise ihren Zusammenhang.
8.5 Mol. + 1.5 Mol. (86 pCt. + 14 pCt.)	98.5°	Die Krystalle bilden grosse, kugelförmige, porzellanartige, unzusammenhängende Aggregate.
8.0 Mol. + 2.0 Mol. (81 pCt. + 19 pCt.)	98°	Ebenso. Die Oberfläche ist durch grosse Höhlungen unterbrochen.
7.5 Mol. + 2.5 Mol. (76 pCt. + 24 pCt.)	96°	
7.0 Mol. + 3.0 Mol. (72 pCt. + 28 pCt.)	98 — 100°	Die kugel- oder warzenförmigen Aggregate werden kleiner; die Fläche zusammenhängender und porzellanartiger.
6.5 Mol. + 3.5 Mol. (66 pCt. + 34 pCt.)	99 — 101°	Das porzellanartige Aussehen der Fläche nimmt zu.
6.0 Mol. + 4.0 Mol. (62 pCt. + 38 pCt.)	106 — 109°	Die Fläche wird vollständig porzellanartig.
5.5 Mol. + 4.5 Mol. (57 pCt. + 43 pCt.)	108 — 109°	
5.0 Mol. + 5.0 Mol. (51 pCt. + 49 pCt.)	115°	Die porzellanartige Oberfläche ist von vereinzelten glänzenden Nädelchen durchzogen.
4.0 Mol. + 6.0 Mol. (42 pCt. + 58 pCt.)	123°	Die Nadeln vermehren sich.
3.0 Mol. + 7.0 Mol. (31 pCt. + 69 pCt.)	124 — 128°	Das porzellanartige Aussehen verschwindet und macht einem feinstrahlig krystallinischen Platz.
2.0 Mol. + 8.0 Mol. (21 pCt. + 79 pCt.)	125 — 130°	Das porzellanartige Aussehen ist vollständig verschwunden; die Nadeln werden grösser und breiter.
1.0 Mol. + 9.0 Mol. (10 pCt. + 90 pCt.)	135 — 136°	Immer breiter und länger werdende, strahlig gruppirte, glasglänzende Nadeln.
0.0 Mol. + 10.0 Mol. (0 pCt. + 100 pCt.)	140°	

Blättchen; enthält sie aber nur einige Procente Korksäure, so erstarrt das Gemenge in merklich kleineren, nicht mehr so scharf begrenzten Blättchen. Beträgt der Korksäuregehalt ungefähr 10 pCt., so erstarrt das Gemenge nicht mehr in Blättchen, sondern es ist dann die Oberfläche des Krystallkuchens unterbrochen von einzelnen kugeligen Aggregaten, so dass förmliche Höhlungen entstehen. Mit zunehmendem Korksäuregehalt werden diese kugeligen Aggregate allmälig kleiner und verschwinden zuletzt vollständig. Bei einem Gemenge aus gleichen Theilen Azelaïnsäure und Korksäure erhält man wieder einen Krystallkuchen mit ununterbrochener Oberfläche, der aber ein vollständig porcellanartiges Aussehen besitzt. Von hier an erscheint nun das erstarrte porcellanartige Gemenge im Verhältniss zum zunehmenden Korksäuregehalt allmälig mehr und mehr mit Nadeln durchzogen, bis endlich bei einem sehr korksäurereichen Gemenge das porcellanartige Aussehen verschwindet und der Krystallkuchen in grossen, breiten Nadeln erstarrt. Diese verschiedenen Arten zu erstarren ist für die Gemenge so charakteristisch, dass sich bei einiger Uebung aus dem Aussehen der geschmolzenen Säure allein schon der Schmelzpunkt annähernd bestimmen lässt.

Zu den eigentlichen Trennungsversuchen wurde theils ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen, theils ein solches von gleichen Molekulargewichten reiner Korksäure und Azelaïnsäure, das bei ungefähr 115° schmilzt, benutzt, und die fortschreitende Zerlegung desselben 1) durch Umkrystallisiren aus Wasser; 2) durch Behandlung des geschmolzenen und gepulverten Säuregemisches mit Aether; 3) durch fraktionirte Fällung als Kalksalz; 4) durch Fällung als Mangansalz; 5) durch Krystallisation des Magnesiumsalzes beobachtet.

1) Trennung durch Wasser.

14.0 g des aus gleichen Gewichtstheilen bestehenden Gemenges wurden in 100 ccm kochenden Wassers gelöst; nach dem Erkalten schieden sich 13.0 g feinpulverige Krystalle, welche zwischen 112 bis 115° schmolzen, während aus den Mutterlaugen Krystalle vom Schmelzpunkt 124—125° erhalten wurden. Die 13 g dieser ersten Krystallisation aufs Neue in der gleichen Menge Wasser umkrystallisirt ergaben 12.0 g eines ebenfalls pulverförmigen, bei 110—113° schmelzenden Gemenges, während die durch Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle den Schmelzpunkt 120—125° besassen. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser eine allmälige Zerlegung des Säuregemenges erreicht werden kann, dass aber bei der grossen Unlöslichkeit der beiden Säuren in kaltem Wasser überhaupt und der zwischen denselben bestehenden verhältnissmässig geringen Löslichkeitsdifferenz eine vollständige

Trennung der beiden Säuren, nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und nicht ohne bedeutenden Materialaufwand zu erzielen sein wird.

2) **Trennung durch Aether.**

13.0 g des gleiche Gewichtstheile der beiden Säuren enthaltenden Gemenges wurden mit der 10fachen Menge kalten Aethers digerirt; es blieben dabei 6.4 pCt. ungelöst, welche bei 118—122° schmolzen, was annähernd einem Gemenge von 60 pCt. Korksäure mit 40 pCt. Azelaïnsäure entspricht. Dieser unlösliche Theil wurde von Neuem mit der zehnfachen Menge Aether behandelt, und ergab 3.5 g in Aether Unlösliches vom Schmelzp. 126—129° entsprechend einem Gemenge von 80 pCt. Korksäure und 20 pCt. Azelaïnsäure. Aus diesen 3.5 g Unlöslichem wurden bei nochmaliger Aetherbehandlung 2.5 g Unlösliches vom Schmelzpunkt 138° = 95 pCt. Korksäure erhalten.

Der bei der ersten Aetherbehandlung erhaltene leicht lösliche Theil schmolz bei 100—102°, entsprechend einem Gemenge von ungefähr 65 pCt. Azelaïnsäure mit 35 pCt. Korksäure. Er wurde aufs Neue einer zweiten und der dabei erhaltene ätherlösliche Theil einer dritten Aetherbehandlung unterworfen und zeigte dabei folgendes Verhalten:

Nach der 2. Behandlung war der Schmelzpunkt des in Aether löslichen Theiles 98—100° entsprechend 70 pCt Azelaïnsäure und 30 pCt. Korksäure.

Nach der 3. Behandlung war der Schmelzpunkt des in Aether löslichen Theiles 96° entsprechend 76 pCt. Azelaïnsäure und 24 pCt. Korksäure.

Der nach der 3. Aetherbehandlung erhaltene leicht lösliche Theil löste sich in Aether vollständig auf und gab wieder das bei 96° schmelzende Gemenge von 76 pCt. Azelaïnsäure mit 24 pCt. Korksäure.

Diese Versuche zeigen, dass man in Uebereinstimmung mit den Angaben von Arppe und Schorlemmer aus einem Gemenge von Korksäure und Azelaïnsäure zwar einen grossen Theil der Korksäure rein erhalten kann, dass aber reine Azelaïnsäure sich auf diese Weise nicht gewinnen lässt, ein Ergebniss, das auch in vollständigem Einklang mit der von uns bestimmten Löslichkeit der beiden Säuren in Aether steht. Nach unseren Versuchen lösen nämlich 100 Theile Aether bei 15° 0.809 Theile Korksäure und 2.68 Theile Azelaïnsäure; in der schliesslich erhaltenen gesättigten ätherischen Lösung müssen daher die beiden Säuren in der diesem Löslichkeitsverhältnisse entsprechenden Menge, das heisst wie 2.68 : 0.809 = 76.8 pCt. Azelaïnsäure : 23.2 pCt. Korksäure enthalten sein.

3) Trennung durch fraktionirte Fällung mit Chlorcalcium.

9 g eines aus gleichen Molekulargewichten Korksäure und Azelaïnsäure bestehenden Gemenges wurde in Ammoniak gelöst und in drei gleichen Fraktionen durch Zusatz von der zur Fällung des dritten Theiles der Säuren nöthigen Menge Chlorcalcium gefällt. Dabei schied sich stets schon in der Kälte ein Theil des Calciumsalzes aus; dieses wurde abfiltrirt und das Filtrat erwärmt, wobei dann ein weiterer schwächerer Niederschlag erhalten wurde. Es zerfällt daher jede Fraktion in zwei Unterfraktionen, einen kalt und einen heiss gefällten Theil; im Ganzen waren aber sieben Fraktionen erhalten worden, da in der letzten Mutterlauge beträchtliche Mengen des Calciumsalzes gelöst bleiben. Die entstandenen Niederschläge wurden durch Salzsäure zersetzt und zeigten folgendes Verhalten:

I. Drittel.

1. Fällung { kalt 1.91 g, Schmp. 98—99° ; heiss 0.08 - - 100—101° } krystallisirt aus heisser, wässeriger Lösung in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen; die geschmolzene Masse erstarrt kugelig mit Höhlungen.

II. Drittel.

2. Fällung { kalt 1.70 g, Schmp. 95—96°, krystallisirt schwach perlmutterglänzend und erstarrt kugelig mit weniger und kleineren Höhlungen.
heiss 0.39 g, Schmp. 115—116°, krystallisirt körnig und erstarrt porzellanartig mit einzelnen Nadeln.

III. Drittel.

3. Fällung { kalt 1,03 g, Schmp. 118—122°, krystallisirt körnig und erstarrt porzellanartig mit einzelnen Nadeln.
heiss 0,47 g, Schmp. 132—133°
Mutterlauge 2,75 - - 128—130° } krystallisirt ebenso und erstarrt in breiteren strahligen Nadeln.

Die ersten Fällungen enthalten somit ein Gemenge von ungefähr 85 pCt. Azelaïnsäure mit 15 pCt. Korksäure, die mittleren ein solches von gleichen Theilen der beiden Säuren, die letzten endlich ein Gemenge von annähernd 55 pCt. Korksäure und 45 pCt. Azelaïnsäure; die Mutterlauge ein solches von 80 pCt. Korksäure und 20 pCt. Azelaïnsäure. Die Fällungen mit dem Schmelzpunkt unter 100° (1. Fällung kalt und heiss, 2. Fällung kalt) wurden vereinigt, aufs Neue in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Die sehr beträchtliche erste Fällung lieferte jetzt eine in schönen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 103—104° die

zweite eine ebenfalls noch sehr azelainsäurereiche Säure vom Schmelzpunkt 98°, während aus der Mutterlauge ein korksäurereiches Gemenge vom Schmelzpt. 118—120° abgeschieden wurde.

Es ergiebt sich daraus, dass man wohl durch wiederholte fraktionirte Fällung mit Chlorcalcium die Azelainsäure ganz rein, dagegen in Uebereinstimmung mit Schorlemmers Beobachtungen ganz reine Korksäure auf diese Weise nicht erhalten kann.

4) Trennung durch fraktionirte Fällung mit Manganchlorür.

9 g des gleichen, wie für die Kalksalzfällung verwendeten Säuregemenges wurde in Ammoniak gelöst, mit Manganchlorür in der Hitze fraktionirt gefällt, und der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt. Auf diese Weise wurde erhalten:

1 Fällung	0.50 g	Schmelzp. 97—98°	erstarrt in kugeligen Aggregaten mit grösseren Höhlungen.
2 -	1.82 g	- 95—96°	
3 -	2.07 g	- 102—103°	erstarrt porzellanartig mit kleinen Höhlungen.
4 -	0.98 g	- 116—119°	erstarrt porzellanartig mit einzelnen Nadeln.

Mutterlauge 1.95 g Schmelzp. 130° breite lange Nadeln.

Das Resultat ist somit dasselbe wie bei der fraktionirten Fällung mit Chlorcalcium.

5) Trennung durch fractionirte Krystallisation als Magnesiumsalz.

9 g des in heissem Wasser gelöste Säuregemenges aus gleichen Molekülen bestehend wurde mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt, die Lösung bis zur Syrupdicke eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Es ergab die

erste Krystallisation	2.05 g,	Schpt. 101—102°,	erstarrt fein blätterig krystallinisch
zweite -	0.88 g,	- 103—104°,	erstarrt fein blätterig krystallinisch
Mutterlauge	4.11 g,	- 125—128°,	erstarrt in feinen Nadeln.

Hier zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass sich das bei der Fällung mit Chlorcalcium sowohl als mit Manganchlorür erhaltene Mittelprodukt vom Schmelzp. 115° gar nicht gebildet hatte, sondern dass in der ersten Krystallisation schon eine sehr reine Azelainsäure sich ausscheidet, während in der Mutterlauge eine ungefähr 80procentige Korksäure bleibt. Vollständig rein aufs erste Mal wird zwar auch auf diesem Wege keine der beiden Säuren erhalten, wohl aber wird dadurch eine vollständigere Trennung der beiden Säuren erreicht,

als bei der fraktionirten Fällung mit Chlorcalcium oder mit Manganchlorür.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich, dass man weder durch Aetherbehandlung allein, noch durch fraktionirte Fällung allein, eine vollständige Trennung und Reingewinnung der beiden Säuren erzielt. Um dies zu erreichen, muss man daher die Aetherbehandlung vereinigen mit der fraktionirten Fällung als Calciumsalz, oder besser mit der Krystallisation des Magnesiumsalzes. Wir verfahren daher zur Reindarstellung der beiden Säuren aus dem bei der Oxydation der Fette erhaltenen, schwer löslichen rohen Säuregemenge wie folgt: Das schwerlösliche, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oberflächlich gereinigte Säuregemenge wird geschmolzen, fein gepulvert und mit der zehnfachen Menge Aether ausgeschüttelt. Man erhält so durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens, in der ätherischen Lösung den grössten Theil der Azelaïnsäure gemengt mit Korksäure, im ätherunlöslichen Rückstand eine Korksäure, die nur noch sehr wenig Azelaïnsäure mehr enthält. Die ätherische Lösung wird abgedunstet, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt und zum Syrup eingedampft und zur Krystallisation hingestellt, die ausgeschiedenen Krystalle von der zähen Mutterlauge abgesaugt, und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Durch Zersetzen der so erhaltenen Krystalle durch Salzsäure resultirt eine schon sehr reine Azelaïnsäure, während aus der Mutterlauge ein korksäurereiches Gemenge abgeschieden wird, das dann durch Aetherbehandlung weiter gereinigt wird.

Ueber weitere bei der Oxydation der Fette gebildete normale Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, α-Pimelinsäure und möglicherweise auch Glutarsäure, welche wir in den leichtlöslichen, nicht krystallisirbaren Mutterlaugen der Fettoxydation nachgewiesen haben, werden wir in Bälde weiter berichten.

Stuttgart, Mai 1881.

Chem. Laboratorium der technischen Hochschule.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Verdampfungswärme der wasserfreien Schwefelsäure von Berthelot (*Bull. soc. chim.* **35**, 545). Siehe *diese Berichte* XIV, 1279.

Bildungswärme der Schwefeloxyde von Berthelot (*Bull. soc. chim.* **35**, 545). Siehe *diese Berichte* XIV, 1277.

Ueber die Rolle, welche die Zeit bei der Bildung der Salze spielt, von Berthelot (*Ann. chim. phys.* **22**, 450). Siehe *diese Berichte* XIV, 1099.

Beobachtungen über die Dichte des Joddampfes von Berthelot (*Ann. chim. phys.* **22**, 456—459). Siehe *diese Berichte* XIV, 1198.

Ueber die Auflösung von Chlor in Wasser von Berthelot (*Ann. chim. phys.* **22**, 459—464). Siehe *diese Berichte* XIII, 1971.

Ueber die Darstellung des Chlors von Berthelot (*Ann. chim. phys.* **22**, 464—472). Siehe *diese Berichte* XIII, 1972.

Einwirkung der Salzsäure auf die Metallchloride von A. Ditte (*Ann. chim. phys.* **22**, 551—566). Siehe *diese Berichte* XIV, 504 und 673.

Einwirkung der Salzsäure auf Bleichlorid von A. Ditte (*Ann. chim. phys.* **22**, 566—574). Siehe *diese Berichte* XIV, 991.

Die Refraktionsäquivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen von J. H. Gladstone (*Royal soc.* **31**, 327—330). Bei Zugrundelegung der auf die Fraunhofer'sche Linie A bezogenen Brechungsexponenten leitet Gladstone aus früheren Beobachtungen organischer Substanzen (1869, 1870, 1877) folgende Werthe für die Refraktionsäquivalente $P\frac{\mu A - 1}{d}$ der Elemente ab:

Kohlenstoff hat drei Refraktionsäquivalente: 5.0—6.0—8.8, je nach der Art, in welcher die Atome verbunden sind. — Der Werth 5.0 tritt in Verbindungen mit 1 Atom Kohlenstoff auf, wenn dessen Valenzen durch andere Elemente gesättigt sind; er scheint auch etwas kleiner werden zu können. Derselbe Werth zeigt sich in den Verbindungen, deren Kohlenstoffatome durch eine oder zwei Valenzen miteinander vereinigt sind, wie es bei der Mehrzahl der organischen Substanzen der Fall ist. — Das Refraktionsäquivalent 6.0

erscheint, wenn ein Kohlenstoffatom durch 3 Anziehungseinheiten mit andern Kohlenstoffatomen verbunden ist. Es ergiebt sich dies aus den Refraktionsäquivalenten des Benzols C_6H_6 (43.7) und Styrols C_8H_8 (57.8) unter der Annahme, dass das Refraktionsäquivalent des Wasserstoffs 1.3 beträgt. — Wenn endlich 1 Atom Kohlenstoff mit vier andern Kohlenstoffatomen vereinigt ist, so nimmt ein solches einen beträchtlich höheren Werth an. Zieht man z. B. von dem gefundenen Refraktionsäquivalent des Pyrens $C_{16}H_{10} = 126.1$ zunächst den Betrag von 10 Atomen Wasserstoff $= 10 \times 1.3$ ab, so hinterbleibt die Zahl 113.1 für die 16 Atome Kohlenstoff. Von diesen sind 10 mit dreifacher Bindung, also dem Refraktionsäquivalent 6.0 vorhanden, und 6 mit vierfacher. Für jedes dieser letztern berechnet sich der Werth 8.8. Naphtol $C_{10}H_8O$ (79.5) giebt, wenn $O = 2.9$ gesetzt wird, die Zahl 9.1 für die vierfach verbundenen Kohlenstoffatome.

Wasserstoff zeigt stets das Refraktionsäquivalent 1.3.

Sauerstoff besitzt, wie Brühl zuerst nachgewiesen hat, zwei verschiedene Refraktionsäquivalente, nämlich 3.35, wenn er mit 2 Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, und 2.76 im Hydroxyl oder bei der Bindung an 2 andere Atome. Indessen ergiebt sich aus Wasser (5.9) die Zahl 3.3, und aus Methylalkohol (13.1), Aethylalkohol (20.8), Aethylenalkohol (23.7) und Glycerin (33.9) der Werth 2.9 bis 3.0.

Stickstoff hat zwei Refraktionsäquivalente, welche ungefähr 4.1 und 5.1 betragen. Das erste leitet sich aus dem Cyan und den Cyanmetallen ab, es scheint auch in organischen Cyaniden und Nitrilen aufzutreten. Der höhere Werth 5.1 folgt aus den Beobachtungen an organischen Basen und Amiden, wie Diäthylamin (39.4), Triäthylamin (54.6) und Formamid (17.4). Aus den Nitrosubstitutionsprodukten ergeben sich keine übereinstimmenden Zahlen für das Refraktionsäquivalent des Stickstoffs. (Vergl. die viel ausführlicheren Untersuchungen von Brühl *diese Berichte* XII, 2135; XIII, 1119, 1520.) Landolt.

Ueber die Verbrennungs- und Bildungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffverbindungen von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXV, 422). Die Mittheilung enthält eine Zusammenstellung der ersten Messungen mit der calorimetrischen Bombe, welche meist im vergangenen Jahre schon in einzelnen Artikeln (*Compt. rend.* 90, 1240; 91, 139, 188 (Beschreibung des Apparates), 256) publicirt sind. Wir theilen im Folgenden die angegebenen Verbrennungswärmen und Bildungswärmen mit. Dieselben sind auf constanten Druck reducirt und beziehen sich auf den Gaszustand der betreffenden Verbindungen. Bei den Chlorverbindungen entstand durch die Verbrennung Chlor-

wasserstoff, bei den Brom- und Jodverbindungen freies, gasförmiges Brom oder festes Jod (vergl. *diese Berichte* XIV, 1100).

		Verbrennungswärme der gasförmigen Verbindung	Bildungswärme (C als Diamant)
Wasserstoff	H_2	69.2 Cal.	— //
Kohlenoxyd	CO	68.3 -	+ 25.7
Sumpfgas	CH_4	213.5 -	+ 18.5
Dimethyl	C_2H_6	389.3 -	+ 5.7
Acetylen	C_2H_2	315.7 -	— 61.1
Propylen	C_3H_6	507.3 -	— 18.3
Propylwasserstoff	C_3H_8	553.5 -	+ 4.5
Allylen	C_3H_4	466.5 -	— 46.5
Benzol	C_6H_6	776.0 -	— 18.2
Dipropargyl	C_6H_6	583.6 -	— 82.8
Chlormethyl	CH_3Cl	156.5 -	+ 28.5
Brommethyl	CH_3Br	180.4 -	+ 17.1
Jodmethyl	CH_3J	188.7 -	+ 14.2
Methyläther	C_2H_6O	344.2 -	+ 50.8
Trimethylamin	$N(CH_3)_3$	592.0 -	— 9.5
Chloräthyl	C_2H_5Cl	309.5 -	+ 38.5
Bromäthyl	C_2H_5Br	329.5 -	+ 31.0
Jodäthyl	C_2H_5J	— -	+ 22.8
Aethylamin	$NH_2(C_2H_5)$	409.5 -	+ 19.8
Schwefelkohlenstoff	CS_2	253.3 -	— 21.1
Cyan	C_2N_2	261.8 -	— 74.5
Cyanwasserstoff	CNH	159.3 -	— 30.2

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme des Chlor-, Brom- und Jodgases von Karl Strecker (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XIII, 20). Verfasser bestimmte nach der Kundt'schen Methode die Schallgeschwindigkeit im Chlor-, Brom- und Jodgas, in derselben Weise wie dies Kundt und Warburg für den Quecksilberdampf gethan haben (*diese Berichte* VIIIb, 947), und berechnete daraus die specifische Wärme jener Gase nach bekannten Gleichungen. Er fand Folgendes:

	Verhältniss der beiden specifischen Wärmen	Specifische Wärme der Gewichtseinheit bei constantem Druck	Specifische Wärme der Gewichtseinheit bei constantem Volum	Specifische Wärme der Volumeinheit bei constantem Volum
Chlor	1.328	0.1155	0.083731	0.2139
Brom	1.298	0.05504	0.04257	0.2358
Jod	1.294	0.03489	0.02697	0.2350

Diese Resultate sind mit Regnault, welcher für Chlor und Brom die specifische Wärme im Gaszustand auf direktem Wege bestimmt hat, im Einklang. Es wird dadurch bestätigt, dass die drei untersuchten Gase sich hinsichtlich ihrer specifischen Wärme anders verhalten als andere zweiatomige Gase und es folgt daraus, dass in den Molekülen derselben die Atome anders mit einander in Wechselwirkung stehen müssen, als z. B. in Sauerstoff oder Kohlenoxyd u. s. w.

Horstmann.

Thermochemische Untersuchungen von C. von Than (*Ann. Phys. Chem.* XIII, 84). Verfasser hat seine früheren Versuche (*diese Berichte* Xa, 947) fortgesetzt, die darauf gerichtet sind, mit Hülfe des Bunsen'schen Eiscalorimeters einige der wichtigsten Fundamentalwerthe der Calorimetrie möglichst genau zu messen. Die vorliegende Abhandlung beschreibt hauptsächlich eine Reihe von Verbesserungen der Methode. Die angeführten Messungen erstrecken sich ausschliesslich auf die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von reinem Knallgas im geschlossenen Raume. Es fand sich, dass die Wärmemenge, welche unter solchen Umständen durch die Bildung von einem Molekulargewicht Wasser entwickelt wird, im Mittel mehrerer gut stimmender Versuche 838.550 Gewichtseinheiten Eis zu schmelzen vermag. Bei der Verbrennung unter constantem Druck, für welche die gewöhnlich angegebenen Zahlen gelten, kommt hierzu noch die durch die Arbeit des äusseren Drucks erzeugte Wärme, welche nach von Than's Berechnung 17.028 Gewichtseinheiten Eis zu schmelzen hinreicht. Die Verbrennungswärme bei constantem Druck bei 0° müsste nach obiger Zahl in der gewählten Einheit 855.578 sein. — Die Umrechnung dieser Zahlen in die gewöhnliche Einheit bringt eine Unsicherheit herein, weil über die wahre specifische Wärme des Wassers bekanntlich noch Zweifel herrschen. Setzt man mit dem Verfasser die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gleich 1, und die latente Schmelzwärme des Wassers pro Gewichtseinheit gleich 0.07986 Cal., so erhält man aus obigen Zahlen:

Verbrennungswärme bei constantem Volum 66,967 Cal.
Druck 18.326 (" [1])

Horstmann.

[1]) Um die Verbrennungswärme bei constantem Druck zu erhalten, addirt Verfasser zu dem bei constantem Volum gefundenen Werthe die aus der Arbeit des äusseren Drucks (durch Einströmen der atmosphärischen Luft in den durch die Verbrennung entstandenen leeren Raum) erzeugte Wärmemenge $\frac{P \cdot V}{A}$, und ausserdem noch die sogenannte latente Wärme des gebildeten Wasserdampfes. Da letztere ebenfalls nur von der Arbeit des äussern Drucks herrührt, so ist sie wohl schon in der ersten Correction inbegriffen und es scheint dem Ref., als ob dadurch die Verbrennungswärme bei constantem Druck um 6.914 Eiskalorien zu hoch berechnet sei.

Chemische Affinitätsbestimmungen, IV. Abhandlung von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* 28, 517; vergl. über die früheren Abhandlungen *diese Berichte* XIV, 670). Verfasser hat jetzt ausführlich untersucht, welchen Einfluss Temperatur und Verdünnung auf das chemische Gleichgewicht ausüben, welches sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure auf die Oxalate von Calcium und Zink herstellt. Er findet, dass ausnahmslos durch Erhöhung der Temperatur die Menge des zersetzten Oxalates zunimmt und zwar für alle Combinationen der genannten Stoffe und für alle Concentrationen ziemlich in demselben Masse. — Der Einfluss der Verdünnung erweist sich mannichfaltiger. Bei den stärkeren der angewandten Concentrationen (1 Grammäquivalent in 0.2 bis 1 Liter) ändert sich meist die Menge des zersetzten Oxalates stark, aber in verschiedener Weise bei den verschiedenen Combinationen. Dieselbe nimmt ab am stärksten bei Chlorwasserstoffsäure-Zinkoxalat, schwächer bei Salpetersäure-Calciumoxalat und Chlorwasserstoffsäure-Calciumoxalat, bei letzterer Combination jedoch nur bei niedrigeren Temperaturen; sie nimmt dagegen zu bei Salpetersäure-Zinkoxalat und in höheren Temperaturen bei Chlorwasserstoffsäure-Calciumoxalat. Am einfachsten erscheint der Einfluss der Verdünnung bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf beide Oxalate, wo man wegen der möglichen Bildung saurer Salze am ersten Complicationen hätte erwarten können. Die Wirkung nimmt hier sehr nahe gleichmässig zu mit abnehmender Concentration für alle untersuchten Verdünnungen. — Bei den geringeren Concentrationen verhalten sich die verschiedenen Combinationen einander ähnlicher. Es scheint als ob bei allen sich schliesslich eine langsame Zunahme der Wirkung mit abnehmender Verdünnung einstelle. — Im Ganzen ist demnach der Einfluss der Verdünnung ziemlich verwickelt und zur Erklärung desselben glaubt Hr. Ostwald mindestens eine doppelte Wirksamkeit des Wassers herbeiziehen zu müssen: eine Abschwächung der Wirkungsfähigkeit der Säuren in Folge der Hydratbildung, und eine zersetzende Wirkung des Wassers selbst auf die Oxalate. — Die von Hrn. Ostwald beabsichtigte Anwendung derartiger Versuche zur Bestimmung der relativen Affinität der verschiedenen Säuren mit Hülfe des Guldberg-Waage'schen Gesetzes wird durch die gefundenen complicirten Verhältnisse zweifelhaft. Die Berechnung ergiebt das Affinitätsverhältniss mit Temperatur und Verdünnung stark veränderlich. Hr. Ostwald glaubt aber aus einem Vergleich mit seinen früheren volumchemischen Versuchen (*diese Berichte* XI, 148) und J. Thomsen's thermochemischen Bestimmungen (*Pogg. Ann.* 140, 505) den Schluss ziehen zu dürfen, dass man bei genügend starken

Verdünnungen auf dem eingeschlagenen Wege zu dem wahren constanten Werthe der Affinitätsverhältnisse gelangen kann.

Horstmann.

Untersuchungen über den Schwefelstickstoff von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 92, 1307). Der krystallisirte Schwefelstickstoff hat das specifische Gewicht 2.22 bei 15°. Er explodirt durch Stoss oder beim Erhitzen gegen 207°, indem er sich glatt in Stickstoff und Schwefel zersetzt, wenn kein Sauerstoff zugegen ist. Dabei werden für NS = 46 g 32.2 Cal. frei. Bei der Bildung der Substanz aus den Elementen muss also die gleiche Wärmemenge gebunden werden. Die Explosivkraft ist bei einer Ladungsdichtigkeit von 0.2 nahezu gleich derjenigen des Knallquecksilbers. Horstmann.

Ueber Natrium- und Baryumcyanür von Joannis (*Compt. rend.* 92, 1338). Verfasser hat die Lösungswärme der Cyanüre von Natrium und Barium in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande gemessen. Die Darstellung der untersuchten Verbindungen wird beschrieben. Es fand sich die Lösungswärme in 100 H_2O bei 9° für NaCy — 0.50 Cal., für NaCy, $\frac{1}{2}H_2O$ — 1,01 Cal., für NaCy, $2H_2O$ — 4,41. Das erste Hydrat, welches aus wässrigem Alkohol, welchem Wasser durch Kalk langsam entzogen wurde, auskrystallisirte, bildet sich somit unter kleinerer Wärmeentwickelung als das höhere Hydrat, bezogen auf gleiche Wassermenge. — Ferner fand sich die Lösungswärme in 200 H_2O bei 6° für $BaCy_2$ + 1.78, für $BaCy_2$, H_2O — 2.10 und für $BaCy_2$, $2H_2O$ — 5.76 Cal. — Ausserdem wurde noch bestimmt die Neutralisationswärme

$$(BaO\,aq,\ 2\,CyH\,aq) = 3.17\ Cal.$$

Horstmann.

Ueber Volumänderungen einiger Metalle beim Schmelzen von F. Nies und A. Winkelmann (*Pogg. Ann.* N. F. XIII, 73—83). Die Versuche wurden angestellt, indem eine grössere Menge des betreffenden Metalles, 6 — 10 kg, in einem passenden Gefässe eingeschmolzen, hierauf ein Theil ausgeschöpft, zum Erstarren gebracht und wieder in das Metallbad eingetragen und untergetaucht wurde. Wenn das Metallstück hierauf sich wieder zur Oberfläche der Flüssigkeit oder mit einzelnen Theilen darüber hinaushob, so galt dieses als Beweis, dass das Metall beim Schmelzen sein Volum verringere. Ein Versuch dieser Art wird von den Verfassern als Fundamentalversuch bezeichnet. Passend erscheinende Vorsicht war beobachtet, dass das eingetauchte Stück in seiner ganzen Masse die Temperatur des Metallbades angenommen hatte, sowie auch, dass die Temperatur des Metallbades selbst in den verschiedenen Stellen nahezu gleich war. — Zinn. Der Schmelzpunkt desselben wurde bei 226.5° C. gefunden. Es zeigte sehr deutlich die Erscheinung des Wiederauftauchens und Schwimmens. Das Verhältniss der Dichten des festen und flüssi-

gen Metalles, $\frac{S}{s}$, wurde bestimmt und zwischen 1.00697 und 1.007 gefunden. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Zinns ist sonach um nahezu 0.7 pCt. grösser als das des festen von gleicher Temperatur. — Blei. Die mit diesem Metalle angestellten Versuche ergaben aus Gründen, welche ausführlich erörtert werden, kein klares Resultat; doch glauben die Verfasser annehmen zu dürfen, dass das feste Metall specifisch leichter, als flüssiges von gleicher Temperatur sei. — Zink im flüssigen Zustande ist gleichfalls schwerer als festes von gleicher Temperatur, doch wird auch hier die Erscheinung weniger deutlich als beim Zinn, theils weil das Metall in der Nähe des Schmelzpunktes so brüchig wird, dass eingetragene grössere Stücke zerbröckeln, theils weil der Dichtenunterschied des festen und flüssigen Zinks sehr klein ist; der Werth $\frac{S}{s}$ für Zink ist nach der ausgeführten Bestimmung grösser als 1.00180 und kleiner als 1.00235. — Wismut war schon lange bekannt als Körper, welcher beim Erstarren sich ausdehnt. Das Verhältniss $\frac{S}{s}$ wurde grösser als 1.0310 und kleiner als 1.0497 ermittelt. — Cadmium wird beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand zuerst breiartig, so dass ein Glasstab darin aufrecht festgehalten wird; bei höherer Temperatur wird es dünnflüssig. Dieses Verhalten bereitete dem Versuche Schwierigkeiten, so dass die Erscheinungen nicht in erforderlicher Klarheit zu Tage traten; doch beobachteten die Verfasser, dass ein eingetauchtes Stück Cadmium Auftrieb erleide, und glauben sonach auch das Cadmium unter die beim Erstarren sich ausdehnenden Körper stellen zu dürfen. Das specifische Gewicht wurde bei 11.5° C. = 8.539, der Schmelzpunkt — calorimetrisch mittels einer Kugel von Kupfer unter Annahme der specifischen Wärme 0.094 für Kupfer und 0.057 für anhängendes Cadmium — in zwei Versuchen bei 326° C. und 307° C. gefunden. — Kugeln aus Antimon steigen in flüssigem Antimone nach jedesmaligem Untertauchen in die Höhe. Auch Antimonkugeln, welche einen Eisenkern enthielten und mit demselben das specifische Gewicht 6.81 besassen, während für das benutzte Antimonmetall bei 15° C. das specifische Gewicht 6.750 gefunden worden war, stiegen nach dem Untertauchen im Antimonbade wieder auf. — Die Verfasser fanden in einer Fabrik Gelegenheit, auch Eisen, dessen Verhalten bereits zu vielfacher Diskussion Anlass gegeben hatte, sowie Kupfer dem Fundamentalversuche zu unterwerfen. Beide Metalle erwiesen sich im festen Zustande specifisch leichter als im flüssigen. Von beiden Metallen war dieses dem Fabrikpersonal bekannt gewesen. — Die Verfasser geben bei jedem Versuche die einschlägige Literatur mit kurzer Besprechung.

Schertel.

Anorganische Chemie.

Ueber die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brennerröhre von R. Blochmann (*Ann.* 207, 167—193). Die Thatsache, dass sowohl durch Luft wie durch indifferente Gase entleuchtete Gasflammen sofort leuchtend werden, wenn man das Gasgemisch vorher durch eine glühende Röhre leitet, welche sowohl von Wibel (*diese Berichte* VIII, 226) wie namentlich von Heumann (*diese Berichte* VIII, 745) Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen ist, hat Verfasser durch quantitative Versuche klar zu stellen gesucht. Zunächst macht Verfasser darauf aufmerksam, dass die von Wibel angegebene Ursache der Entleuchtung, Abkühlung der Flamme durch die Beimischung fremden Gases, nicht stichhaltig sein kann, weil die durch Luftbeimischung entleuchtete Flamme der Bunsen'schen Lampe erwiesenermassen heisser ist als die leuchtende Flamme. Daher sei vor Allem auseinander zu halten die durch Luft von der durch indifferente Gase entleuchteten Flamme. Nur die durch Luft entleuchtete Flamme hat Verfasser untersucht und gefunden, dass 1) die Mischung von Luft und Leuchtgas eine andere wird, wenn man das Gasgemisch durch eine glühende Röhre streichen lässt; (während nämlich das von ihm untersuchte Gas (in Königsberg) eben nicht leuchtend wurde, wenn die Zuglöcher der Bunsen'schen Lampe so weit geöffnet waren, dass auf 38.7 pCt. Gas 61.3 pCt. Luft kamen, bestand bei gleicher Stellung der Zuglöcher das Gasgemisch aus ca. 70 pCt. Gas und 30 pCt. Luft wenn das Brennerrohr erhitzt wurde); dass 2) natürlich innerhalb der glühenden Röhre eine partielle Verbrennung des Gases durch den Luftsauerstoff eintritt und daher das nun ausströmende Gas beim Anzünden mit Leuchtflamme brennt, weil das ihm beigemischte indifferente Gas nicht hinreicht, um die Leuchtkraft der Flamme aufzuheben. Zudem fand Verfasser, dass namentlich der Wasserstoff des Leuchtgases bei der partiellen Verbrennung oxydirt wird, in geringerem Masse die Kohlenwasserstoffe und daher eine grössere Menge indifferenten Gases erforderlich wäre, um die mit grösserer Leuchtkraft brennende Flamme zu entleuchten. Pinner.

Notiz über das Auftreten von salpetriger Säure beim Verdampfen von Wasser von R. Warington (*Chem. Soc.* 1881, I, 229). Wasser, welches der Luft ausgesetzt ist, absorbirt aus dieser meist schon binnen weniger Stunden nachweisbare Mengen von salpetriger Säure. Mittels der von Griess (*diese Berichte* XII, 427) angegebenen Reaktion — Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Zusatz von etwas Sulfanilsäure- und Naphtylaminlösung — lässt sich 1 Theil Stickstoff als salpetrige Säure noch in tausend Millionen-Theilen Wasser nachweisen. Schotten.

Ueber ein Bleikupfervanadat von Laurium von F. Pisani (*Compt. rend.* **92**, 1292). Verfasser hat unter den im Laurium vorkommenden Mineralien ein in krystallinischen Krusten auf Quarz aufsitzendes grünschwarzes Mineral aufgefunden, dessen Zusammensetzung war: $Vd_2O_5 = 25.53$ pCt., $PbO = 50.75$ pCt., $CuO = 18.40$ pCt., $CaO = 1.53$ pCt., $H_2O = 4.25$ pCt. Da das Mineral mechanisch nicht vom Quarz zu trennen war, sondern durch Auflösen des Gemenges in verdünnter Salpetersäure analysirt werden musste, so glaubt Verfasser bei Berechnung der Zusammensetzung den Kalk und das Wasser als von der Gangart herrührend vernachlässigen zu können. Alsdann würde es etwa $(PbO . CuO)_3 . Vd_2O_5$ wie Eusynchit oder Tritochorit zusammengesetzt sein. Pinner.

Ueber Silicomolybdate von F. Parmentier (*Compt. rend.* **92**, 1234). Wie mit den Phosphaten und Arseniaten geben die molybdänsauren Alkalisalze mit den kieselsauren Alkalien bei Gegenwart freier Salpetersäure gelbe Niederschläge, die in Säuren leichter löslich sind. Verfasser, welcher diese Verbindungen eingehend untersuchen will, giebt vorläufig an, dass ihre allgemeine Formel $2R_2O . SiO_2 13MoO_3 + nH_2O$ ist. Pinner.

Ueber die Menge der in der Luft enthaltenen Kohlensäure von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* **92**, 1229). Verfasser haben nach ihrer früher beschriebenen Methode eine grosse Anzahl von Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes der Luft ausgeführt und zwar auf zwei Stationen, in Paris und auf dem Lande, fern von jedem Fabrikschornstein. In Paris schwankt der Kohlensäuregehalt zwischen 0.0288 und 0.0422 Vol. pCt. und zwar ist die Menge der Kohlensäure im grössten bei bedecktem und ruhigem, am kleinsten bei klarem und windigem Wetter und dann ungefähr ebenso gross wie auf dem Lande. Dort ist der Kohlensäuregehalt am Tage im Mittel 0.0285 (0.0270—0.0299), in der Nacht 0.03 Vol. pCt. In normaler Luft wechselt demnach der Kohlensäuregehalt nur innerhalb enger Grenzen, wie dies Reiset für die Luft am Meeresstrande nachgewiesen hat. Pinner.

Ueber die Wirkung von salpetrigsaurem Kali auf Chlorammonium von D. Tommasi (*Chem. News* 48, 241). Während die beiden Salze sich beim Erwärmen ihrer Lösungen miteinander allgemach unter Entwickelung von Stickstoff zersetzen, so zerfällt eine trockne Mischung beider beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Explosion. Das gleiche findet statt, wenn man statt des Salmiaks schwefelsaures Ammoniak verwendet. Mylius.

Ueber die Constitution des Ultramarin von H. Endemann (*Americ. Chem. Soc.* 1880, 381—387). Für die bekannten Ultramarinkörper werden Formeln gegeben, welche auf eine angenommene Vierwerthigkeit des Aluminiums gegründet sind. Mylius.

Ueber die Dissociation der Ammoniaksalze bei gewöhnlicher Temperatur von D. Tommasi (*L'Orosi* 1881, 73—78, 109—116, 145—152). Tommasi digerirte bei gewöhnlicher Temperatur kohlensauren Baryt mit Lösungen von Ammoniumchlorid, wodurch Baryum in Lösung ging, welches bestimmt wurde. Die in Lösung gehende Menge Baryum erreichte in 24 Stunden ein Maximum, welches bei länger dauernder Digestion nicht mehr überschritten wurde. Temperaturdifferenzen von 12 bis 26° schon zeigten sich von sehr grossem Einfluss auf diese Zersetzung, indem bei höherer Temperatur mehr Carbonat zersetzt wurde. Bei gleicher Concentration der Chlorammoniumlösung wurde um so mehr Baryumcarbonat zersetzt, je grösser die Menge der Chlorammoniumlösung war; mit steigender Concentration der Lösung des Chlorammoniums bei gleicher Flüssigkeitsmenge steigt auch die Menge des gebildeten Chlorbaryums. Der Grad der Zersetzung ist also wesentlich abhängig vom Verhältniss zwischen Baryumcarbonat und Chlorammonium. Durch Ammoniakzusatz zur Chlorammoniumlösung wird die Auflösung von Baryumcarbonat erschwert und endlich verhindert. — Die Fähigkeit der Chlorammoniumlösung, Baryumcarbonat zu zersetzen, wird dadurch erklärt, dass erstere einen Theil der Salzsäure und des Ammoniaks im unverbundenen Zustande enthält.

Myllus.

Ueber das Verhalten fein vertheilten Eisens gegen Stickstoff von Ira Remsen (*Americ. Chem. Journ.* 3, 134—138). Die Zuverlässigkeit der Lassaigne'schen Reaktion auf Stickstoff auch bei Gegenwart von Schwefel wird gegen O. Jacobsen (*diese Berichte* XII, 2316) aufrecht erhalten, dagegen die von Jacobsen empfohlene Abänderung: Mischen der Stickstoff und Schwefel enthaltenden Substanz mit dem 4—5fachen Volum Eisenpulver als trügerisch verworfen. Verfasser hat nämlich bei Anwendung von Eisen, welches durch Wasserstoff reducirt war, auch bei stickstofffreien Körpern wie bei sorgfältig gereinigtem weinsaurem Kalinatron oder bei Zucker der mehrmals aus Alkohol krystallisirt war, deutlich das Auftreten von Berliner Blau beobachtet. In einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase wurde das weinsaure Kalinatron mit Eisenpulver und Natrium unter Durchleiten von trockenem Wasserstoffgas gelinde erwärmt um Wasser auszutreiben, sodann ein langsamer Strom Stickstoff durchgeführt und zugleich die Temperatur bis zur Glühhitze gesteigert. Nachdem man dieses etwa 10 Minuten hatte andauern und sodann die Röhre abkühlen lassen, gab die Schmelze, in üblicher Weise behandelt, einen sehr reichlichen Niederschlag von Berliner Blau. Die Fähigkeit des Eisens beim Schmelzen mit einem kohlenstoffhaltigen Körper und einem Alkalimetall Stickstoff zu absorbiren oder vielmehr die Bildung eines Cyanides zu vermitteln, ist an einen besonders aktiven Zustand gebunden, denn dasselbe Eisenpulver, welches nach

der Reduktion mit Wasserstoff die Stickstoffreaktion gegeben hatte, versagte dieselbe, wenn es kurze Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war. Ebensowenig trat die Reaktion ein bei einem Präparate, welches mehrere Jahre in der Sammlung gestanden hatte. Schertel.

Experimentelle Grundlagen zur Theorie der Amalgamation von C. Rammelsberg (*Berl. Acad. Ber.* 1881, 79—100). Verfasser hat die bisherigen Arbeiten über die Einwirkung der Kupferchloride auf Silbermineralien einer Revision unterworfen, wegen deren zahlreichen Details auf das Original verwiesen werden muss. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Chinolin von C. G. Williams (*Royal soc.* 31, 536—541). Siehe *diese Berichte* XIV, 1110.

Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (*Gazz. chim.* 1881, 224—226). Siehe *diese Berichte* XIV, 1153.

Ueber einige Verbindungen der Pyrrolreihe von G. L. Ciamician (*Gazz. chim.* 1881, 226). Siehe *diese Berichte* XIV, 1053.

Zur Constitution der Sulfhydantoïne und Sulfurethane von C. Liebermann (*Ann.* 207, 121—167). Die vom Verfasser in *diesen Berichten* (XII, 1588; XIII, 276, 682, 1575) mitgetheilten Untersuchungen sind in eine grössere Abhandlung zusammengefasst.

Pinner.

Ueber Diphenylbasen von G. Schultz (*Ann.* 207, 311—368). Der wesentliche Inhalt der vier Abhandlungen, von denen die erste hauptsächlich einen geschichtlichen Ueberblick enthält, die zweite mit H. Schmidt gemeinschaftlich publicirte vom „Benzidin", die dritte mit H. Schmidt und H. Strasser gemeinschaftlich mitgetheilte vom „Diphenylin" handelt, die vierte eine Zusammenstellung der in ihrer Constitution erkannten Diphenylderivate bildet, ist von dem Verfasser in *diesen Berichten* veröffentlicht worden. Pinner.

Ueber das Verhalten der Cinchomeronsäure beim Schmelzen von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Ann.* 207, 219—228). Die von den Verfassern in *diesen Berichten* (XIII, 61) kurz beschriebenen durch längeres Schmelzen der Cinchomeronsäure $C_7H_5NO_4$ unter Kohlensäureabspaltung entstehenden Pyridincarbonsäuren, γ-Pyridincarbonsäure (= Pyrocinchomeronsäure) und Nicotinsäure, sind ausführlicher beschrieben worden. Zu erwähnen wäre nur noch, dass das Platinsalz der γ-Pyridincarbonsäure nicht in asymmetrischen (vergl. Weidel und Herzig, *Monatsh. f. Chem.* 1, 1), sondern in monosymmetrischen Krystallen anschiesst. Pinner.

Ueber das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze von G. H. Schneider (*Ann.* 207, 257—287). Die Hauptresultate der ausführlichen Abhandlung, welche sich über die neutralen und sauren äpfelsauren Salze des Kaliums, Natriums, Lithiums und Ammoniums erstreckt, sind vom Verfasser in *diesen Berichten* 18, 620 mitgetheilt worden. Pinner.

Ueber die Constitution der Phosphonium- und Arsoniumverbindungen von A. Michaelis und A. Link (*Ann.* 207, 193—219). Nach der von V. Meyer für substituirte Ammoniumsalze befolgten Methode haben die Verfasser durch Vergleichung der aus Diphenyläthylarsin und Jodmethyl, sowie aus Diphenylmethylarsin und Jodäthyl entstehenden Diphenylmethyläthylarsoniumjodide und der gefundenen Identität beider die Fünfwerthigkeit des Arsens und in analoger Weise die Fünfwerthigkeit des Phosphors zu erweisen gesucht. Das aus Diphenylarsenchlorür und Zinkäthyl dargestellte Diphenyläthylarsin (es siedet bei 320°) verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu Diphenyläthylmethylarsoniumjodid $(C_6H_5)_2 . C_2H_5 . CH_3J$, welches aus schwach alkalischer Lösung in farblosen rhombischen Blättern krystallisirt, bei 170° schmilzt, bei 15° in 11 Theilen, bei 19° in 79 Theilen, bei 100° in 1.3 Theilen Wasser sich löst, intensiv bitter schmeckt, beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in Jodäthyl und Diphenylmethylarsin sich spaltet und durch feuchtes Silberoxyd in das intensiv bitter schmeckende stark alkalische Hydrat übergeführt wird. Aus dem Hydrat wurde das Platindoppelsalz dargestellt, welches in rothen Nadeln krystallisirt, bei 214° unter Zersetzung schmilzt und bei 15° in ca. 3060 Theilen Wasser sich löst. In gleicher Weise wurde aus dem Hydrat das Pikrat gewonnen, welches aus Weingeist in gelben dünnen Nadeln krystallisirt, bei 95° schmilzt, in höherer Temperatur ohne Verpuffung sich zersetzt und bei 18° in ca. 1330 Th. Wasser sich löst. Das Diphenylmethylarsin (eine bei 306° siedende, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit) vereinigt sich bei Wasserbadtemperatur mit Jodäthyl zu einem mit dem beschriebenen völlig identischen Jodid, aus dem noch das Platindoppelsalz und das Pikrat dargestellt und mit den aus Diphenyläthylarsin gewonnenen Salzen identisch befunden wurden.

Diphenyldimethylarsoniumjodid, $(C_6H_5)_2As(CH_3)_2J$, bildet weisse spiessige, bei 190° schmelzende Krystalle und ist schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Das Platindoppelsalz bildet in heissem Wasser leicht lösliche rothgelbe Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 219°. Monophenyldimethylarsin $C_6H_5As(CH_3)_2$, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phenylarsenchlorür erhalten, siedet bei 200°. Phenyltrimethylarsoniumjodid $C_6H_5As(CH_3)_3J$ krystallisirt in weissen, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln und schmilzt bei 244°. Das Platin-

salz ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rothen, bei 219° unter Zersetzung schmelzenden Lamellen. Ferner wurde Diphenylphosphorchlorür (*diese Berichte* **10**, 627) in grösserer Menge dargestellt und als eine bei 320° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.2293 bei 15° erhalten. Mit Zinkmethyl zusammengebracht lieferte es Diphenylmethylphosphin $(C_6H_5)_2PCH_3$ als ölige, stark lichtbrechende, bei 284° siedende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und dem specifischen Gewicht 1.0784 bei 15°, leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Aether. Diphenyldimethylphosphoniumjodid bildet sich unter starker Wärmeentwickelung und krystallisirt in bei 241° schmelzenden Nadeln, die leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether sich lösen. Das Platinsalz krystallisirt in gelbrothen, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 218°. Diphenylmethylätylphosphoniumjodid entsteht leicht und bildet fächerartige Blätter, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich sind und bei 181° schmelzen. Das Platinsalz bildet rothgelbe, in kaltem Wasser sehr schwer (bei 15° in 4330 Theilen) lösliche Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, ist sehr schwer (bei 19° in circa 1030 Theilen) in kaltem Wasser löslich, schmilzt bei 86° und siedet unter Zersetzung bei höherer Temperatur. Diphenyläthylphosphin, wie die Methylverbindung erhalten, besitzt intensiven Geruch und siedet bei 293°. Diphenyldiäthylphosphoniumjodid entsteht leicht und krystallisirt aus Alkohol in farblosen lichtbeständigen Krystallen, die bei 204° schmelzen. Das Platinsalz schmilzt unter Zersetzung bei 218°. Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid, aus Jodmethyl und Diphenyläthylphosphin dargestellt, ist identisch mit dem aus Jodäthyl und Diphenylmethylphosphin gewonnenen Salz. Auch das Platinsalz und das Pikrat zeigten dieselbe Krystallform, dieselbe Löslichkeit und dieselben Schmelzpunkte wie die auf dem obigen Wege dargestellten Salze. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Alkohol auf Quecksilbernitrat von R. Cowper (*Chem. societ.* 1881, I, 242). Bei der Darstellung von Knallquecksilber haben schon Sobrero und Selmi (*Ann. Chem.* 1851) und kurz darauf Gerhardt (ibid.) gelegentlich das Auftreten eines neuen Körpers beobachtet. Man erhält denselben regelmässig bei Einhaltung des folgenden Verfahrens. Quecksilber wird in seinem zwölffachen Gewicht Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 gelöst und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen, bis sie vollkommen farblos geworden ist. Dann werden 12 Gewichtstheile Alkohol zugesetzt und das Gemisch entweder erwärmt oder 1 — 2 Tage sich selbst überlassen. Es scheiden sich so Krystalle aus, die sich aus

verdünnter Salpetersäure (1 : 4) umkrystallisiren lassen. Sie sind das Nitrat des zweiwerthigen Radikals $(C_2H_2Hg_3O_2)^{II}$. Behandelt man sie, in Wasser suspendirt, mit der äquivalenten Menge Kalilauge, so geht das Nitrat in die Base $(C_2H_2Hg_3O_2)(OH)_2$ über; bei der gleichen Behandlung des Nitrats mit oxalsaurem Kali erhält man das Oxalat $(C_2H_2Hg_3O_2)C_2O_4$. Durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure oder mit Salzsäure wird das Nitrat zersetzt, schnell auf etwa 130° erhitzt, zersetzt es sich unter Explosion, bei langsamem Erhitzen ohne Explosion unter Zurücklassen von Quecksilberoxyd und Quecksilbernitrat. Durch Schwefelwasserstoff wird es in Salpetersäure, Quecksilbersulfid und Methylensulfhydrat gespalten.

Schotten.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen von M. Nencki und N. Sieber. 2. Mittheilung. (*Journ. pr. Chem.* N. F. **23**, 537.) In der ersten Mittheilung (*diese Berichte* XIV, 677) war das durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Resorcin entstehende Dioxyacetophenon beschrieben worden. Dieses von den Verfassern jetzt Resacetophenon genannt, spaltet, mit den angegebenen Reagentien weiter erhitzt, Wasser ab unter Bildung complexerer Moleküle:

1) $C_2H_4O_2 + C_6H_6O_2 = H_2O + C_8H_8O_3$ (Resacetophenon)
2) $2(C_8H_8O_3) = 2H_2O + C_{16}H_{12}O_4$ (Resaceteïn)
3) $3(C_8H_8O_3) = 3H_2O + O + C_{24}H_{18}O_5$ (Acetfluoresceïn).

Zur Darstellung der letzteren erhitzt man 1 Theil Resorcin mit 2 Theilen Eisessig und 3 Theilen Chlorzink ca. zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden, giesst die erkaltete Schmelze in Wasser, löst das nach einigen Stunden ausgeschiedene, grünlich metallisch glänzende Harz in warmem Alkohol und filtrirt die Lösung in durch Salzsäure angesäuertes Wasser. Nach dem Abfiltriren von etwas Harz neutralisirt man mit Ammoniak. Hierbei scheidet sich ein gelbrother Niederschlag aus, ein Gemenge zweier Farbstoffe. Zur Trennung wird die Masse so lange mit Alkohol ausgekocht, bis eine Probe der von Alkohol nicht gelösten Fraktion, des Resaceteïns, in wässrigem Ammoniak mit rein rosarother Farbe sich löst und die stark verdünnte alkalische Lösung keine Fluorescenz mehr zeigt. Löst man das Resaceteïn jetzt in wässrigem Ammoniak in der Wärme, so scheiden sich mit der Zeit durch Verdunsten des Ammoniaks glitzernde rothe Krystallnadeln aus. In verdünnter Salzsäure ist das Resaceteïn leicht löslich, nicht aber in concentrirter. Das salzsaure Salz, $C_{16}H_{12}O_4 . HCl + 2H_2O$, erhalten durch Auflösen der Substanz in warmer, verdünnter Salzsäure, scheidet sich beim Erkalten in wohl ausgebildeten, glänzenden, rothen Prismen aus. Das in derselben Weise gewonnene schwefelsaure Salz ist in verdünnter Säure schwer löslich. In Alkalien löst sich das Resaceteïn mit prachtvoll rother

Farbe; die Lösungen in fixen Alkalien und in Soda werden nach kurzer Zeit braungelb; die ammoniakalische Lösung ist beständiger. Zinkstaub entfärbt sie sofort, das Reduktionsprodukt wird durch Salzsäure in gelben amorphen Flocken gefällt. Mit Brom giebt Resacetein ein rothes Substitutionsprodukt, mit salpetriger Säure einen ziemlich beständigen Farbstoff, welcher Seide und Wolle braunroth färbt. — Das in Alkohol lösliche Acetfluoresceïn wird durch Umkrystallisiren seines salzsauren Salzes gereinigt. Aus ammoniakalischer Lösung wird es durch Essigsäure als flockiger Niederschlag gefällt, der sich beim Umschütteln in mikroskopische Krystallnadeln verwandelt von der Formel $C_{24}H_{18}O_5$. Die alkalischen, gelbrothen Lösungen zeigen eine schöne grüne Fluorescenz. — Das schon in der ersten Mittheilung erwähnte Nitroprodukt des Resacetophenons liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das gut krystallisirte salzsaure Amidoresacetophenon $C_6H_2(NH_2)(OH)_2C_2H_3O$ .HCl. — Gallacetophenon wird durch kurzes Erhitzen von 1 Theil Pyrogallol mit 1.5 Theil Chlorzink und 1.5 Theil Eisessig auf 145—150° erhalten. Aus der heiss mit Wasser verdünnten Schmelze scheidet es sich krystallinisch aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Das aus alkoholischer Lösung durch Kalihydrat in weissen, an der Luft sich bald färbenden, Nadeln gefällte Kaliumsalz hat die Formel $C_8H_8O_4 + KOH$. Die Untersuchung der Produkte, welche durch Wasserentziehung aus dem Gallacetophenon entstehen, ebenso wie die der entsprechenden Derivate des Phenols ist noch im Gange. Schotten.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen von M. Nencki und W. Schmid. 3. Mittheilung. (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 546.) Chinacetophenon- $C_8H_8O_3$, wird durch Erhitzen von 1 Theil Hydrochinon mit je 1.5 Theil Eisessig und Chlorzink auf 140—145° erhalten. Aus der roth gefärbten Schmelze scheidet es sich nach Wasserzusatz krystallinisch aus und wird aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die anfangs hellgelbe Lösung in Alkali geht an der Luft bald in braun über. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein krystallinisches Acetylderivat.

Resaurin bildet sich, wenn 2 Theile Resorcin mit 2 Theilen Chlorzink und 1 Theil Ameisensäure eine Stunde am Rückflusskühler auf 140—145° erhitzt werden. Das aus der Schmelze durch Wasser ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird, wiederholt aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt, als hellziegelrothes, amorphes, stark hygroskopisches Pulver erhalten. Es hat nach dem Trocknen bei 110° die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_6$ und ist mithin ein dreifach hydroxylirtes Aurin. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe, die beim

Kochen schön dunkelroth wird. In Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren ist es wenig löslich; in Alkohol leicht, kaum in Aether. Es ist allem Anschein nach mit dem von Claus und Andreae (*diese Berichte* X, 1305) aus Resorcin und Oxalsäure gewonnenen und als Diresorcinketon aufgefassten Körper identisch. — Durch die gleiche Behandlung von Phenol mit Ameisensäure und Chlorzink, Extrahiren des Reaktionsproduktes mit Ammoniak und Uebersättigen mit Salzsäure wird ein Körper gewonnen, der alle Eigenschaften des Aurins besitzt. Mit der Untersuchung des aus Orcin gewonnenen Homologen des Resaurins sind die Verfasser noch beschäftigt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Isobutylidenchlorid von S. Oeconomides (*Compt. rend.* 92, 1235.) Verfasser hat vor kurzem mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Isobutylidenchlorid mit Ammoniak auf 200—220° in kleiner Menge eigenthümliche Basen entstehen neben gechlortem Isobutylen. Bei erneuerter Bereitung dieser Basen aus 210 g Isobutylidenchlorid hat er 50 g Chlorisobutylen gewonnen und glaubt daher für die Darstellung halogenisirter, ungesättigter Kohlenwasserstoffe das Erhitzen des entsprechenden Dichlorids u. s. w. mit Ammoniak dem mit alkoholischer Kalilauge vorziehen zu müssen. Aus diesem Chlorisobutylen hat er durch Schütteln mit unterchloriger Säure, wobei die Vereinigung beider leicht erfolgt, ein Dichlorbutylhydrin $C_4H_7Cl_2OH$ gewonnen. Man setzt so lange die Lösung der unterchlorigen Säure zum Chlorisobutylen, als Erwärmung erfolgt, schüttelt die Flüssigkeit, in welcher das Dichlorhydrin als schweres Oel auf dem Boden sich befindet, wiederholt mit Aether aus, entfernt aus der ätherischen Lösung durch Schwefelwasserstoff gelöstes Quecksilber, trocknet dieselbe und fractionirt. Das Dichlorhydrin ist eine farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, kocht bei 145.5° und hat das specifische Gewicht 1.0335 bei 0°.

Planer.

Ueber Orthoanisidin und Amidodimethylhydrochinon von Otto Mühlhäuser (*Ann. Chem.* 207, 235—256). Die Versuche des Verfassers vom Orthoanisidin aus zu einem Trioxybenzol zu gelangen (vergl. *diese Berichte* XIII, 919), haben bislang negative Resultate ergeben. Ausser den a. a. O. beschriebenen Derivaten des Anisidins sind jetzt neu mitgetheilt: das Jodhydrat, $C_6H_4(OCH_3).NH_2.HJ$, krystallisirt in langen leicht löslichen spiessförmigen Nadeln, das Nitrat bildet farblose Blätter, das neutrale Sulfat, grosse, derbe Krystalle, das Oxalat, $C_7H_9NO.H_2C_2O_4$, grosse, schwach röthlich gefärbte Krystalle, das Pikrat, $C_7H_9NO.C_6H_3N_3O_7$, feine, gelbe, glänzende Nädelchen, das Nitracetanisid,

$$C_6H_3.NO_2.OCH_3.NH.C_2H_3O,$$

hellgelbe, bei 143° schmelzende Nädelchen, das Benzoylanisid, bei 59,5° schmelzende krümliche Krystalle; Methylanisidin (nicht in reinem Zustande erhalten) siedet bei 218—220° Dimethylanisidin, $C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2$, siedet bei 210—212°, sein Platinsalz bildet goldgelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle; Trimethylanisylammoniumjodid krystallisirt aus Holzgeist in perlmutterglänzenden orthorhombischen Tafeln. Bei der Oxydation des Anisidins wurde eine für die weitere Untersuchung zu geringe Ausbeute erhalten. Verfasser hat ferner das von Habermann (*diese Berichte* IX, 1037) beschriebene Nitrodimethylhydrochinon dargestellt und amidirt, um, freilich ohne Erfolg, die Amidogruppe durch Hydroxyl auszutauschen. Das Amidodimethylhydrochinon krystallisirt aus Petroleumäther, worin es in der Kälte kaum, in der Hitze sehr leicht löslich ist, in atlasglänzenden, grünlich gefärbten Schuppen, schmilzt bei 81° und färbt sich in feuchtem Zustande schnell braun. Das Chlorhydrat bildet lange seidenglänzende Nadelbüschel. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Benzoësäure auf Naphtochinon von F. Japp und N. Müller (*Chem. soc.* 1881, 1, 220). Beim Erhitzen von Naphtochinon mit Benzoësäure auf 160° bildet sich unter Wasserabspaltung ein in mikroscopischen Nadeln krystallisirter Körper von der Bruttoformel $(C_9H_4O)_x$. Derselbe ist unlöslich in allen Lösungsmitteln; er schmilzt erst oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers. Mit Kaliumpermanganat behandelt liefert er Phtalsäure; andere Reagentien waren ohne Wirkung. Um die Constitution aufzuklären sollen daher noch andere Säuren mit Naphtachinon zusammengebracht werden. Der Körper erhält vorläufig den Namen Benzonaphton. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon in Gegenwart von Ammoniak von F. Japp und E. Wilcock (*Chem. soc.* 1881, 1, 225). Wie die Autoren (*diese Berichte* XIII, 2085) mitgetheilt haben, bildet sich bei Anwendung des Benzaldehyds das Benzenylamidophenanthrol. Um die Reaktion zu bewirken bedarf es nicht der damals angegebenen hohen Temperatur; die Umsetzung erfolgt schon beim Erwärmen auf 100° im offenen Gefäss. Das mit Cuminaldehyd dargestellte Cumenylamidophenanthrol krystallisirt aus einem zum Kochen erhitzten Gemisch von Benzol und leichtem Petroleumäther beim Erkalten in büschelförmig gruppirten, farblosen Nadeln. Es schmilzt bei 186° und sublimirt langsam bei höherer Temperatur. Furfurenylamidophenantrol, $C_{14}H_8ON.C_5H_3O$, krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 231° schmelzen und bei weiterem Erhitzen sublimiren. — Das Einwirkungsprodukt des Acetaldehyds konnte nicht im reinen Zustand gewonnen werden. Mit der Untersuchung der Einwirkung der Oxyaldehyde sind die Verfasser noch

beschäftigt; für das Reaktionsprodukt des Salicylaldehyds haben sie die Formel $C_{21}H_{14}N_2O$ festgestellt. Schotten.

Studien über Chinamin von O. Hesse (*Ann. Chem.* 207, 288 bis 309). Das von Hesse zuerst in der Rinde von *Cinchona succirubra* aufgefundene Chinamin kommt in den meisten Chinarinden, namentlich in der Rinde von *C. Calisaya var. Ledgeriana* vor und es konnten daher mit Vortheil die Mutterlaugen vom Chininsulfat zur Gewinnung der Base benutzt werden. (Aus 200 kg Mutterlauge wurden circa 150 g Chinamin und circa 30 g Conchinamin isolirt). Die Mutterlauge wurde mit Seignettesalz und das Filtrat mit Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurden durch Schütteln mit Essigsäure die Basen entzogen, die saure Lösung neutralisirt und in der Wärme so lange mit Rhodankalium vermischt, bis nach dem Erkalten der Lösung in derselben kein Cinchonin mehr nachzuweisen war. Darauf wurde das Filtrat mit Natronlauge gefällt, der harzige Niederschlag in 80 pCt. kochendem Weingeist gelöst und das beim Erkalten auskrystallisirende Chinamin aus verdünntem Weingeist mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt. Die Zusammensetzung des Chinamins wurde wieder zu $C_{19}H_{24}N_2O_2$ gefunden. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HCl + H_2O$, bildet farblose derbe Prismen, die ziemlich leicht in kaltem Wasser, etwas weniger in verdünnter Salzsäure löslich sind. Das Platinsalz enthält, wie bereits früher gefunden worden ist, $2H_2O$. Das Bromhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HBr + H_2O$, bildet farblose, leicht lösliche Prismen. Das neutrale Oxalat bildet farblose Nadeln, das saure Sulfat, das benzoësaure, salicylsaure und chinasaure Salz konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° erwärmt geht das Chinamin in Acetylapochinamin über; in heissem Jodäthyl löst es sich auf, doch wurde keine Jodäthylverbindung gewonnen. Kocht man die Base mit 20 Theilen gewöhnlicher Salzsäure 3 Minuten lang, so geht sie in Apochinamin über, bei längerem Kochen in eine in verdünnter Salzsäure äusserst schwer lösliche Substanz. Erhitzt man Chinamin mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140°, so erhält man eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche kautschukähnliche Masse. Endlich scheidet sich beim Stehen einer Lösung von Chinamin in 10 Theilen 13 pCt. Salzsäure allmählich ein rothes, nach und nach erstarrendes Oel ab, das Chlorhydrat des Chinamidins.

Das Apochinamin, $C_{19}H_{22}N_2O$, aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällt, krystallisirt aus Weingeist in farblosen Blättchen oder flachen, kurzen Prismen, schmilzt bei 114° und ist leicht in Chloroform, in Aether und in heissem Alkohol löslich. In concentrirter Salzsäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen dunkelbraun

werdender Farbe auf. Aus saurer Lösung wird es zunächst flockig gefällt. Es neutralisirt nicht die Säuren. Das Chlorhydrat,

$$C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + \tfrac{1}{2}H_2O,$$

krystallisirt bei Anwendung nicht überschüssiger Säure in farblosen Körnern, das Platinsalz, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein gelber, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag, das Goldsalz ist ein gelber flockiger Niederschlag, das Bromhydrat bildet farblose Prismen, das Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, weisse, über Schwefelsäure verwitternde Nadeln, das Oxalat,

$$(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O,$$

kurze, dicke, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, das Nitrat gelbe, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter lösliche wasserfreie Körner, das Tartrat wasserhaltige Prismensterne, das chinasaure Salz wasserhaltige Prismen, das Salicylat ist amorph, das Hyperchlorat ein farbloses Oel. Die Acetylverbindung,

$$C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O,$$

durch Erwärmen von Chinamin oder Apochinamin mit Essigsäureanhydrid erhalten, hinterbleibt nach dem Uebersättigen der verdünnten sauren Lösung mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether beim Verdunsten des Aethers als gelbe amorphe Masse, deren Platinsalz, $(C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ein gelber amorpher und deren Goldsalz ein gelber flockiger Niederschlag ist.

Das Chinamidin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, wird am besten durch 2stündiges Erhitzen von je 4 g Chinamin mit 2 g Weinsäure und 18 g Wasser auf 130° dargestellt. Der noch warme Röhreninhalt wird mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur Trübung vermischt, das sich abscheidende Chlorhydrat aus heisser wässeriger Lösung mit Natronlauge gefällt und der Niederschlag aus wenig Weingeist umkrystallisirt. Es bildet blumenkohlartige, aus kleinen Nadeln bestehende Massen, ist sehr leicht in Alkohol, wenig in Chloroform und Aether löslich, schmilzt bei 93°, giebt mit Goldchlorid wie das Chinamin purpurrothe Fällung, löst sich in concentrirter Salz- und Schwefelsäure mit safrangelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelbraun übergeht, liefert aber kein Apochinamin. Es reagirt stark basisch und wird durch Ammoniak und Natriumcarbonat nur unvollständig gefällt. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet farblose in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in Kochsalzlösung nicht lösliche, an der Luft verwitternde Prismen; das Platinsalz, $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 6H_2O$, ist ein blassgelber, flockiger, bald dicht und dunkelroth werdender Niederschlag. Das Bromhydrat,

$$C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O,$$

bildet farblose, ziemlich leicht lösliche Prismen, die im Exsiccator wasserfrei werden, das Oxalat bildet rhombische Blättchen, die H_2O enthalten. Das fast stets neben Chinamidin entstehende Chinamicin

wird dargestellt durch Verdunsten einer weingeistigen Lösung gleicher Moleküle von Chinamin und Schwefelsäure bei 60—80° und kurzes Erhitzen des Rückstandes auf 100°. Man löst in kaltem Wasser, fällt mit Natriumbicarbonat, löst den Niederschlag sofort in Essigsäure und fällt mit Natriumbicarbonat, bis eine Probe in verdünnter Salzsäure gelöst mit Goldchlorid einen rein gelben flockigen Niederschlag giebt. Schliesslich wird es aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt. Der bald krystallinisch werdende Niederschlag ist $C_{19}H_{24}N_2O_2$, zusammengesetzt, schmilzt bei 109°, ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, hinterbleibt aber aus diesen Lösungen anscheinend amorph. Sein Chlorhydrat krystallisirt nur aus schwach saurer Lösung. Diese Lösung giebt mit Brom- und Jodkalium, mit Kochsalz, mit salicylsaurem und oxalsaurem Ammonium flockige Niederschläge. Das Platinsalz, $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$, ist ein gelber, flockiger, amorpher Niederschlag. Erhitzt man gleiche Moleküle Chinamicin und Schwefelsäure kurze Zeit auf 120—130°, so färbt sich die Masse dunkelbraun, wird unlöslich in Wasser und kann nur durch Digestion mit Bariumacetat und etwas Essigsäure in Lösung gebracht werden. Wiederholt in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt erhält man schliesslich eine Base in braunen Flocken, das Protochinamicin, welches

$C_{17}H_{20}N_2O_2$

zusammengesetzt sein soll, und dessen Platinsalz, $(C_{17}H_{20}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6$ ein brauner flockiger Niederschlag ist. Pinner.

Neue Platinsalze v. O. Hesse (*Ann. Chem.* 207, 309). Verfasser beschreibt eine Reihe neutraler Platinsalze der Chinabasen, die sich leicht aus dem neutralen Chlorhydrat der Basen und Natriumplatinchlorid gewinnen lassen. Das Chininsalz, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$, ist ein orangefarbener, amorpher Niederschlag, das Cinchininsalz, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6 + 3H_2O$, bildet orangefarbene, glänzende Nadeln, das Chinchonidinsalz

$(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$,

orangefarbene Prismen, ebenso das Homocinchonidinsalz, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Das Cinchoninsalz, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . H_2PtCl_6$, ist ein amorpher, schnell krystallinisch werdender Niederschlag. Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber die Conservirung (Befreiung von Keimen) der veränderlichsten thierischen und pflanzlichen Säfte auf kaltem Wege von P. Miquel und L. Benoist (*Bull. soc. chim.* 35, 552—557). Die

Conservirung leicht veränderlicher thierischer oder pflanzlicher Säfte zu bewerkstelligen, muss die Wirkung der aus der Luft herrührenden Organismen aufgehoben werden. Dies geschieht entweder durch Antiseptica oder durch starke Kälte oder durch erhöhte Temperatur. Letzt genanntes Mittel, so weitverbreitet auch seine Anwendung ist, erweist sich für manche Nährmittel ungeeignet, weil sie bei erhöhter Temperatur wichtige Eigenschaften verlieren würden: so büssen z. B. viele Infusionen und Macerationen, welche man als Nährflüssigkeiten für mikroskopische Organismen benutzt, eine Menge Eiweissstoffe durch Coaguliren und damit grossentheils ihre Veränderlichkeit ein, wenn sie, wie gewöhnlich geschieht, auf 100° erhitzt werden. Verfasser empfehlen daher, derartige Nährflüssigkeiten nicht durch Kochen, sondern durch Filtration von Keimen zu befreien und zwar bedienen sie sich dazu nach Pasteur's Vorgang eines Filters aus Gyps. Sie disponiren ihren Apparat wie folgt: Ein Kolben mit langem, etwas konischem Hals wird im Drittel seiner Höhe von unten vor der Lampe mit einer Einschnürung versehen, unterhalb deren man ein 3—4 cm langes Capillarrohr auszieht. In die Einschnürung wird ein Asbestpfropfen gesteckt, darüber eine 6—7 cm hohe Schicht von Gypsbrei eingegossen, welchen man, um ihm die nöthige Widerstandsfähigkeit, Porosität und Adhäsionskraft an Glas zu geben, herstellt, indem man 46 Theile Wasser mit 1.6 Theilen Asbest verreibt und nach und nach 52.4 Gyps einträgt. Danach wird der Apparat 1 — 2 Wochen bei 40° getrocknet, dann langsam auf nahe 170° erhitzt, letzteres, um alle Organismen an Glas, Gyps u. s. w. zu tödten, und noch vor dem Erkalten das Capillarrohr zugeschmolzen.

Hierauf wird die Spitze des Capillarrohrs geöffnet und in Wasser getaucht, welches durch Erhitzen auf 110° von Keimen befreit ist. In Folge der Erwärmung tritt Luft aus dem Kolben aus, beim Erkalten treten 40 — 50 ccm Wasser ein, man erhitzt diese zum Sieden, und wenn der Dampf die Luft aus dem Kolben durch die feine Spitze ausgetrieben hat, schmilzt man sie zu. Giesst man jetzt die von Keimen zu befreidende Flüssigkeit auf das Gypsfilter, so wird sie, da im Kolben ein fast vollkommenes Vacuum beim Erkalten eintritt, unter Atmosphärendruck durchgepresst. Pflanzen- und Fleischsaft, mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, normaler Harn, kurzum dünne Flüssigkeiten filtriren schnell: in 2 Kolben von 600 ccm Inhalt filtrirte 1 L in 6—12 Stunden, also schneller als eine sichtliche Fäulniss eintritt; Blutserum und concentrirte Eiweisslösungen brauchen 24 Stunden bis 8 Tage zur Filtration, der Apparat muss also während dieser Operation mit Eis gekühlt werden. Nach der Verfasser Erfahrungen sind übrigens die verdünnteren Nährlösungen brauchbarer, d. h. der Entwickelung der Organismen günstiger als die concentrirten. Wo sich in aufgekochten Nährlösungen 1000, lassen sich in filtrirten

20—30000 Keime entdecken; dagegen erscheint normaler filtrirter Harn nicht so wirksam wie aufgekochte Nährlösung. — Die verschiedenen durch Gyps filtrirten, klaren Säfte werden bei 30—35° opalescirend, trübe und scheiden oft Häutchen ab, eine Erscheinung, die bei concentrirten Säften monatlang andauern kann. Fleischsäfte werden fast schlammig, klären sich dann unter Abscheidung eines Bodensatzes und an den Gefässwandungen setzt sich alsdann ein fest anhaftender körniger Beschlag ab, welcher aus einer amorphen, leblosen Masse besteht und seinen Ursprung einem in Umbildung begriffenen Eiweissstoffe zu verdanken scheint: in Nährlösungen, welche durch Aufkochen von Eiweiss befreit sind, ebenso wie in frischem Urin tritt keine Trübung ein. Gabriel.

Ueber Paracholesterin aus Aethalium septicum von J. Reinke und H. Rodewald (*Ann. Chem.* 207, 229—235). Bei der Untersuchung des aus *Aethalium septicum*, einem in alten Lohehaufen vegetirenden und als Lohblüthe bekannten Schleimpilz, gewonnenen Protoplasmas fanden die Verfasser, dass heisser Weingeist demselben eine dem Cholesterin sehr ähnliche Substanz entzieht, die sie Paracholesterin nennen. Das Paracholesterin ist leicht löslich in Chloroform und in Aether und krystallisirt daraus in seidenglänzenden Nadeln, zuweilen in Blättchen. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist und krystallisirt daraus in wasserhaltigen Blättchen. Seine Lösung in Chloroform wird durch concentrirte Schwefelsäure gelblich braun, nach einiger Zeit blau, schliesslich violett gefärbt, während die Schwefelsäure braun wird und eine grüne Fluorescenz zeigt. Es schmilzt bei 134°, ist linksdrehend (die Chloroformlösung zeigt $[\alpha]_D = -28°$), besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O$ (das wasserhaltige enthält $1\,H_2O$, wird aber schon über Schwefelsäure wasserfrei) und liefert einen bei 127—128° schmelzenden, in dünnen Tafeln krystallisirenden Benzoëäther. Auf Grund der ziemlich geringen Unterschiede in dem Verhalten, dem Schmelzpunkte u. s. w. des Paracholesterins und der beiden anderen Cholesterine glauben Verfasser in ihrem Cholesterin ein neues Isomeres in Händen zu haben. Pfeiffer.

Ueber die Resorption der Carbolsäure bei ärzlichen Anwendungen und über die passendste medicinisch-pharmaceutische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung im menschlichen Harn von A. Cloëtta und E. Schaer (*Arch. Pharm.* XV, 241—272). Es wird empfohlen, zum Zweck des Phenolnachweises bis 100 g Harn mit etwas Schwefelsäure zu destilliren und das Destillat mit Bromwasser zu prüfen oder die Mercuronitratprobe damit vorzunehmen. Im Allgemeinen werden übrigens die Resultate früherer Forschungen bestätigt. Mylius.

Ueber Zuckerbildung in der Leber. II. von J. Seegen und F. Kratschmer (*Pflüger's Archiv* 24, 467—484). Verff. vertheidigen ihre Untersuchungsmethode (*diese Berichte* XIII, 2090) gegen die Angriffe von Boehm und Hoffmann (l. c. XIII, 2433; vgl. *Archiv f. exper. Pathol.* 8) und betonen die Nothwendigkeit häufigen Auspressens zur Extraction des ganzen Glycogen- und Zuckergehalts der Leber, welch letzteren Bernard zu niedrig fand. Sie wiederholten ihre Versuche über die postmortale Zuckerbildung, indem sie in einzelnen Stücken der Leber verschiedene Zeit nach dem Tode der Thiere den Zucker 1) direct, 2) nach 10—12stündigem Erhitzen mit Salzsäure (2 ccm 10procentiger Salzsäure auf 10 ccm Leberdecoct) im Wasserbade titrirten und 3) zugleich nach Brücke (unter Anwendung von absolutem Alkohol zur Mitfällung von Dextrin) das Glycogen direct bestimmten.

	Versuchsstück	Zeit nach dem Tode	Leberzucker	Gesammt-Kohlehydrate	Glycogen und Dextrin
Hund A	I	1 Min.	0.4	11.7	10.1 pCt.
	II	10 -	1.6	13.0	10.2 -
	VI	72 Stund.	3.3	14.5	10.2 -
Fuchs	I	2 Min.	0.79	2.16	0.7 -
	II	1 Stund.	1.83	2.56	0.4 -
	III	24 -	1.98	3.12	0.7 -
Meerschwein B	I	1 Min.	0.61	8.9	7.1 -
	II	1 Stund.	1.48	10.0	7.4 -
	III	24 -	4.62	8.2	1.7 -
Kaninchen C	I	sogleich	0.4	6.9	5.2 -
	II	1 Stund.	1.5	6.6	4.2 -
	III	24 -	3.6	5.9	1.1 -

Diese Versuche bestätigten die früheren Angaben der Verfasser. Kaninchen zeigen eine sehr rasche Glycogenabnahme, welche ausreicht, um die Neubildung von Zucker zu decken. Bei den übrigen Thierspecies dagegen findet 1) eine schnelle und bedeutende Bildung von Zucker in der Leber Statt zu einer Zeit, wo das Leberglycogen noch unverändert ist, 2) eine Zunahme der Gesammtkohlehydrate gleichzeitig mit der Zunahme des Leberzuckers. Der Leberzucker stammt daher hier vielleicht ganz, mindestens theilweise nicht aus vorgebildeten Kohlehydraten, Glycogen, Dextrin, sondern aus einem anderen Bildungsmaterial. Beim Fuchs war im II. Versuchsstück die Zuckerzunahme bedeutender als der ganze Glycogengehalt der Leber. Hertor.

Zur Physiologie der Harnsecretion von P. Grützner (*Pflüger's Archiv* 24, 441—466). Versuche von Pautynski (*Virchow's Archiv* 79, 393) und Henschen (Om indigosvafvelsyradt natrons afsöndring

in Jurärne. Akadem. afhandling Stockholm 1879) haben nach Injection von Indigcarmin in das Blut die Ausscheidung des Farbstoffs nicht durch die Epithelien der Harnkanälchen (Heidenhain, *Hermann's Handbuch der Physiologie* Bd. 5, Th. 1, p. 345), sondern durch die Gefässknäuel der Niere erfolgen sehen. Die von Pautynski und Henschen beobachteten Erscheinungen treten nach Grützner unter physiologischen Verhältnissen nicht ein und beweisen also nichts gegen die Bowman'sche Theorie, wonach das Wasser und allenfalls die Salze des Harns in den Gefässknäueln durch Filtration aus dem Blute austreten, dagegen die übrigen Harnbestandtheile durch eine specifische Thätigkeit der Epithelien in den Harnkanälchen abgesondert werden. Herter.

Ueber die Ausscheidung von Salpetersäure und salpetriger Säure von F. Röhmann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 233—243); Fortsetzung früherer Untersuchungen (*diese Berichte* 14, 1114). Röhmann theilt zunächst Belege für die Genauigkeit der Schulze'schen Methode der Salpetersäurebestimmung in Wasser und Harn mit (statt des eingedampften Harns wurde mit gleichem Erfolge der Alkoholextract verwendet); die salpetrige Säure liefert nach dieser Methode zu wenig Stickoxyd und wurde daher colorimetrisch nach Trommsdorf (l. c. 5, 115) bestimmt.

Die Menge der bei der Harnfäulniss sich bildenden salpetrigen Säure bleibt stets unter dem Werth, welcher dem aus der Salpetersäure des frischen Harns erhältlichen Stickoxyd entspricht. Bei Eintritt der Fäulniss nimmt dieses Stickoxyd ab; die Salpetersäure wird zu salpetriger Säure und diese noch weiter reducirt; die Entstehung salpetriger Säure aus Ammoniak ist nicht anzunehmen.

Die Salpetersäure des Harns stammt, wie Schoenbein (*Journ. pr. Chem.* 92) vermuthete, aus der Nahrung; der Harn von Kaninchen, welche nur Milch und Weissbrod, sowie der von Hunden, welche entweder nur Fleisch oder keine Nahrung erhielten, war frei von Salpetersäure. Auch die salpetrige Säure des Speichels (Schoenbein) und des durch Jaborandi gewonnenen Schweisses (Röhmann) stammt aus der Nahrung; sie fehlte im Speichel von Kindern, welche mit der Muttermilch ernährt wurden, und trat in beiden Secreten nach Einführung von Kaliumnitrat auf.

Von in den Magen oder subcutan eingeführtem Kaliumnitrat wurde nur ein Theil im Harn wiedergefunden, bei Kaninchen von einer Quantität entsprechend 269 mg N_2O_5 148 mg, bei einem Hund von 53 mg N_2O_5 10, von 539 mg 228. — Natriumnitrit in kleineren Dosen subcutan injicirt [0.3 g tödtete ein Kaninchen unter den von Giacosa (*diese Berichte* 12, 703) bei Injection ins Blut beobachteten Erscheinungen] erschien zum Theil als Nitrat im Harn wieder. Die 39 mg N_2O_5 entsprechende Menge lieferte 17 mg N_2O_5

im Harn eines Kaninchens, die 392 mg entsprechende 141 mg im Harn eines Hundes.

Ein grosser Theil der eingeführten Stickstoffsubstanz wird also im Harn nicht wiedergefunden; nach Böhmann wird derselbe im Organismus zu Ammoniak oder Stickstoff reducirt. Herter.

Ueber die Bedeutung des Kalks für den thierischen Organismus von Erwin Voit. Erste Abhandlung (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 55—118; vorl. Mittheil. *Naturforsch.-Vers. München* 1877, p. 242). Die Nothwendigkeit den Zufuhr von Aschenbestandtheilen für das Leben der Thiere ist experimentell festgestellt, namentlich durch Forster (vgl. übrigens Lunin, *diese Berichte* 14, 687), welcher fand, dass die Organe der mit aschearmer Nahrung gefütterten Thiere an procentischem Aschegehalt abgenommen hatten, als der Tod eintrat. *Was speciell den Kalk betrifft, so berechnete Forster einen Verlust* von 56 pCt. für die Muskeln, 40 pCt. für das Blut und 2.7 pCt. für das Skelett. Bei einseitiger Beschränkung der Kalkzufuhr hatten Milne Edwards (*Comptes rendus* 52, 1327) und Zalesky (*Med. chem. Untersuch.* 1866, p. 19) an Tauben keine erhebliche Veränderung in der Zusammensetzung der Knochen gefunden; Voit zweifelt, ob hier der Kalkmangel ein genügend hochgradiger war. Weiske (*Zeitschr. f. Biologie* 7, 179, 333, 8, 239, 9, 541, 10, 410) erhielt bei Ziegen dasselbe Resultat, was Voit dadurch erklärt, dass die Thiere durch ungenügende Ernährung starben, ehe die Wirkung des Kalkmangels auf die Knochen ausgeprägt war. [Bei Inanition nehmen die Knochen an der allgemeinen Atrophie Theil, wie Ernst Bischoff (*Zeitschr. f. Biologie* 3, 309) und Voit (l. c. 2, 307) zeigten; sie behalten aber ihre normale Zusammensetzung (Weiske, l. c. 10, 442)]. Chossat und Gebr. Dusart brachten durch Kalkmangel bei Tauben Osteoporose hervor; F. Roloff (*Virchow's Archiv* 87, *Arch. f. wiss. u. pr. Thierheilk.* 1, 189; 5, 152 gegen Weiske, *Arch. f. wiss. u. pr. Thierheilk.* 1, 457) bei jungen Hunden und Schweinen Rachitis. Voit stellte Versuche über Kalkmangel an jungen, im Wachsthum begriffenen Hunden an und untersuchte zunächst die bei zunehmendem Alter an normal genährten Thieren eintretenden Veränderungen. Blut, Leber, Muskel und Gehirn zeigten allmähliche Abnahme des Wassers und der Gesammtasche, ungefähr in gleichem Maasse. Der Gehalt an Eisen und Kalk der Organe nahm dagegen relativ und absolut zu, während das Blut junger Thiere reicher an Kalk, dagegen ärmer an Eisenoxyd war als das eines ausgewachsenen Hundes.

	Gehalt an Asche von fest. Rückstand	Fe_2O_3	CaO	MgO	
Blut von Hund A, 1 Monat	7.10	0.238	0.144	0.054	pCt.
- von Hund B, 2 Monat	5.84	0.260	0.104	0.044	-
- eines ausgewachsenen Hundes	5.70	0.290	0.077	—	-

Die Versuchshunde, beide im Beginn 4 Wochen alt, erhielten ein Gemisch von Fleisch und Speck (4 : 1), welches für den wachsenden Fleischfresser nicht die erforderliche Menge Kalk liefert; sie wurden meist künstlich ernährt, um eine genügende Nahrungsaufnahme zu sichern. Hund II, anfänglich 1560 g schwer, wurde am 162. Versuchstage (2800 g schwer) getödtet, Hund C in Versuch III (Gewicht 3275—4710 g) wurde nach 29 Tagen zugleich mit den Controlthier B (3235—4510 g) getödtet, welches ausser Brunnenwasser und Knochenasche dieselbe Nahrung wie C erhielt. B nahm 22.067 g CaO und 43.290 g P_2O_5, C 1.410 CaO und 27.690 P_2O_5 ein. Trotz des Kalkmangels wuchsen sowohl die Weichtheile als auch das Skelett der Versuchshunde, wie Voit durch Messungen und Wägungen übereinstimmend mit Forster (l. c.) gegen Weiske constatirte, aber die Organe zeigten einen Mindergehalt an Kalk. Die Versuchsthiere bewahrten den verhältnissmässig höchsten Kalkgehalt in der Leber, demnächst im Blut (C 0.084 pCt., II 0.061 pCt. CaO, vgl. oben) und Muskel, auffallend wenig im Gehirn (C 0.068 pCt., B 0.116 pCt.). Die Knochen, welche alle Zeichen der Rhachitis an sich trugen, schienen in Bezug auf den Kalkverlust zwischen Blut und Muskel zu stehen, übrigens die verschiedenen Aschenbestandtheile ziemlich gleichmässig eingebüsst zu haben. Sie zeigten einen abnorm hohen Gehalt an Wasser (C 71.9 pCt., B 64.9 pCt.) und verloren bei der Maceration in destillirtem Wasser sehr viel an Gewicht (organische Substanz), so dass die macerirten und entfetteten Knochen der Versuchsthiere höheren Gehalt an Asche und Kalk zeigten als die der Controlthiere. (Näheres im Orig.)

Versuche von Tuczek an Tauben führten zu ähnlichen Resultaten, doch wurde hier keine Rachitis beobachtet.

Hinsichtlich der Pathogenese der Rachitis erörtert Voit auf Grund der einschlägigen Literatur das Kalkbedürfniss junger Thiere und spricht sich dahin aus, dass Kinder bei Milchnahrung kaum, wohl aber beim Uebergang zur gemischten Nahrung an Kalkmangel leiden können, und dass eine Störung in der Resorption der Kalksalze ebenso wie eine ungenügende Zufuhr derselben wirken muss.

Herter.

Zur Lehre von der Aetiologie, Pathogenie und Therapie der Rachitis von Zander (*Virchow's Archiv* 88, 377—391). Das Verhältniss von Kali zu Natron in (ohne Zusatz veraschter) normaler Frauenmilch fand Zander ungefähr = 1 : 2 (vgl. Bunge, *Zeitschr. f. Biologie* 10, 295), das der Phosphorsäure zum Chlor = 1 : 1—2, während die Milch solcher Mütter, deren Säuglinge rachitische Erscheinungen zeigten, Verhältnisse von 1 : 3—4½ resp. von 1 : 3½—6 darboten.

		Kali	Natron	Phosphorsäure	Chlor
Gute Milch	Max.	0.192	0,098	0.168	0.102 pCt.
-	Min.	0.154	0,066	0.112	0.062 -
Schlechte Milch	Max.	0.196	0.058	0.198	0.054 -
-	Min.	0.174	0.04	0.132	0.024 -

Das in letzterer Milch überschüssig zugeführte Kaliumphosphat bewirkt nach Zander (im Anschluss an Bunge's Untersuchungen über das Verhalten der Kalisalze im Organismus, l. c. 9, 104) eine vermehrte Ausfuhr von Natrium und Chlor (entsprechend den Harnanalysen von Seemann, *Virchow's Archiv* 77, 299) und führt dadurch eine Verringerung der Magensaftsalzsäure herbei (Maly, Hermann's *Handb. d. Physiol.* 5, 55, 63), welche Seemann (l. c.) als Grundursache der rachitischen Ernährungsstörung ansieht. (Vergl. E. Voit, vorhergehendes Referat.)

Obige fehlerhafte Zusammensetzung der Milch räth Zander durch animalische Nahrung der Stillenden zu verbessern. Kuhmilch kann durch Verdünnen mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ Wasser, Zusatz von 10 g Milchzucker, sowie von 0.5—1 g NaCl auf 1 Liter der menschlichen Milch ähnlich gemacht werden. Mehlarten, welche als Surrogate empfohlen wurden, zeigen ein Verhältniss von $K_2O : Na_2O = 1 : 13—46$ und sind als Kindernahrung zu verwerfen. Herter.

Die Kost in der städtischen Frauen-Siechenanstalt (Berlin) von Lothar Meyer (*Virchow's Archiv* 84, 155—163). Meyer berechnet auf Grund der Analysen von Voit und seiner Schüler (Die Kost in öffentlichen Anstalten, *Zeitschr. f. Biologie* 1876, p. 1) und aus den Daten über die Ausnutzung der Nährstoffe im Darmkanal von Rubner (l. c. 1879, p. 115) und Hoffmann (Bedeutung der Fleischnahrung etc. Leipzig 1880) folgende tägliche Nahrungsaufnahme:

	Eiweiss	Fett	Kohlehydrate	Verh. d. Eiweiss zu den stickstofffreien Stoffen
Pfründerin	80 g	49 g	266 g	1 : 4.4
Siechе I	75.9 -	38.2 -	335.3 -	1 : 5.2
- II	53.0 -	44.3 -	222.8 -	1 : 5.6.

Herter.

Analytische Chemie.

Ueber die Löslichkeit des neutralen Calciumphosphats in neutralen Ammoniak- und Alkalisalzen, vom Standpunkt der Analyse und der Agricultur betrachtet von A. Terreil (*Bull. soc. chim.* 35, 548—551). Verfasser wies bereits früher (*Jahresber. f.*

Chemie 1862, 508) nach, dass der wässrige (neutrale) Auszug von Pflanzen merkliche Mengen von Phosphorsäure neben Kalk, Magnesia und Eisenoxyd enthält; er theilt nicht die Ansicht derer, welche meinen, dass die Lösung und Ueberführung jener Phosphate in die Pflanzen unter Beihülfe von freier Kohlensäure oder Essigsäure erfolge, sondern stellt sich die Aufgabe, die lösende Kraft von Alkalisalzen und neutralen Pflanzenstoffen, wie Gummi- und Zuckerarten u. s. w. unlöslichen Phosphaten und zwar zunächst Tricalciumphosphat gegenüber zu untersuchen. Terreil bemerkte nämlich, dass, wenn Tricalciumphosphat in Salzsäure gelöst, mit Citronensäure versetzt und dann mit Ammoniak schwach übersättigt wird, der Betrag des in Lösung verbleibenden Tricalciumphosphats erheblich (in seinen Versuchen 13.4—24.7 Theile auf 100 Theile Citronensäure) schwankt je nach der Menge der Salzsäure. Dies veranlasste ihn, die lösende Kraft verschiedener Ammoniaksalze gegen jenes Phosphat zu studiren. Zu dem Ende wurde reines, gelatinöses Phosphat in einer bestimmten Säuremenge gelöst, darnach Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt, von ausgeschiedenem Phosphat abfiltrirt, ausgewaschen, und im Filtrat die Phosphorsäure als Ammoniak-Magnesiasalz, der Kalk nach dem Verjagen der Ammoniaksalze in üblicher Weise bestimmt. Es ergab sich bei Anwendung verschiedener Mengen einer Säure stets der gleiche Löslichkeitscoëfficient des Tricalciumphosphats auf 100 Theile angewandter Säure berechnet, wie aus nachstehender Zusammenstellung erhellt:

Säure	Angewandte Menge	Löslichkeitscoëfficient auf 100 Theile Säure
Salzsäure	3.1005 g	0.650
Salzsäure	6.8900	0.650
Salpetersäure	8.5800	0.309
Schwefelsäure	7.5400	1.050
Essigsäure	22.9680	0.255
Weinsäure (krystallisirt) .	1.0020	4.59
Weinsäure	5.0770	4.53
Citronensäure (krystallisirt)	1.1040	6.95
Citronensäure	3.742	7.08
Aepfelsäure	1.5645	1.07
Aepfelsäure	3.5462	1.18

Die Coëfficienten sind etwas zu niedrig, weil die phosphorsaure Ammoniakmagnesia in Ammoniaksalzen ebenfalls etwas löslich ist; wie stark, soll später ermittelt werden. — Kalium- und Natriumsalze besitzen ebenfalls, aber geringere lösende Kraft als Ammoniaksalze; so ergab sich für

Citronensäure	8.328 g	Coëfficient	2.02
Citronensäure	9.627	Coëfficient	1.78

Bei letzteren Versuchen wurde die Lösung des Phosphats in Säure mit reinem Kali übersättigt bis zur deutlichen alkalischen Reaktion, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure genau gesättigt und einige Tropfen Ammoniak zur Neutralisation hinzugefügt, darnach die Phosphorsäure wie üblich bestimmt. Gabriel.

Maassflüssigkeit zur Bestimmung sauerstoffreicher oder wie Oxydationsmittel wirkender Substanzen von A. Terreil (*Bull. soc. chim.* 35, 551—552). 100 g Eisenvitriol werden in ca. 500 ccm Wasser gelöst, mit 200 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten zu 1000 ccm aufgefüllt. Nachdem der Titre der (veränderlichen) Maassflüssigkeit mit Permanganatlösung festgestellt ist, werden 0.2—0.3 g der zu bestimmenden Substanz (z. B. feingepulverter Braunstein) mit 30—50 ccm der Maassflüssigkeit eventuell unter Erwärmung in Berührung gebracht, darnach wird mit Wasser verdünnt und der Rest des Eisenoxyduls zurückgemessen, woraus sich die Menge des in Oxyd übergegangenen Oxyduls und damit die Quantität des von der Substanz abgegebenen Sauerstoffs berechnen lässt. Auf diese Weise lassen sich auch die Superoxyde von Baryum, Blei, Wasserstoff, Cobalt und Nickel und das Chlor der Hypochlorite bestimmen. Bei Anwesenheit von Blei oder Baryum empfiehlt es sich einige Cubikcentimeter Salzsäure wegen der Unlöslichkeit der Sulfate hinzuzufügen: die Niederschläge vor der Titration abzufiltriren ist unnöthig. Gabriel.

Zur Zusammensetzung und Prüfung des Rums von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* XV, 342—346). In verschiedenen ächten Rumsorten wurde ein Alkoholgehalt von 39—74 Gewichtsprocenten, ein Extraktgehalt von 0—2.05 pCt. und ein Aschengehalt von 0 bis 0.098 pCt. gefunden und der, die bisherige Ansicht bestätigende Schluss daraus gezogen, dass die quantitative Bestimmung obiger Bestandtheile kein Mittel zur Unterscheidung zwischen ächtem und künstlichem Rum biete. Die Entfärbung braunen, nicht künstlich gefärbten Rums durch Fällung mit Hühnereiweiss bestätigte sich nicht. Myllus.

Freie Fettsäure als Ursache der Ungeniessbarkeit von Waizenmehl von C. Bernbeck (*Arch. Pharm.* XV, 337—340). Ein kratzend schmeckendes Waizenmehl gab an erwärmten Aether Fettsäure ab, welche die Unbrauchbarkeit des Mehles bedingte. Myllus.

Ueber eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure in Verbandstoffen von Karl Seubert (*Arch. Pharm.* XV, 321—337). Die auf Umwandlung des Phenols in Tribromphenol beruhende Titrirung des Phenols von Koppeschaar modificirt der Verfasser für die Praxis in folgender Weise: 1.667 g Kaliumbromat ($\frac{1}{100}$ Aequivalent in Grammen) und 5.94 g Kalium-

bromid ($\frac{1}{100}$ Aequivalent) werden zu 2 Liter aufgefüllt, 100 ccm entsprechend 0.047 g Phenol in ein Glasstöpselglas von 250 ccm gebracht, mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure oder 10 ccm concentrirter Salzsäure angesäuert. Von der Phenollösung (am besten 0.3—1.0 g Phenol im Liter enthaltend) wird dann so lange zugefügt, bis sich durch Jodkaliumstärkepapier kein Ueberschuss von Brom mehr constatiren lässt. Dies kann nicht durch unmittelbares Auftropfen geschehen, weil frisch gefälltes Tribromphenol ebenfalls eine Wirkung auf das empfindliche Papier hat, vielmehr muss man das letztere mit einem Stück Filtrirpapier bedecken, so dass jeder Tropfen, bevor er mit dem Jodkaliumpapier in Berührung kommt, eine Filtration erfährt. Gegen Ende des Versuchs sind nach Zusatz einer Portion Phenollösung einige Minuten zur Vollendung der Reaktion erforderlich, daher erst der zweite Versuch ein zuverlässiges Resultat liefert. Bei ganz genauen Bestimmungen kann selbstverständlich ein Ueberschuss an Brom angewendet und durch unterschwefligsaures Natron zurückgemessen werden. — Aus den Verbandstoffen wird zweckmässig die Carbolsäure in der Weise ausgezogen, dass 10 g zerkleinertes Material im Literkolben mit ½ L heissem Wasser übergossen, nach einiger Zeit zur Marke mit kaltem Wasser aufgefüllt und wenn nöthig, filtrirt werden. Mylius.

Bestimmung von Tannin in Thee von A. Hill (*Analyst.* 1881, 95—99). Mit Hilfe der Methode von Löwenthal unter Anwendung des Oser'schen Factors für Eichengerbsäure (1.5 Theile der letztern = 1 Theil Galläpfelgerbsäure) wurde der Gerbstoffgehalt von 31 Theeproben bestimmt und im Durchschnitt zu 14.79 pCt. bei 3.67 pCt. löslicher und 2.5 pCt. unlöslicher Asche und 25.5—43.75 pCt. Extraktgehalt gefunden. Der Tanningehalt variirte von 6.8—25 pCt., der Aschengehalt von 5.3—7.1 pCt. Mylius.

Ueber die quantitative Bestimmung des Nicotins im Tabaok von J. Skalweit (*Repert. anal. Chem.* 1881, 165—168). Bei zahlreichen Tabacksanalysen machte der Verfasser die Erfahrung, dass die bisherigen Bestimmungsmethoden für Nicotin unzuverlässig sind. Er empfiehlt daher, 20.25 g Tabackpulver mit 10 ccm Normalschwefelsäure und 200 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden lang am Rückflusskühler zu kochen, auf 250 ccm mit Alkohol aufzufüllen, hiervon 100 ccm durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols zu befreien, mit 30 ccm Kalilauge von 1.16 specifischem Gewicht zu versetzen, zu destilliren, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt und letzteres mit $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure zu titriren. Mylius.

Die Bestandtheile des Wassers vom todten Meer sind nach H. Fleck (*Repert. anal. Chem.* 1881, 145—146) folgende. Auf 1000 Theile Wasser kommen:

14.250	Chlorkalium
62.438	Chlornatrium
4.236	Bromnatrium
108.015	Chlormagnesium
29.811	Chlorcalcium
1.021	Calciumsulfat
219.771	

Myllus.

Verwendung des Broms zur Analyse von Kobalt und Nickel. G. Langbein (*Repert. anal. Chem.* 1881, 148—150) empfiehlt Salzsäure-Bromlösung zum Lösen des Niederschlages von Schwefelkobalt und Schwefelnickel und theilt die Zeichnung einer Spritzflasche für Bromlösung mit. Myllus.

Ueber die Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Handelsbenzol durch alkoholisches Kali von Benj. Nickels (*Chem. News* 43, 250). Der Verfasser theilt weitere Einzelheiten über die Möglichkeit mit, aus Benzolmustern, deren Siedepunkt durch Schwefelkohlenstoff erniedrigt ist, letzteren als Xanthogenat zu entfernen, um den wahren Siedepunkt zu finden. Myllus.

Zur Bestimmung des Kalis und Natrons in der Potasche rathet Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 225) den Umstand zu benutzen, dass sich 1 Theil Natriumpikrat in 80, 1 Theil Kaliumpikrat aber in 2500 Theilen Alkohol von 98 pCt. löst. Myllus.

Die quantitative Bestimmung der Magnesia und Trennung derselben von Kalk, Eisenoxyd und den Alkalien sucht Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 224) durch Benutzung der Thatsache zu ermöglichen, dass sich oxalsaure Magnesia bei Glyceringehalt der Flüssigkeit und Oxalsäureüberschuss in der Kälte klar löst, beim Kochen aber ausscheidet. Ueber den Grad der Genauigkeit ist nichts angegeben. Myllus.

Ueber das Volumgewicht von Schwefelkohlenstoff-Schwefellösungen giebt Macagno (*Chem. News* 43, 192) eine Tabelle, mit Hilfe welcher man quantitative Bestimmungen des Schwefels in Schwefelerde ausführen kann. Myllus.

Ueber einige Farbreactionen des Codeïns, Morphins und Atropins von Diosc. Vitali (*L'Orosi* 1881, 152—154). Die Probe auf Morphin von Tattersall (*diese Berichte* XIII, 582) mittels arsensauren Natrons in schwefelsaurer Lösung wird in folgender Weise modificirt. Löst man Morphin in concentrirter Schwefelsäure, rührt arsensaures Natron ein und erwärmt, so geht die Farbe durch blauviolet in hellgrün über. Letztere Farbe soll sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in rosenroth und endlich blau, durch Ammoniak im Ueberschuss in Grün verwandeln. — Wird Morphin in Schwefel-

säure gelöst, ein wenig Natriumsulfidlösung zugefügt und erwärmt, so soll die Farbe durch Fleischroth und Violet in dunkelgrün wechseln. — In Schwefelsäure gelöst, zuerst mit Schwefelnatriumlösung, dann mit Lösung von Kaliumchlorat in Schwefelsäure (1 : 50) gemischt liefert Morphin grüne dann violettblaue Färbung, welche bei Zusatz eines Ueberschusses von Kaliumchlorat in gelb übergeht. — Codein verhält sich in jeder Hinsicht ähnlich. Bei der zuerst angegebenen Prüfung aber giebt es bevor beim Erwärmen grün, als Endfarbe auftritt, rothviolet. — Wenn Atropin mit der Lösung von Kaliumchlorat in Schwefelsäure betropft wird, so entstehen beim Bewegen der Schale wenig intensive blaugrüne Streifen, welche sich im Ueberschuss der Flüssigkeit mit hellgrüner Farbe lösen. Mylius.

Ueber die Entdeckung von Baumwollsamenöl in Olivenöl von J. Macagno (*Gazz. chim.* 1881, 223—224). Bezüglich der durch Nickels angerathenen spektroskopischen Untersuchung des Olivenöls bestätigt Macagno die Berechtigung der vom Referenten geäusserten Bedenken (*diese Berichte* XIII, 1889) und erklärt die Methode für unbrauchbar. Mylius.

Ueber die Anwendung des Spektroskopes zur Untersuchung des Rothweins auf fremde Farbstoffe von J. Macagno (*Gazz. chim.* 1881, 217—223). Der Verfasser dehnt seine Mittheilungen auf die Auffindung von Orseille, Phytolacca decandra, Cochenille, Malve, Heidelbeeren und Indigo aus. Diese Farbstoffe schüttelt er jedoch nicht aus, sondern fällt sie durch Ammoniakalaun (bei Phytolacca und Cochenille gewöhnlichen Alaun) und kohlensaures Natron und untersucht das gefärbte Filtrat. Den Indigo soll man mit Eiweiss ausfällen und aus dem Niederschlag durch Alkohol ausziehen. Hinsichtlich der Heidelbeeren theilt er die Ansicht von Andrée (*diese Berichte* XIII, 582) und Gänge (*diese Berichte* XIII, 2005), dass ihr Farbstoff im Wein kaum aufzufinden ist, weil seine bekannten Eigenschaften mit denen des Weinfarbstoffs übereinstimmen. Mylius.

Die Wirkung verdünnter Säuren und Thierkohle auf das Drehungsvermögen von Stärkesyrup und Bemerkung über die Bestimmung von Gemengen aus Rohrzucker und Stärkezucker von H. W. Wiley (*Amer. chem. soc.* 1880, 395—402). **Das Drehungsvermögen von Stärkesyrup und Stärkezucker. Eine Methode der Bestimmung der reducirenden Substanz durch das Polariskop** (*Amer. chem. soc.* 1880, 387—395). Es wird nachgewiesen, dass sowohl Behandlung mit Thierkohle als Kochen mit verdünnten Säuren die Wirkung der käuflichen Stärkezuckerpräparate auf polarisirtes Licht vermindert. Demnach kann die Methode der Bestimmung von Stärkezucker im Gemisch mit Rohrzucker durch Vergleichung der Ablenkungen vor und nach der Inversion keine zuverlässigen Resultate

geben. Verursacht wird dies dadurch, dass die zwischen der Stärke und dem Zucker stehenden Substanzen eine stärkere Wirkung auf polarisirtes Licht besitzen als die Glucose. Die optische Wirkung einer Stärkezuckerlösung ist daher auch nicht proportional dem Gehalt an Stärkezucker und dem specifischen Gewicht der Lösung, sondern ist grösser, als bei einer Lösung von Glukose von gleichem specifischen Gewicht und variirt mit dem Gehalt an wirklichem Zucker, giebt aber, gleiches specifisches Gewicht der Lösungen (1.41) vorausgesetzt, ein Mittel um den Zuckergehalt annähernd zu bestimmen. Versuche hatten nämlich ergeben, dass eine Handelswaare von 58 pCt. reducirender Substanz eine specifische Drehung von 91,5 besass und dass jedes pCt. mehr oder weniger reducirender Substanz einer Abnahme oder Zunahme der specifischen Drehung um 0.75 entsprach. Der mit Hilfe dieser Zahlen aus der specifischen Drehung der einzelnen Muster berechnete Gehalt derselben an reducirender Substanz stimmte mit der Probe nach Fehling zumeist bis auf 1 pCt., variirte jedoch in einzelnen Fällen bis 6 pCt. Mylius.

Ueber die Bauwollensamen, das Oel und die Pressrückstände derselben von C. Widemann (*Mon. scient.* 1881, 453—465). Es ist die Zusammensetzung verschiedener Sorten Baumwollensamen mitgetheilt, der Gehalt ihrer Asche an gewissen Bestandtheilen, ihre Ergibigkeit an Oel und der Rückhalt des letzteren in den Pressrückständen. Das rohe Oel selbst hat zwischen 30—0° das Volumgewicht 0.9206—0.9406 (bei 14° 0.9313). Das gereinigte bei 16° 0.92647. Es wird durch Schwefelsäure violet gefärbt, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat roth. Bei +2 bis 3° wird es fest. Seine durch Natronlauge von 1.21 bewirkte Lösung nimmt nach längerer Zeit an der Oberfläche blauviolete Färbung an. Mylius.

Ueber die Bestimmung von Fett in Milch von S. P. Sharples (*Chem. News* **43**, 228). 5 g Milch empfiehlt der Verfasser in einer flachen Platinschale zu verdunsten, bei 105° zu trocknen, den gewogenen Rückstand durch mehrmaliges Anfüllen der Schale mit Petroleumäther und Stehenlassen damit von Fett zu befreien, den Rückstand abermals zu wägen und endlich zu veraschen. Mylius.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser von West-Knights (*Analyst. Vol.* 1881, 56). Die Methode gründet sich auf die bekannte Brucin-Reaktion. Da jedoch Schwefelsäure, welche man sonst anzuwenden pflegt, die erhaltene Färbung bald zum Verschwinden bringt, so benutzt Verfasser statt dessen eine kalt gesättigte Oxalsäurelösung. Die Bestimmung geschieht auf colorimetrischem Wege. Die vielen Einzelheiten, welche die Bestimmung nöthig macht, lassen sich in einem Referate nicht wiedergeben.

Proskauer.

Ueber die Bestimmung der Nitrate im Flusswasser berichtet Perkins (*Analyst. Vol.* 1881, 58). Das Wasser (100 ccm) wird in einer Platinschale über Nacht mit einer Magnesiumspirale bei Gegenwart von geringen Mengen geschmolzenen Kochsalzes zusammen gebracht, bis sich die Spirale gelöst hat. Der durch den Contakt zwischen Platin und Magnesium erzeugte elektrische Strom reducirt die Nitrate zu Ammoniak, welches nach der Destillation im Destillate durch Nessler's Reagenz auf die gewöhnliche Weise bestimmt wird.

Proskauer.

Ueber den Gehalt der Weine an Schwefelsäure theilt E. List (*Repert. f. analyt. Chemie* 1881, No. 7, 103 und No. 9, 134) seine Erfahrungen mit. Verfasser hat viele nachweislich echte Weine auf ihren Schwefelsäuregehalt untersucht, und denselben höher gefunden, als er bisher von einigen Chemikern für echte Weine angenommen wurde.

Rothweine	1875er Schalksberg	0.05837 g	Schwefelsäure (SO_3)
-	1878er Leisten	0.05494 g	-
-	1878er Schalksberg	0.05878 g	-
Weissweine	1878er Stein, Traminer	0.04946 g	Schwefelsäure (SO_3)
-	1878er - , Riesling	0.03754 g	- -
-	1878er Leisten, -	0.08986 g	- -
-	1878er - , -	0.04950 g	- -
-	1878er - , -	0.07761 g	- -
	1878er Schalksberg, Riesling	0.03989 g	Schwefelsäure (SO_3)
	1878er Lämmerberg, -	0,04883 g	- -
	1876er Stein, -	0.06112 g	- -
	1876er Leisten, -	0.04282 g	- -
	1876er - -	0.05259 g	- -
	1875er Stein, -	0.07819 g	- -
	1875er Leisten, -	0.06222 g	- -
	1875er - -	0.07157 g	- -
	1875er Lämmerberg, -	0.07734 g	- -
	1874er Stein, -	0,06302 g	- -
	1874er Schalksberg, -	0.08659 g	- -

Die untersuchten Rothweine waren nicht geschwefelt. Bei südlichen Weinen wurden die folgenden Schwefelsäuremengen (SO_3) gefunden:

No. 1.	Madeira	0.0836 g	SO_3,
No. 2.	Xeres	0.0958 g	-
No. 3.	Madeira	0.1024 g	-
No. 4.	Madeira	0.1192 g	-

Die hohen Zahlen für diese Weine rühren nach einem vom deutschen Consul in Cette an den Verfasser gerichteten Schreiben von der Behandlung des Weines und der Bodenbeschaffenheit her.

Die Bestimmung geschah stets direkt in dem mit Salzsäure angesäuerten und mit kochendem Wasser stark verdünnten Weinextrakte.

Proskauer.

Methode zur Bestimmung von Chlor-Cyan-Ferrocyan- und Rhodanwasserstoffsäure nebeneinander von W. Borchers (*Repert. d. analyt. Chemie* 1881 130). 10—20 *g* des Salzgemenges werden zu einem Liter gelöst und in einer Probe davon die Gesammtmenge der drei Säuren durch Silberlösung bestimmt. Darauf werden aus einer zweiten Portion durch die eben festgestellte, zur Fällung gerade ausreichende Menge Silberlösung die Säuren niedergeschlagen und der noch feuchte Niederschlag mit Salpetersäure von 1,37—1,40 specifischem Gewicht gekocht. Das ungelöst gebliebene enthält alles Chlor als Chlorsilber, die davon durch Filtration zu trennende Flüssigkeit eine dem Rhodan äquivalente Menge Schwefelsäure und eine dem Cyan äquivalente Menge Silbernitrat. In derselben wird zuerst die Schwefelsäure durch Fällen mit Bariumnitrat ermittelt, und im Filtrat davon das in Lösung befindliche Silber, welches dem Rhodan und Cyan entspricht, festgestellt (nach Volhard). Aus der Differenz der erlangten Daten ergiebt sich das Cyan. Bei Anwesenheit von Ferrocyan wird dieses zuerst durch eine chlorfreie Eisenoxydlösung entfernt und das Filtrat wie oben behandelt. Proskauer.

Ueber rosanilinsulfosaures Natron als Weinfärbemittel theilt R. Kayser (*Repert. d. anal. Chemie* No. 9, 131) einige Beobachtungen mit, woraus hervorgeht, dass sich dasselbe durch sein Verhalten zu Mineralsäuren und zu Ammoniak von Fuchsinlösungen unterscheidet. Ferner färbt sich Wolle in mit Weinsäure oder Essigsäure übersättigter Lösung roth, welche Farbe in mässig concentrirter Salzsäure, nicht wie bei mit Fuchsin gefärbter Wolle in Gelb übergeht. Sonst zeigen die Rosanilinsäurelösungen fast das gleiche Verhalten, wie Fuchsin. Nach dem Verfasser kann diese Säure im Weine nur übersehen werden, wenn man, wie es vielfach geschieht, ausschliesslich mit Amylalkohol in ammoniakalischer Lösung ausschüttelt. Proskauer.

Ueber Löthrohruntersuchungen mineralischer Substanzen von E. J. Chapmann (*Berg- und Hüttenm. Zeit.* 1881, No. 23 und 24). Der Verfasser giebt eine Anleitung zur LöthrohrAnalyse der Mineralien, um systematisch zuerst die elektronegativen, dann die elektropositiven Bestandtheile aufzusuchen. Mylius.

Ein Schwefelwasserstoffapparat lässt sich nach P. Hart (*Chem. News* 43, 191) aus zwei zollweiten Probirröhren herstellen, deren eine engere mit Gasleitungsrohr verbundene am Boden mit einem Loch versehen, in die andere geschoben und mit Gummischlauch an dieselbe passend befestigt wird, so dass sie schiebbar bleibt. Die äussere Röhre wird mit Säure, die innere mit Schwefeleisen beschickt. Mylius.

290. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Hubert Grouven in Leipzig, Verfahren und Apparate zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruchmoore oder Grünlandmoore. (D. P. 13718 vom 1. Juli 1880. Zusatz zum D. P. 2709 vom 13. März 1878, vergl. diese Berichte XI, Seite 2034.) Der in dem Patente No. 2709 beschriebene „Cinirofen" hat eine neue Form erhalten. Die 7 m langen Retorten sind horizontal angeordnet. Dieselben werden mit dem Moor in 80 mm hoher Schicht angefüllt. Den zur Veraschung nöthigen Wasserdampf liefert die Moormasse selbst. Der Wasserdampf aus einer frisch gefüllten Retorte muss sämmtliche anderen Retorten durchstreichen, ehe er den Ofen verlässt. In der vierten bis achten Retorte findet die Wasserzersetzung, beziehungsweise Oxydation des Torfes statt. Die zuletzt von dem Wasserdampf durchströmte Retorte hat immer die älteste Füllung. Durch Schliessung geeigneter Drosselklappen kann eine jede Retorte aus dem Zusammenhang mit den übrigen und dem gemeinsamen Sammelkasten ausgeschlossen werden. In der Hinterwand jeder Retorte befindet sich ein 20 mm weites Loch, durch welches eine genau eingepasste Eisenstange sich bewegt, so dass man die glühende Moormasse umrühren kann, ohne dass Luft eintritt. Die Temperatur in den Retorten wird mittelst der im Pat. No. 2709 beschriebenen Pyrometerkörner (Antimonkupferlegirungen) controlirt. Nachdem die Gase den Ammoniumofen passirt und im weiteren Verlaufe der Fabrikation ihren Ammoniakgehalt entlassen haben, gelangen sie wieder im Cinirofen zur Verbrennung. Ihre Menge ist so gross, dass nur ein geringer Zuschuss von Coks erforderlich ist. Der aus dem Cinirofen kommende Strom der glühenden Dämpfe und Gase ergiesst sich zunächst in den im unteren Ofentheil befindlichen, überall geschlossenen Gassammelkasten des „Ammoniumofens", um von dort sich durch neun Stöpselöffnungen in neun vertical hängende Retorten zu vertheilen. Die Füllung der Retorten, die „Contactmasse" (dieselbe besteht aus Moor, Wiesenkreide und Töpferthon und ist in die Form von Drainröhren gebracht, vgl. P. No. 2709), ruht auf eisernen Rosten, die leicht entfernt werden können. Wird der konische Metallstopfen bei der Verbindung einer Retorte mit dem Gassammelkasten fest eingedrückt und ebenso der konische Metallstopfen in dem Auslassrohre, so ist die Retorte von den übrigen isolirt, und die Contactmasse kann durch Zutritt von Luft und Wasserdampf regenerirt oder ganz entfernt werden. Der Ofen ist auf fünf Säulen von 2 m Höhe montirt, so dass die unteren Oeffnungen leicht beherrscht werden können. Statt mit Contactmasse können die Retorten auch mit anderen

feuerfesten Mineralien, Kalk, Thonstein, Bimstein, Asbest u. s. w. gefüllt sein. Zur Herstellung der besser wirkenden Contactmasse sollen die Materialien, Kreide, Cement, Thon und Moor in feuchtem Zustande verwendet werden.

Bindschedler & Busch in Basel. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Halogene auf die Azoderivate des Resorcins. (*D. P. 14622 vom 30. December 1880.*) Die Azoderivate des Resorcins werden durch direktes Azotiren des Resorcins durch mit salpetriger Säure gesättigte Schwefelsäure hergestellt oder durch Einwirkung von Nitrosoverbindungen der Phenole auf Resorcin erhalten. Bei letzterem Verfahren löst man 10 kg Resorcin in 90 L Alkohol, versetzt mit so viel Natronlauge, als zur Bildung von Mononatriumresorcin nöthig ist, und fügt 10 kg Amylnitrit hinzu. Die sich abscheidende Nitrosonatriumverbindung wird trocken mit dem halben Gewichte Resorcin gemischt, in 10 Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure eingetragen und auf 100° erwärmt; die Reactionsmasse wird mit Wasser ausgefällt. Das Nitrosoresorcin kann durch Nitrosophenol ersetzt werden. Aus den Azoderivaten werden in alkalischer Lösung Brom (u. s. w.)-Derivate dargestellt. Beim Ansäuern wird die Farbsubstanz ausgeschieden und dann in die Kali- oder Natronsalze übergeführt. Das Bromeinwirkungsproduct bildet einen blauvioletten bis blauen Farbstoff mit prachtvoller Fluorescenz.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./R. Verfahren zur Umwandlung der Naphtole in ihre entsprechenden primären, secundären und tertiären Monamine. (*D. P. 14612 vom 22. Februar.*) Durch directe Einwirkung von Ammoniak oder substituirten Ammoniaken auf das Alpha- und Betanaphtol entstehen Alpha- und Betanaphtylamin oder deren Substitutionsproducte. — Von praktischen Bedeutung ist das Verfahren für die Darstellung der Betaverbindungen, welche sich bisher nach keiner gewerblich ausführbaren Methode herstellen liessen. Aus diesem Grunde sind auch die Azofarbstoffe des Betanaphtylamins und deren Derivate bis jetzt unbekannt geblieben.

Zur Darstellung von Betanaphtylamin aus Betanaphtol dienen drei mit einander gasdicht verbundene eiserne Autoclaven. In dem ersten Kessel befindet sich die berechnete Menge starker Ammonflüssigkeit. Das aus derselben durch Erhitzen ausgetriebene Ammoniak wird in dem zweiten Druckgefäss durch Aetzkalk getrocknet und tritt zu dem im dritten Autoclaven befindlichen auf 150 bis 160° erhitzten Betanaphtol. Die Umwandlung erfolgt langsam und giebt sich durch die allmälige Abnahme des Druckes zu erkennen. Nach 60 bis 70stündigem Erhitzen ist etwa die Hälfte des Naphtols umgewandelt; man unterbricht hier

zweckmässig die Operation, entfernt das unangegriffene Naphtol durch Behandlung mit Natronlauge und entzieht dem ungelösten Rückstand das Betanaphtylamin durch verdünnte Salzsäure. Ungelöst bleibt Betadinaphtylamin, dessen Menge mit erhöhter Temperatur und längerem Operationsgang zunimmt.

Einfacher ist folgendes Verfahren: 10 k Betanaphtol, 4 k kaustisches Natron, 4 k Chlorammonium werden sorgfältig gemischt und in einem eisernen Autoclaven während 60 bis 70 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Die fernere Aufarbeitung ist wie vorstehend angegeben. Methylamin, Anilin und andere substituirte Ammoniake wirken wie Ammoniak.

Dr. Wilh. Majert in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes. (D. P. 14581 vom 3. August 1880.) Lässt man auf Nitrosodimethylanilin in salzsaurer Lösung Sulfocarbonsäure einwirken, so tritt folgende Reaction ein:

$$3C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + CS_3H_2 = 3C_6H_4NSN(CH_3)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Behandelt man die Lösung des entstandenen Productes mit einem Oxydationsmittel, nachdem erstere zuvor mit Chlorzink und Kochsalz versetzt ist, so scheidet sich ein blauer Farbstoff in Flocken ab, während ein rother, schwefelhaltiger Farbstoff in Lösung bleibt. Behandelt man die Lösung des letzteren mit einem Reductionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, bis zur Entfärbung, so scheidet sich nach erneutem Zufügen eines Oxydationsmittels wieder blauer Farbstoff ab.

Zu einer Lösung von 15 Theilen Nitrosodimethylanilin in 40 Theilen Salzsäure und 300 Theilen Wasser, setzt man irgend ein sulfokohlensaures Salz so lange hinzu, bis die Flüssigkeit, welche sich vorübergehend rosa färbt, wieder farblos geworden ist. Die farblose Flüssigkeit versetzt man darauf mit 15 Theilen Chlorzink und 100 Theilen Kochsalz und fügt irgend ein leicht Sauerstoff abgebendes Oxydationsmittel hinzu. Die vom blauen Farbstoff getrennte rothe Flüssigkeit wird bis zur Entfärbung mit Zink behandelt und darauf wie vorher oxydirt.

Wilhelm Michaelis in Berlin. Verfahren zur Prüfung der Cemente und Cementmörtel auf ihre Zuverlässigkeit, Erhärtungsfähigkeit und Bindekraft. (D. P. 13808 vom 5. October 1880 ab.) Die in üblicher Weise angefertigten Cementproben werden unmittelbar nach ihrer Herstellung in dampfdichten Apparaten bis 24 Stunden lang unter Hochdruck, vorzugsweise bei 140° bis 180°, behandelt. Es ist dann die hydraulische Erhärtung in kürzester Frist vollständig eingetreten, so dass die Festigkeitsprüfung unmittelbar nach dem Erkalten den aus dem Dampfapparate entnommenen und unter Wasser versenkten Proben stattfinden kann. Auch eine etwa vorhandene Neigung der Cemente zum Treiben ist leicht erkennbar.

E. Teichmüller in Tiefurt bei Weimar. Herstellung eines Siccativs für Lacke, sowie schnell trocknender Lacke. (D. P. 14625 vom 11. Januar 1881.) Collodium wird mit Borsäure versetzt. Für einen Ueberzugslack z. B. wird angegeben: 100 Aetheralkohol, 3 Pyroxylin, 0.2 Borsäure, 5 Harze.

Th. Richters in Breslau und L. Hagen in Magdeburg. Reinigung von ammoniakhaltigen Abfallflüssigkeiten unter Gewinnung des Ammoniaks und der Düngstoffe. (D. P. 14210 vom 31. October 1880.) Die Abwässer, Fäcalien u. s. w. kommen mit Kalk in geschlossene Behälter, in welche durch ein durchlöchertes Rohr Luft gepresst wird. Die mit Ammoniak imprägnirte Luft wird durch einen Gay-Lüssac-Coksturm geleitet, in welchem Schwefelsäure herabrieselt. Die unlöslichen Stoffe lässt man in Klärbassins sich absetzen und presst sie in Filterpressen aus.

Laurent Naudin und Joseph Schneider in Paris. Verfahren zur Befreiung des Alkohols von üblen Geschmack und Geruch. (D. P. 13944 vom 9. November 1880.) Um die Beimischungen, welche dem Alkohol üblen Geschmack und Geruch geben, zu beseitigen, wird derselbe durch Wasserstoff desinficirt, welcher aus Zink oder Eisen und Säure, oder aus Kalium oder Natrium oder deren Amalgamen oder durch Contact von Zink und Kupfer, Eisen und Kupfer, Zink und Blei, Eisen und Blei, Zink und Quecksilber entwickelt werden soll.

Wilh. Thörner und G. O. Kramer in Osnabrück. Anstrichmasse zum Schutz von Dachziegeln u. s. w. gegen die Einwirkung von Wasser. (D. P. 14372 vom vom 21. August 1880.) Theer wird mit Sägespänen bis zur Syrupsconsistenz eingekocht.

Emil van Haecht und Joseph Schreier in Drohobycz, Galizien. Verfahren zur Gewinnung von Paraffin aus Rohparaffin ohne Anwendung von Pressen. (D. P. 14507 vom 5. December 1880.) Die im Rohparaffin enthaltenen flüssigen Oele werden nicht wie sonst durch Pressen getrennt, sondern vermittelst überhitzten Dampfes abdestillirt. Es geschieht dies in einer Destillirblase, die mit einem Ablasshahn versehen ist. Sobald wahrgenommen wird, dass nur noch feste Substanzen zur Destillation gelangen, wird dieselbe unterbrochen.

A. J. T. Wild in Nunhead, Surrey. Herstellung von Copien von Zeichnungen. (Engl. P. 5018 vom 2. December 1880.) Das Papier wird mittelst Kaliumbromat und verdünnter Schwefelsäure empfindlich gemacht. Die Zeichnung wird fixirt, indem sie in einen Verdampfkasten kommt, welcher Anilinöl enthält und darauf mittelst eines Schwammes mit verdünnter Alkalilösung behandelt wird.

Berichtigungen.

Jahrgang XIV, No. 10, S. 1269, Z. 17 v. o. lies: „180.0 g Cinchoninsulfat wurden mit 20.0 g reinem krystallisirten Cinchotinsulfat zusammengerieben und in der gerade genügenden Menge siedenden Wassers gelöst u. s. w." statt „180.0 g Cinchoninsulfat wurden in der gerade genügenden Menge Wassers gelöst u. s. w.".

- - No. 11, S. 1826 lies: „K. Buchka: Ueber Gallein und Coerulein" statt „K. Buschka u. s. w.".

Nächste Sitzung: Montag, 11. Juli 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

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